

MARCELO VIANNA NOGUEIRA

Obtenção de filmes fotocatalíticos à base de TiO_2
modificados com Nb, Ta, W e Pt.

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

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

N778o Nogueira, Marcelo Vianna
Obtenção de filmes fotocatalíticos à base de TiO_2
modificados com Nb, Ta, W e Pt / Marcelo Vianna Nogueira. –
Araraquara : [s.n.], 2018
142 f. : il.

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

Orientador: Leinig Antonio Perazolli

1. Fotocatálise. 2. Dióxido de titânio. 3. Semicondutores
dopados. 4. Metais de transição. 5. Metanol. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Obtenção de filmes fotocatalíticos à base de TiO_2 modificados com Nb, Ta, W e Pt"

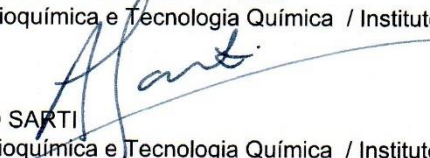
AUTOR: MARCELO VIANNA NOGUEIRA

ORIENTADOR: LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

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


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


Prof. Dr. ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. ARNALDO SARTI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. EDUARDO BESSA AZEVEDO
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos


Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE ARMOA
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza / Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal - FATEC - Jaboticabal

Araraquara, 22 de outubro de 2018

1. Dados pessoais

Nome: Marcelo Vianna Nogueira

Filiação: Alcides Nogueira Júnior e Maria do Carmo Banhado Vianna

Nascimento: 16/12/1981 - Araraquara/SP - Brasil

Endereço eletrônico:

E-mail para contato: tcep1@hotmail.com

2. Formação acadêmica/titulação

2005 – 2011

Graduação Bacharelado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Catalisador de TiO_2 , modificado com Sn, Nb e Ag para a fotossíntese de Metanol a partir de CO_2 e H_2O .

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

2012 – 2014

Mestrado em Química (Conceito CAPES 7).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Fotocatalisadores à base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

2014 – 2018

Doutorado em Química (conceito CAPES 7).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Obtenção de filmes fotocatalíticos à base de TiO_2 modificados com Nb, Ta e W e metais nobres.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

3. Trabalhos publicados em periódicos indexados:

SILVA, V. T.; SILVA JUNIOR, E.; NOGUEIRA, M. V.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L. A. Photocatalytic Activity of Cu Doped TiO₂ Films Deposited by Electrophoresis. **Scientific Reviews & Chemical Communications**, v. 7, p. 1-9, 2017.

TESTONI, G. O.; AMORES, R. A. C.; LUSTOSA, G. M. M. M.; COSTA, J. P. C.; NOGUEIRA, M. V.; RUIZ, M.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L. A. Increased photocatalytic activity induced by TiO₂/Pt/SnO₂ heterostructured films. **Solid State Science**, v. 76, p. 65-73, 2018.

NOGUEIRA, M. V.; LUSTOSA, G. M. M. M.; KOBAYAKAWA, Y.; KOGLER, W.; RUIZ, M.; MONTEIRO FILHO, E. S.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L. A. Nb-Doped TiO₂ Photocatalysts Used to Reduction of CO₂ to Methanol. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/7326240>.

4. Resumos publicados em anais de congressos no período do doutorado:

PITOMBEIRA, G. M. K.; VIANNA, M.; TEODORO, V.; PERAZOLLI, L. A.; MONTEIRO FILHO, E. S.; "EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO APLICADA AO PROCESSO DE REFINO DE ETANOL COMBUSTÍVEL", p. 1962-1967. In: Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [=Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.4]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2017. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2017-345

5. Participação em eventos científicos no período do doutorado:

XIII Encontro SBPMat, realizado em João Pessoa – PB de 28/09 à 02/10/2014. Em que foram apresentados os trabalhos:

Na forma oral: “Methanol production from CO₂ using Nb-doped TiO₂ photocatalyst”. Com autores: Marcelo Vianna Nogueira, Glaucio Oliveira Testoni, Guilherme Francisco Pegler, Maria Aparecida Zaghete, Leinig Antonio Perazolli (Apresentador) e José Arana Varela.

Na forma de pôster: “Niobium modification on TiO₂ to photo activity performance”. Com autores: Leinig Antonio Perazolli (Apresentador), Marcelo Vianna Nogueira, Maria Aparecida Zaghete, Glaucio Oliveira Testoni, e José Arana Varela.

VIII EPOA - Meeting on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes and **II CIPOA** – Iberoamerican Congress of Advanced Oxidation Technologies realizado na Escola de Engenharia UFMG em Belo Horizonte – MG de 03/11 à 06/11/2015. Em que foram apresentados os trabalhos:

Na forma de pôster: “W-doped TiO₂ photocatalyst”. Com autores: Marcelo Vianna Nogueira (Apresentador), Vinicius T. da Silva, Carla Y. Kisen, Maria Aparecida Zaghete, José Arana Varela, Elson Longo e Leinig Antonio Perazolli.

Na forma de pôster: “TiO₂ photocatalysts modified with Cu”. Com autores: Vinicius T. da Silva (Apresentador), Marcelo Vianna Nogueira, Carla Y. Kisen, Maria Aparecida Zaghete, Elson Longo, José Arana Varela e Leinig Antonio Perazolli.

Na forma oral e pôster: “Photocatalytic activity of TiO₂ modified with Ag”. Com autores: Carla Y. Kisen (Apresentador), Vinicius T. da Silva, Marcelo Vianna Nogueira, Maria Aparecida Zaghete, José Arana Varela e Leinig Antonio Perazolli.

60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, realizado em Águas de Lindóia – SP de 15/05 à 18/05/2016. Em que foi apresentado o trabalho:

Na forma de pôster: “Caracterização de filmes de TiO_2 obtidos por Tape casting”. Com autores: Vinicius Teodoro Silva (Apresentador), Juliana Gabriele Meyer, Ederson Carlos Aguiar, Marcelo Vianna Nogueira, Maria Aparecida Zaghete, Elson Longo e Leinig Antonio Perazolli.

XV Encontro SBPMat, realizado em Campinas – SP de 25/09 à 29/09/2016. Em que foi apresentado o trabalho:

Na forma de pôster: “W-doped TiO_2 photocatalyst”. Com autores: Marcelo Vianna Nogueira (Apresentador), Vinicius Teodoro Silva, Maria Aparecida Zaghete, Elias Monteiro Souza, José Arana Varela e Leinig Antonio Perazolli.

XII COBEQ IC 2017, Congresso de Engenharia Química e Iniciação Científica realizado em São Carlos – SP de 16/07 à 19/07/2017. Em que foi apresentado o trabalho:

Na forma de pôster: “Extração líquido-líquido aplicada ao processo de refino de etanol combustível”. Com autores: Elias de Souza Monteiro Filho (Apresentador), Gabriel Manso Kozlowski Pitombeira, Leinig Antônio Perazolli, Vinicius Teodoro Silva, Marcelo Vianna Nogueira.

XVI Encontro SBPMat, realizado em Gramado – RS de 10/09 à 14/09/2017. Em que foi apresentado o trabalho:

Na forma de pôster: “ TiO_2 based Photocatalysts doped with W, Nb and Ta applied in discoloration on rhodamine B dye”. Com autores: Marcelo Vianna Nogueira (Apresentador), Maria Aparecida Zaghete, Elson Longo e Leinig Antonio Perazolli.

Na forma de pôster: “Copper doping TiO_2 influence on photocatalytic properties”. Com autores: Leinig Antonio Perazolli (Apresentador), Marcelo Vianna Nogueira Maria Aparecida Zaghete e Elson Longo.

6. Outros:

Co-orientação do aluno de intercambio IAESTE, Willi Kogler (Universität Erlangen-Nürnberg – Deutschland) no período de setembro a novembro de 2014 em seu trabalho “Measurement and analysis of the degradation potential of photocatalytic films and powders by using methylene blue and rhodamine B”.

Co-orientação da aluna de intercambio IAESTE, Juliana Gabriele Maier (Universität Bayreuth – Deutschland) no período de setembro a novembro de 2015 em seu trabalho “TiO₂ films obtained by tape casting”.

Co-orientação do aluno de iniciação científica bolsista pibic, Raphael Belletti Faglioni (IQ – UNESP Araraquara) no período de março a setembro de 2017 em seu trabalho “Obtenção de filmes espessos de TiO₂ modificados com Cu”.

Co-orientação da aluna de iniciação científica bolsista pibic, Giovana Cristina da Silva (IQ – UNESP Araraquara) no período de setembro de 2017 a maio de 2018 em seu trabalho “Obtenção de filmes fotocatalíticos à base de TiO₂ modificados com Nb, Ta e W e metais nobres”.

A Deus e meus pais Alcides e Maria do Carmo, que pelo esforço conjunto tornaram possível a realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos que contribuíram para que este sonho se tornasse realidade.

Em especial aos meus pais Alcides e Maria do Carmo que sempre me apoiaram e confiaram não medindo esforços para realização do mesmo.

Ao professor Leinig que sempre agiu como um pai pra mim sempre estando de prontidão para meu auxílio em tudo que precisei nesta jornada.

Ao Instituto de Química e ao meu grupo LIEC que deram o suporte físico para realização deste trabalho.

Às agências de fomento CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Aos bons amigos de grupo pela ajuda e companheirismo todos estes anos em especial Glauco, Rafael, João Paulo, Vinicius, Carla, Ederson, Natalia, Raphael, Giovana, Daniela, Guilhermina, Eurípedes e Fernando.

Aos professores Maria Aparecida Zaghete, Elias Monteiro, Ossamu Hojo, Máximo Liu, Valmor Mastelaro, Mário Cilense, Danilo Flumignan e Márcio Daldin que contribuíram disponibilizando seus equipamentos, laboratórios e seus preciosos tempos em meu auxílio.

Aos meus grandes amigos da faculdade (galera da república Xurupitas e agregados): Acelino, Ricardo Alexandrino, João Paulo, João Victor Schiavon, André, João Victor Brandt, Leonardo, Fabiana, Victor Pavani, Marco Antonio, Júlia, Alan, Maurilio, Leopoldo, Thiago Souza, Juliana, Pedro, William, Richard, Felipe, Roberth, Bruno, Tatiana, Fabio, Thiago Mariano, Thiago, Antonio, Wellington, Tiago Varão e Renato Miani entre muitos outros.

Aos profissionais e técnicos da Unesp, em especial ao Maicon (Oficina) pelos serviços prestados com tanto carinho e dedicação.

RESUMO

Este trabalho permitiu avaliar as propriedades fotocatalíticas de oxidação e redução de pós fotocatalisadores fixados na forma de filmes espessos e porosos de TiO_2 em multicamadas modificados estruturalmente com nióbio, tântalo e tungstênio obtidos pelo do método Pechini e pela modificação superficial pela deposição de Pt metálica via sputtering. A modificação estrutural do TiO_2 com estes metais visou substituir o Ti^{4+} por Nb^{5+} , Ta^{5+} e W^{6+} o que promoveu além do aumento no tempo de recombinação do par elétron/lacuna e a geração de níveis doadores de elétrons na estrutura cristalina e pela modificação superficial dos filmes com Pt metálica depositados por sputtering que atuou na condução dos elétrons fotogerados. Os pós e filmes foram caracterizados utilizando-se as técnicas DRX, Rietveld, área de superfície S_{BET} , Fotoluminescência, UV-Vis, MEV/EDS e XPS para verificação das fases presentes nos filmes além, de sua morfologia, características e interações superficiais. Foram realizados três ensaios fotoquímicos em meio aquoso no qual dois foram de oxidação (descoloração do corante rodamina B e degradação do hormônio 17α -etinilestradiol) e um de redução (formação de metanol a partir da redução do CO_2). Para avaliar a ocorrência da oxidação, amostras de rodamina B e do 17α -etinilestradiol foram coletadas em tempos pré-estabelecidos durante as reações que foram analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis e cromatografia líquida de alta eficiência respectivamente e para o ensaio de redução do CO_2 , amostras foram coletadas durante as 24 h de reação e as mesmas analisadas por cromatografia gasosa, para verificar a formação de metanol. O aumento da fotoatividade se fez notada principalmente no pó fotocatalisador $0,8\text{WTiO}_2500^\circ\text{C}$ que alcançou atividade similar ao P25° no ensaio de descoloração do corante rodamina B. A melhor contribuição no aumento da atividade catalítica dos filmes gerada pela modificação superficial por Pt● foi constatada no filme fotocatalisador ($\text{Ti} / \text{SnO}_2 / \text{Pt} / \text{TiO}_2500^\circ\text{C} / \text{Pt}\bullet$) que produziu 6,2 ppm de metanol em 24 h de reação, concentração esta, maior que a alcançada pelo pó fotocatalisador $\text{TiO}_2500^\circ\text{C}$ (que possui uma área de superfície maior) que alcançou 2,7 ppm.

Palavras-chave: Fotocatálise, dióxido de titânio, sputtering, dopagem, metanol, rodamina B, 17α -etinilestradiol.

ABSTRACT

This present work assessed the oxidative and reductive photocatalytic properties of powders fixed in the form of thick and porous TiO₂ films in multilayers modified with niobium, tantalum and tungsten obtained by the Pechini method and the surface modification by the metallic Pt deposition through sputtering. The structural modification of TiO₂ with these metals aimed at replacing Ti⁴⁺ by Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ and W⁶⁺, which promoted, besides the increase in the electron-hole pair recombination time, the generation of electron donor levels in the crystalline structure and the surface modification of the films with metallic Pt deposited by sputtering that acted in the conduction of photogenerated electrons. The powders and films were characterized using the techniques XRD, Rietveld, S_{BET} surface area, PL, UV-Vis, SEM/EDS and XPS to verify the phases present in the films beyond their morphology, characteristics and surface interactions. Three photochemical assays were performed in aqueous medium in which two oxidations (discoloration of rhodamine B dye and degradation of 17 α -ethynylestradiol hormone) and one reduction (methanol formation from CO₂) were performed. To assess the oxidation occurrence, samples were collected at pre-established times and analyzed by spectrophotometry in the UV-Vis region and by HPLC respectively. For the CO₂ reduction test, samples were withdrawn and analyzed by GC to quantify the formation of methanol. The best result achieved by the surface modification with Pt dots was observed on (Ti / SnO₂ / Pt / TiO₂500°C / Pt●) film that produced 6,2 ppm of methanol in 24 h of reaction, concentration higher than achieved by the photocatalyst powder TiO₂500°C (which has higher specific surface area) that reached 2,7 ppm.

Keywords: Photocatalysis, titanium dioxide, sputtering, doping, methanol, rhodamine B, 17 α -ethynylestradiol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mecanismo e reações de oxidação relativas a fotoativação do semicondutor.....	28
Figura 2 -	Mecanismo proposto para a fotorredução do CO ₂ utilizando TiO ₂ como catalisador.....	29
Figura 3 -	Formas cristalográficas do TiO ₂ : anatase, rutilo e bruquita.....	30
Figura 4 -	Representação espacial dos clusters TiO ₆ nas diferentes formas cristalográficas do TiO ₂	31
Figura 5 -	Representação da excitação de um elétron de um estado doador dentro do “band gap” para a banda de condução em um semicondutor dopado do tipo n.....	32
Figura 6 -	Mecanismo de transferência eletrônica em heteroestruturas constituídas por diferentes semicondutores.....	33
Figura 7 -	Mecanismo de transferência eletrônica pela heteroestrutura TiO ₂ anatase-rutilo.....	34
Figura 8 -	Mecanismo geral e específico de captação de elétrons fotogerados pelo semicondutor TiO ₂ decorado com cobre.....	35
Figura 9 -	Mecanismo de ativação do fotocatalisador heteroestruturado TiO ₂ -ZnO decorado com Pt.....	36
Figura 10 -	Mecanismo de ativação do fotocatalisador heteroestruturado TiO ₂ anatase/TiO ₂ rutilo/SnO ₂ decorado com Pt.....	37
Figura 11 -	Mecanismo de ativação do fotocatalisador ternário heteroestruturado SnO ₂ /Ag/TiO ₂ /Ag•.....	38
Figura 12 -	Molécula de rodamina B.....	39
Figura 13 -	Molécula de 17 α -etinilestradiol (EE2).....	40
Figura 14 -	Reação de polimerização pelo método Pechini.....	41
Figura 15 -	Esquema funcionamento DC magnatron sputtering.....	42
Figura 16 -	Procedimento de preparo dos filmes fotocatalisadores pelo método drop-coating.....	43
Figura 17 -	Processo passo a passo de deposição das multicamadas do filme fotocatalisador.....	47
Figura 18 -	Esquema montagem reator no ensaio de redução do CO ₂ e detalhe da placa com filme fotocatalisador depositado.....	51

Figura 19 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B no pré estudo, utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W calcinados a 500 °C.....	57
Figura 20 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B no pré estudo, utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W calcinados a 750 °C.....	58
Figura 21 -	Micrografias relativas aos fotocatalisadores: a) TiO ₂ 500°C; b) 10,0WTiO ₂ 500°C; c) TiO ₂ 750°C e d) 10,0WTiO ₂ 750°C ampliados 100.000 vezes.....	60
Figura 22 -	Difratogramas relativos aos fotocatalisadores dopados com tungstênio TiO ₂ 500°C; 10,00WTiO ₂ 500°C; TiO ₂ 750°C e 10,00WTiO ₂ 750°C em diferentes temperaturas de calcinação para investigação das fases cristalinas presentes comparados com os padrões TiO ₂ rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO ₂ anatase syn (A) JCPDS 84-1285.....	61
Figura 23 -	Difratogramas de Raios X sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb comparados com os padrões: TiO ₂ rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO ₂ anatase syn (A) JCPDS 84-1285.....	64
Figura 24 -	Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós fotocatalisadores dopados com Nb: a) TiO ₂ 500°C; b) 0,2NbTiO ₂ 500°C; c) 0,4NbTiO ₂ 500°C; d) 0,6NbTiO ₂ 500°C e e) 0,8NbTiO ₂ 500°C.....	65
Figura 25 -	Difratogramas de Raios X sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta comparados com os padrões: TiO ₂ rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO ₂ anatase syn (A) JCPDS 84-1285.....	68
Figura 26 -	Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós fotocatalisadores dopados com Ta: a) TiO ₂ 500°C; b) 0,2TaTiO ₂ 500°C; c) 0,4TaTiO ₂ 500°C; d) 0,6TaTiO ₂ 500°C e e) 0,8TaTiO ₂ 500°C.....	69
Figura 27 -	Difratogramas de Raios X sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com W comparados com os padrões: TiO ₂ rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO ₂ anatase syn (A) JCPDS 84-1285.....	71
Figura 28 -	Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós fotocatalisadores dopados com W: a) TiO ₂ 500°C; b) 0,2WTiO ₂ 500°C; c) 0,4WTiO ₂ 500°C; d) 0,6WTiO ₂ 500°C e e) 0,8TaTiO ₂ 500°C.....	72

Figura 29 -	Micrografias eletrônicas de varredura magnificadas 10.000 vezes dos fotocatalisadores: a) $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; e d) $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$	75
Figura 30 -	Micrografias eletrônicas de varredura magnificadas 200.000 vezes e seus respectivos EDS dos fotocatalisadores: a) $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; e d) $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$	76
Figura 31 -	Gráfico de Tauc extrapolado para obtenção do valor do band gap do fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$	79
Figura 32 -	Gráficos de Tauc extrapolados para obtenção dos valores do band gap dos pós fotocatalisadores dopados com Nb: a) $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,4\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,6\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ e d) $0,8\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$	80
Figura 33 -	Gráficos de Tauc extrapolados para obtenção dos valores do band gap dos pós fotocatalisadores dopados com Ta: a) $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,4\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,6\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$ e d) $0,8\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$	81
Figura 34 -	Gráficos de Tauc extrapolados para obtenção dos valores do band gap dos pós fotocatalisadores dopados com W: a) $0,2\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,4\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,6\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$ e d) $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$	82
Figura 35 -	Espectros XPS do fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ relativos às transições: a) Todas as transições; b) Ti 2p; e c) O 1s.....	83
Figura 36 -	Espectros XPS do fotocatalisador $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ relativos às transições: a) Todas as transições; b) Ti 2p; c) O 1s e d) Nb 3d.....	84
Figura 37 -	Espectros XPS do fotocatalisador $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$ relativos às transições: a) Todas as transições; b) Ti 2p; c) O 1s e d) Ta 4f..	85
Figura 38 -	Espectros XPS do fotocatalisador $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$ relativos às transições: a) Todas as transições; b) Ti 2p; c) O 1s e d) W 4f e 5p.....	87
Figura 39 -	Espectro de fotoluminescência deconvoluído do pó fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$	88
Figura 40 -	Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb: a) $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,4\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,6\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; e e) $0,8\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$.	90
Figura 41 -	Espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb.....	91

Figura 42 -	Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta: a) $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,4\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,6\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; e e) $0,8\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$...	92
Figura 43 -	Espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta.....	93
Figura 44 -	Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com W: a) $0,2\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,4\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,6\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; e e) $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$	94
Figura 45 -	Espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com W.....	95
Figura 46 -	Curvas dos ensaios preliminares de fotólise e escuro.....	96
Figura 47 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Nb sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.....	97
Figura 48 -	Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Nb sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®....	98
Figura 49 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Ta sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.....	99
Figura 50 -	Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Ta sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®....	100
Figura 51 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.....	101
Figura 52 -	Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®....	102
Figura 53 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.....	104

Figura 54 -	Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth [®] e P25 [®]	105
Figura 55 -	Curvas dos ensaios de degradação do hormônio EE2 utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth [®] e P25 [®]	107
Figura 56 -	Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de degradação do hormônio EE2 utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth [®] e P25 [®]	107
Figura 57 -	Curvas dos ensaios de redução do CO ₂ utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth [®] e P25 [®]	110
Figura 58 -	Micrografias eletrônicas de varredura magnificadas 50 vezes e seus respectivos EDS dos perfis transversais dos filmes fotocatalisadores: a) (Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C / Pt●) ; b) (Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C / Pt●); e c) (Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C / Pt●).....	114
Figura 59 -	Micrografia eletrônica de varredura magnificada 50 vezes e seu respectivo EDS do perfil transversal do filme fotocatalisador (Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C / Pt●).....	115
Figura 60 -	Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós filmes fotocatalisadores: a) (Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C / Pt●) ; b) (Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C / Pt●); c) (Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C / Pt●); d) (Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C / Pt●) e e) espectros sobrepostos de todos os filmes sintetizados.....	116
Figura 61 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados sem a decoração superficial por dots de platina metálica.....	118
Figura 62 -	Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados não modificados superficialmente pela deposição de dots metálicos de Pt por sputtering.....	119
Figura 63 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados com a decoração superficial por dots de platina metálica.....	120

Figura 64 -	Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados modificados superficialmente pela deposição de dots metálicos de Pt por sputtering.....	121
Figura 65 -	Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B comparativas utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.....	122
Figura 66 -	Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.....	123
Figura 67 -	Curvas dos ensaios de degradação do hormônio EE2 comparativas utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.....	124
Figura 68 -	Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de degradação do hormônio EE2 utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.....	125
Figura 69 -	Curvas dos ensaios de redução do CO ₂ utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados sem a decoração superficial por dots de platina metálica.....	127
Figura 70 -	Curvas dos ensaios de redução do CO ₂ utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados com a decoração superficial por dots de platina metálica.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Reagentes utilizados nos procedimentos.....	44
Tabela 2 -	Parâmetros reacionais dos ensaios fotocatalíticos realizados...	49
Tabela 3 -	Tempos $t_{90\%}$ de descoloração obtidos no pré estudo.....	59
Tabela 4 -	Valores das porcentagens em massa de anatase e rutilo, volume de cela e tamanho de cristalito calculados pelo refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld nos pós fotocatalisadores dopados com Nb.....	66
Tabela 5 -	Valores das porcentagens em massa de anatase e rutilo, volume de cela e tamanho de cristalito calculados pelo refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld nos pós fotocatalisadores dopados com Ta.....	70
Tabela 6 -	Valores das porcentagens em massa de anatase e rutilo, volume de cela e tamanho de cristalito calculados pelo refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld nos pós fotocatalisadores dopados com W.....	73
Tabela 7 -	Áreas superficiais específicas dos pós fotocatalisadores obtidas pelo método S_{BET}	78
Tabela 8 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores dopados com Nb na descoloração do corante rodamina B.....	98
Tabela 9 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores dopados com Ta na descoloração do corante rodamina B.....	100
Tabela 10 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores dopados com W na descoloração do corante rodamina B.....	102
Tabela 11 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores mais ativos na descoloração do corante rodamina B.....	105
Tabela 12 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores mais ativos na degradação do hormônio EE2.....	110
Tabela 13 -	Concentrações de metanol formados nos tempos de reação 12 e 24 horas utilizando-se os pós fotocatalisadores mais ativos nos ensaios de redução do CO_2 a metanol.....	110
Tabela 14 -	Média de massas depositadas em cada camada constituinte dos filmes multicamadas sintetizados.....	112

Tabela 15 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos filmes fotocatalisadores sintetizados não modificados pela deposição de dots Pt● metálica por sputtering utilizados na descoloração do corante rodamina B.....	119
Tabela 16 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos filmes fotocatalisadores sintetizados modificados superficialmente pela deposição de dots Pt● metálica por sputtering utilizados na descoloração do corante rodamina B.....	121
Tabela 17 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k de todos os filmes fotocatalisadores sintetizados utilizados na descoloração do corante rodamina B.....	123
Tabela 18 -	Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k de todos os filmes fotocatalisadores sintetizados utilizados na degradação do hormônio EE2.....	125
Tabela 19 -	Concentrações de metanol formados nos tempos de reação 12 e 24 horas utilizando todos os filmes fotocatalisadores sintetizados nos ensaios de redução do CO ₂ a metanol.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EE2 – 17 α -etinilestradiol

PL – Fotoluminescência

EDS – Espectroscopia de Raios X de energia dispersiva

DRX – Difratometria de Raios X

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo

e^-/h^+ – Par elétron-lacuna

e^- – Elétron

h^+ – Lacuna

e_{BC}^- – Elétron na banda de condução

h_{BV}^+ – Lacuna na banda de valência

h – Constante de Planck

ν – Frequência da radiação

UV-Vis – Ultravioleta visível

UV – Ultravioleta

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

TTIP – Isopropóxido de titânio

EG – Etilenoglicol

AC – Ácido cítrico

CG-FID – Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama

CLAE-FLU – Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	OBJETIVOS.....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	Histórico da fotocatalise heterogênea.....	26
3.2	Fotocatalise heterogênea.....	26
3.3	TiO₂ como fotocatalisador.....	30
3.4	Modificações estruturais e superficiais do TiO₂ por dopagem, formação de heteroestruturas e antenas eletrônicas.....	31
3.5	Corantes e hormônios: propriedades e aplicações de fotocatalisadores na degradação destes compostos.....	38
3.6	Método Pechini para obtenção de pós cerâmicos.....	40
3.7	Modificação superficial de filmes cerâmicos por sputtering.....	41
3.8	Deposição de filmes cerâmicos pelo método drop-coating.....	42
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1	Reagentes.....	44
4.2	Preparo das soluções estoque Pechini.....	44
4.2.1	Padronização das soluções Pechini.....	46
4.3	Síntese dos pós e filmes fotocatalisadores.....	46
4.3.1	Síntese dos pós fotocatalisadores pelo método Pechini.....	47
4.3.2	Síntese dos filmes fotocatalisadores via drop-coating e sputtering.....	47
4.4	Ensaio de descoloração do corante rodamina B, degradação do hormônio 17α-etinilestradiol e de redução do CO₂.....	49
4.5	Métodos de caracterização.....	51
4.5.1	Difração de Raios X (DRX).....	51
4.5.2	Método de Rietveld.....	51
4.5.3	Espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinação de band gap.....	52

4.5.4	Fisissorção de nitrogênio S_{BET}	52
4.5.5	Microscopia eletrônica de varredura FEG/SEM (MEV).....	53
4.5.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	53
4.5.7	Caracterização por fotoluminescência (PL).....	53
4.6	Métodos de quantificação.....	54
4.6.1	Espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis).....	54
4.6.2	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-FID).....	54
4.6.3	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (CLAE-FLU).....	55
4.7	Nomenclatura dos pós e filmes fotocatalisadores.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1	Pré estudo para avaliação das melhores condições de síntese dos pós fotocatalisadores.....	57
5.1.1	Ensaio investigativo de descoloração do corante rodamina B.....	57
5.1.2	Caracterização investigativa por MEV da morfologia dos fotocatalisadores calcinados em 500 °C e 750 °C.....	59
5.1.3	Caracterização investigativa por DRX das fases cristalinas presentes nos fotocatalisadores calcinados em 500 °C e 750 °C.....	61
5.2	Caracterização dos pós fotocatalisadores dopados com Nb, Ta e W.....	63
5.2.1	Caracterização por difração de Raios X e Rietveld.....	63
5.2.2	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) e espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS).....	74
5.2.3	Caracterização por fisissorção de N_2 (S_{BET}).....	77
5.2.4	Caracterização por espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) - refletância difusa (band gap).....	79
5.2.5	Caracterização por XPS.....	83
5.2.6	Caracterização por fotoluminescência (PL).....	88
5.3	Ensaio fotocatalítico dos pós.....	96

5.3.1	Descoloração do corante rodamina B.....	96
5.3.2	Degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2).....	106
5.3.3	Redução do CO ₂ a metanol.....	109
5.4	Caracterização dos filmes fotocatalisadores.....	112
5.4.1	Estudo das massas depositadas em cada camada dos filmes.....	112
5.4.2	Caracterização por FEG-SEM e EDS.....	114
5.4.3	Caracterização por fotoluminescência (PL).....	115
5.5	Ensaio fotocatalítico dos filmes.....	117
5.5.1	Descoloração do corante rodamina B.....	118
5.5.2	Degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2).....	124
5.5.3	Redução do CO ₂ a metanol.....	126
6	DISCUSSÃO FINAL.....	129
7	CONCLUSÕES.....	132
8	PERSPECTIVAS.....	133
	REFERÊNCIAS.....	134

1. INTRODUÇÃO

Desde a primeira revolução industrial acontecida no século XVIII, a degradação do meio ambiente pela humanidade tem crescido de forma desenfreada. A busca cada vez maior por recursos naturais em nome do progresso tem prejudicado o frágil equilíbrio natural causando desastres ambientais e mortes ao redor do globo (POTT; ESTRELA, 2017).

Efluentes contendo compostos como corantes (BAZIN et al., 2012) e hormônios (ADEEL et al., 2017) são por muitas vezes despejados sem nenhum tratamento prévio em rios, lagos e mananciais afetando a fauna e flora destes meios podendo prejudicar direta e indiretamente os seres humanos que venham a se alimentar destes organismos.

Estima-se que aproximadamente 30000 kg ano⁻¹ de hormônios naturais e 700 kg ano⁻¹ de hormônios sintéticos sejam descartados no meio aquático (Shrestha et al., 2012), com respeito aos corantes estima-se que por volta de 10% dos corantes utilizados na indústria sejam descartados sem tratamento (BAZIN et al., 2012).

Outro poluente que gera grande preocupação ambiental é o CO₂. Sabe-se que o CO₂ é um dos grandes causadores do efeito estufa e seu acúmulo na atmosfera é responsável pela desregulação climática global (NOTZ; STROEVE, 2016).

Uma forma de amenizar os efeitos destes compostos na natureza pode estar na aplicação de mecanismos para degradá-los completamente ou transformá-los em compostos menos danosos. Esta solução pode ser alcançada por meio da aplicação de processos oxidativos avançados em especial a fotocatalise heterogênea.

Pela fotocatalise heterogênea utilizando fotocatalisadores à base de TiO₂ e luz UV, hormônios e corantes podem ser mineralizados a CO₂ e H₂O e o CO₂ reduzido, por exemplo, a metanol pelo mesmo processo.

O metanol pode ser utilizado como aditivo em combustíveis e como matéria-prima para a produção de outros compostos como metil metacrilato (MMA), metil acrilato (MA) ou usado como solvente, devido a sua miscibilidade com a maioria dos solventes orgânicos. Este álcool é um excelente combustível para motores alternativos de alta compressão encontrados em aviões a jato e foguetes.

2. OBJETIVOS

Objetivo Primário:

Síntese de filmes multicamadas à base de TiO_2 dopados com Nb, Ta e W decorados com Pt e o estudo de suas fotoatividades catalíticas na descoloração do corante rodamina B, degradação do hormônio 17α -etinilestradiol (EE2) e redução do CO_2 a metanol. Para atingir este objetivo, foi necessário desenvolver os seguintes objetivos secundários.

Objetivos Secundários:

- 1) Síntese das resinas (soluções Pechini) de titânio, estanho, nióbio, tungstênio e tântalo.
- 2) Padronização gravimétrica das soluções Pechini.
- 3) Síntese dos pós fotocatalisadores à base de TiO_2 : puro (somente TiO_2) e dopados com W (WTiO_2) nas concentrações % em massa de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 10,0 calcinados às temperaturas de 500 °C e 750 °C para avaliação/pré estudo das condições ideais de temperatura de calcinação e faixa de concentração de dopante mais fotoativos quando analisados na descoloração do corante rodamina B e sua caracterização por MEV e DRX.
- 4) Síntese dos pós fotocatalisadores à base de TiO_2 : puro (somente TiO_2) e dopados com Nb (NbTiO_2), Ta (TaTiO_2) e W (WTiO_2) nas concentrações % em massa e calcinados à temperatura ideais avaliadas no item 3 e caracterização destes pós fotocatalisadores por MEV-EDS, PL, refletância difusa, S_{BET} , DRX, Rietveld e XPS.
- 5) Avaliação dos fotocatalisadores sintetizados no item 4) em ensaios de descoloração do corante rodamina B, degradação do hormônio 17α -etinilestradiol (EE2) e redução do CO_2 a metanol.
- 6) Síntese dos filmes multicamadas ($\text{Ti} / \text{SnO}_2 / \text{Pt} / \text{XTiO}_2$) e ($\text{Ti} / \text{SnO}_2 / \text{Pt} / \text{XTiO}_2 / \text{Pt}\bullet$); em que X = Nb, W ou Ta (nas concentrações mais fotoativas de cada dopante no teste de descoloração do corante rodamina B) e caracterização destes filmes por MEV-EDS e fotoluminescência.
- 7) Avaliação dos filmes fotocatalisadores sintetizados no item 6) em ensaios fotocatalíticos de descoloração do corante rodamina B, degradação do hormônio 17α -etinilestradiol e de redução do CO_2 a metanol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

3.1 Histórico da fotocatalise heterogênea

O primeiro trabalho acerca da fotocatalise ocorreu no início da década de 70 com o trabalho de Fujishima e Honda (1972) com o intuito de criar sistemas mais eficientes de produção de energia, em que foi observada a oxidação da água utilizando eletrodos de TiO_2 irradiados por luz ultravioleta gerando oxigênio e hidrogênio.

O trabalho pioneiro de Fujishima e Honda, despertou o interesse do mundo científico na busca pelo aprimoramento da fotocatalise e seu emprego em outras áreas como a degradação de compostos orgânicos utilizando principalmente o TiO_2 como fotocatalisador. Como exemplo o trabalho de Walker et al. (1977) utilizou o TiO_2 para oxidar metilbutanóis sob radiação ultravioleta no qual destacou a importância da presença de oxigênio no meio reacional para o processamento da reação.

Ainda na mesma década o trabalho de Janusz e Berson (1978) descreveu a síntese de metano a partir do ácido acético e o trabalho de Herrmann et al. (1979) a oxidação do isobutano em acetona, ambos trabalhos utilizando o TiO_2 como fotocatalisador.

Já na década de 80 iniciou-se o interesse pela degradação de outras classes de compostos, como os corantes orgânicos, relatados nos trabalhos de Zakharenko e Parmon (1987) e Hashimoto, Hiramoto e Sakata (1988).

A partir da década de 90, a busca por outros semicondutores com fotoatividade apreciável que não o TiO_2 para aplicação em fotocatalise se tornaram alvo de estudos como o SnO_2 (SRINIVASAN; BANDYOPADHYAYA, 2012; ELANGO; ROOPAN, 2016), Fe_2O_3 (WEI et al., 2014) e WO_3 (QAMAR et al., 2015).

3.2 Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise pode ocorrer em meios gasosos, fase orgânica líquida e soluções aquosas. O processo global na fase líquida pode ser dividido em cinco etapas independentes como descrito por Hoffmann et al. (1995).

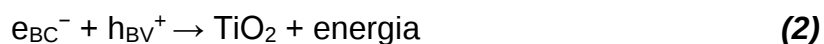
1. Transferência dos reagentes na fase líquida para a superfície.
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes.
3. Reação na fase adsorvida.
4. Dessorção dos produtos.
5. Remoção dos produtos da região de interface.

A reação fotocatalítica ocorre na fase adsorvida (superfície) e a ativação do catalisador é realizada por um fóton.

No TiO_2 a reação fotocatalítica é iniciada pela absorção de um fóton com energia igual ou superior ao “band gap” do semicondutor (3,2 eV para TiO_2), produzindo o par elétron/lacuna (e^- / h^+), que se separam em elétrons livres na banda de condução BC e lacunas na banda de valência BV, como descrito na Equação (1) (HOFFMANN et al., 1995).



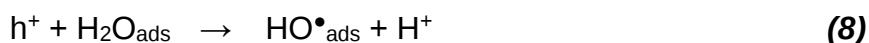
Existe a possibilidade do retorno deste elétron da banda de valência para o lacuna eletrônica na banda de condução emitindo um fóton ou calor Eq.(2). Este fenômeno é conhecido como recombinação do par elétron/lacuna e sua ocorrência afeta determinantemente a eficiência do processo fotocatalítico (ETACHERI et al., 2015).



Considerando-se que a recombinação não ocorra, o elétron livre na BC pode reagir com moléculas de oxigênio presentes que estão adsorvidas na superfície do semicondutor produzindo o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) que é um poderoso agente redutor e que pode auxiliar também na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) através de uma cadeia de reações como descritas nas equações de (3) à (7) (GAYA; ABDULLAH, 2008).



Um outro caminho que pode gerar radicais $\bullet\text{OH}$ consiste na reação da lacuna eletrônica h^+ com a água adsorvida na superfície do semiconductor Eq. (8) (GALINDO; JACQUES; KALT, 2000). Tanto o radical hidroxila formado quanto a própria lacuna eletrônica podem oxidar compostos orgânicos (D) livres ou adsorvidos à superfície Eqs. (9) e (10) (HERRMANN, 2010).



A Figura 1, ilustra o mecanismo de fotoativação e as reações envolvidas supracitadas.

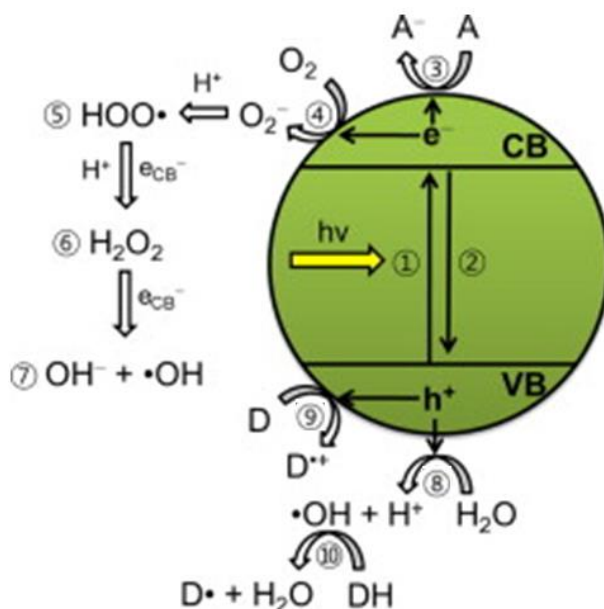
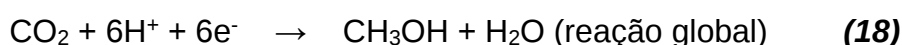
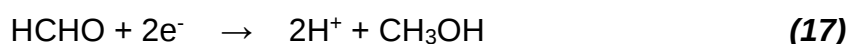
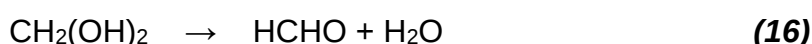
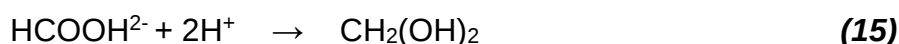
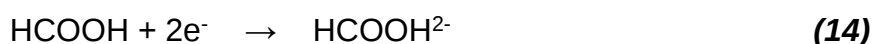


Figura 1 – Mecanismo e reações de oxidação relativas a fotoativação do semiconductor.

Fonte: Adaptado de Park et al. (2013).

A transformação de compostos danosos para o meio ambiente (CO_2) em produtos mais interessantes como um combustível (CH_3OH) pode se processar utilizando-se o elétron promovido da banda de valência para a banda de condução.

As reações propostas por Ganesh (2014), na redução do CO₂ a metanol estão ilustradas a seguir.



Esta cadeia de reações se processa em sete etapas, sendo que em três delas os elétrons promovidos são necessários para a redução dos compostos intermediários formados. A cadeia se inicia com a transformação do gás carbônico no radical formato em reação com dois elétrons fotogerados Eq. (11). Na segunda etapa intermediária, o radical formato é reduzido a ácido fórmico Eq. (12) e (13) e novamente com auxílio de outros dois elétrons fotogerados o transformam no íon formato (HCOOH^{2-}) Eq. (14) que gera um composto instável o metanodiol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) Eq. (15). Na penúltima etapa metanodiol é reduzido a formaldeído (HCHO) Eq. (16) que fecha a cadeia de reações reagindo com dois elétrons formando o metanol (CH_3OH) Eq. (17). A Figura 2 ilustra o mecanismo de fotorredução envolvendo as reações acima explanadas.

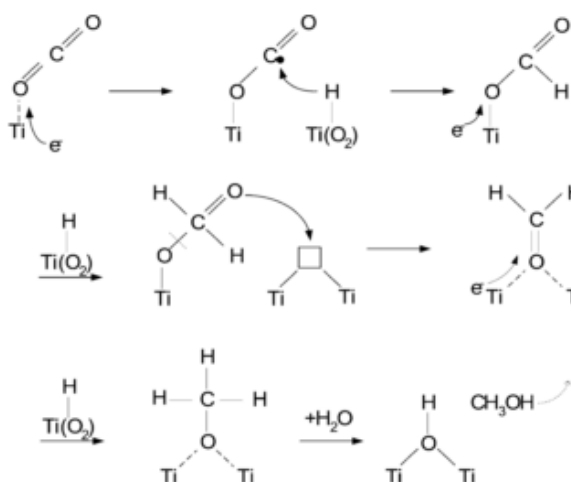


Figura 2 – Mecanismo proposto para a fotorredução do CO₂ utilizando TiO₂ como catalisador.

Fonte: Wu (2009).

3.3 TiO₂ como fotocatalisador

Dentre os fotocatalisadores o TiO₂ é o mais amplamente estudado devido, entre outros, a sua estabilidade química em meios ácidos e básicos, resistência a fotocorrosão e baixa toxicidade (ANPO et al., 2009; MATSUOKA; SAITO, 2012). Por ser produzido em larga escala e possuir um baixo custo também é utilizado como pigmento branco em tintas (VAN DRIEL et al., 2016) e protetores solares (MORSELLA et al., 2016). Devido sua baixa toxicidade e insolubilidade em água o TiO₂ se torna atrativo para aplicações ambientais na desinfecção de águas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Estudos apontam que fatores como forma cristalina (LUTRELL et al., 2014), defeitos (WANG et al., 2017), tamanho de partículas (KOCI et al., 2009), entre outros, podem influenciar na atividade fotocatalítica do TiO₂.

O TiO₂ se apresenta em três formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. Dentre as três formas, a anatase e o rutilo são as mais estudadas em fotocatalise devido sua estabilidade e facilidade de síntese (ZHANG et al., 2014). Já a bruquita devido sua instabilidade e dificuldade de obtenção em sua forma pura é menos estudada em relação as outras duas fases (DI PAOLA; BELLARDITA; PALMISANO, 2013). A Figura 3 ilustra as formas cristalográficas do TiO₂.

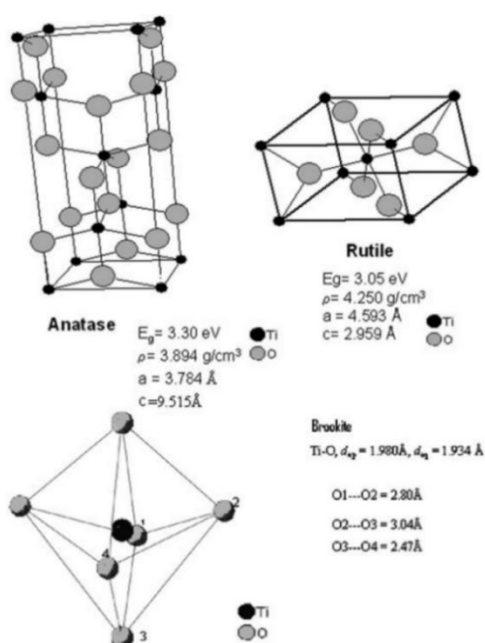


Figura 3 – Formas cristalográficas do TiO₂: anatase, rutilo e bruquita.

Fonte: Macwan, Dave e Chaturvedi (2011).

Estudos demonstram que a fase anatase é mais fotoativa que o rutilo devido principalmente ao maior tempo de recombinação do par elétron/lacuna em relação ao rutilo (LUTRELL et al., 2014), menores tamanhos de grãos (ALLEN et al., 2018) e maior capacidade de adsorção em sua superfície (KESSELMAN et al., 1994).

As estruturas da anatase, rutilo e broquita podem ser descritas em termos de cadeias de octaedros “clusters” TiO_6 . Nos octaedros TiO_6 , cada íon Ti^{4+} (no centro do octaedro) é rodeado por seis íons O^{2-} (vértices do octaedro) que são compartilhados com outros octaedros. As representações espaciais dos octaedros nas diferentes formas cristalográficas do TiO_2 estão apresentadas na Figura 4.

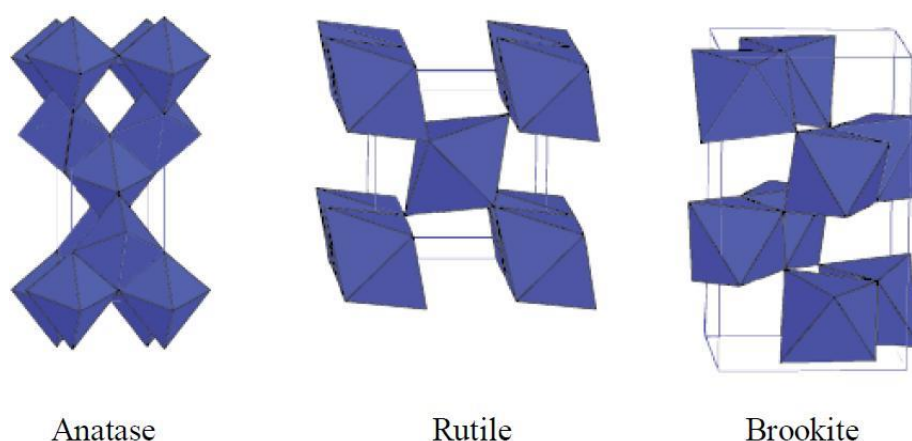


Figura 4 – Representação espacial dos clusters TiO_6 nas diferentes formas cristalográficas do TiO_2 .

Fonte: CARP et al. (2004).

3.4 Modificações estruturais e superficiais do TiO_2 por dopagem, formação de heteroestruturas e antenas eletrônicas

A busca por materiais com uma maior eficiência fotocatalítica quando em comparação com o TiO_2 puro se faz uma necessidade nos dias atuais. Para tal, algumas estratégias foram adotadas como a dopagem do TiO_2 com metais (KHAIRY; ZAKARIA, 2014; HERNÁNDEZ et al., 2017; CHEN et al., 2015) ou ainda a formação de heteroestruturas (WANG et al., 2014; MENDONÇA et al., 2014) e antenas eletrônicas (HUFSCHEMIDT et al., 2002; SILVA et al., 2010; PERAZOLLI et al., 2010). A alteração estrutural do TiO_2 visa aumentar o tempo de recombinação dos elétrons fotogerados aumentando a disponibilidade, tanto dos elétrons quanto, das lacunas que participam nas reações de oxirredução.

A dopagem simples do TiO_2 com cátions metálicos de carga maior ou igual a 4+ (do titânio) leva a formação de níveis doadores na região do “band gap” do TiO_2 próximos a sua banda de condução no qual a energia de fotoativação é menor facilitando a separação de cargas. A formação destes níveis doadores (semicondutor do tipo n) promove também o aumento do tempo de recombinação das cargas fotogeradas e a disponibilidade das mesmas levando a uma maior atividade catalítica. A Figura 5 ilustra a ativação de um semicondutor extrínseco do tipo n.

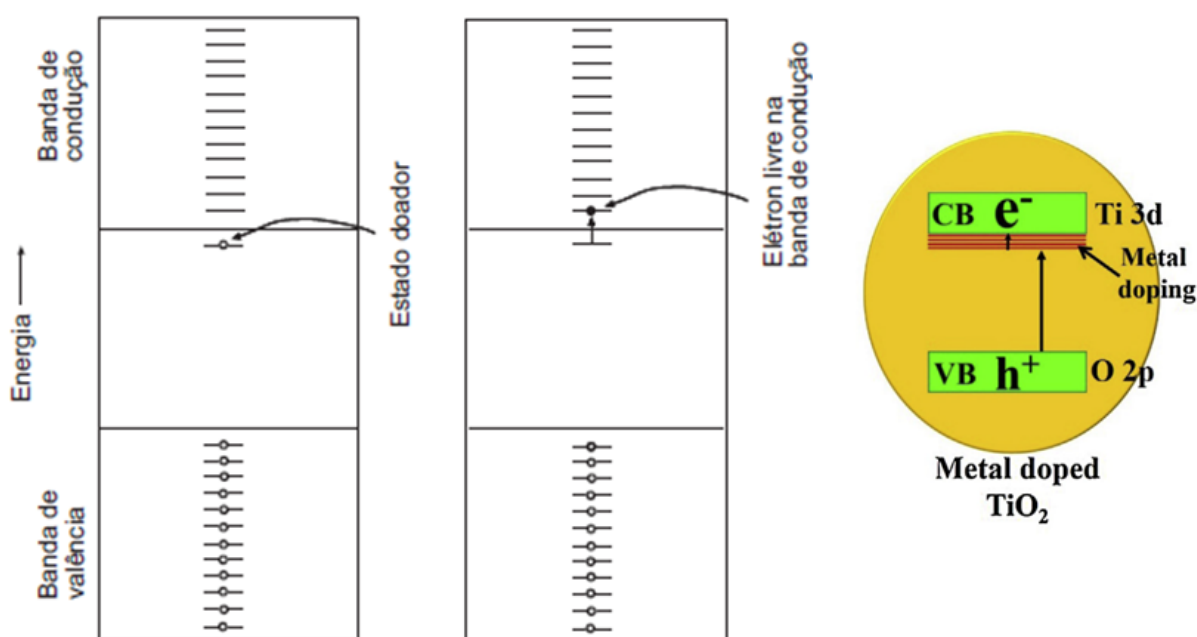


Figura 5 – Representação da excitação de um elétron de um estado doador dentro do “band gap” para a banda de condução em um semicondutor dopado do tipo n.

Fonte: Adaptado de Callister Jr (2004) e Low (2017).

Avaliando-se o efeito da dopagem do TiO_2 com tântalo, Gong et al. (2015) confeccionaram fotocatalisadores pelo método sol-gel e os testaram na degradação do corante azul de metileno. Em 3 h de reação o fotocatalisador dopado com tântalo alcançou 58% de degradação do corante frente a 38% obtido com o TiO_2 puro.

Fotocatalisadores à base de TiO_2 dopados com nióbio sintetizados pelo método de fluxo de sal fundido aplicados na degradação do acetaldeído foram estudados por Wang et al. (2018). Foi observado que o fotocatalisador dopado com Nb na concentração de 2% em massa irradiado por luz UV foi 8,27 vezes mais fotoativo que o TiO_2 puro sintetizado nas mesmas condições.

O trabalho de Yadav et al. (2017) avaliou os efeitos da dopagem do TiO_2 com tungstênio, usando-se o método sol-gel. Foram sintetizados pós nanoestruturados que alcançaram resultados melhores que o TiO_2 puro. O fotocatalisador sintetizado com 1% em massa de W alcançou 60% de degradação do p-nitrofenol em comparação a 35% conseguido pelo TiO_2 puro em 3 h de reação.

A combinação de dois ou mais semicondutores para a formação de heteroestruturas promove uma melhor separação espacial das cargas. Os elétrons foto gerados migram da banda de condução do semicondutor I para a banda de condução do semicondutor II ao passo que as lacunas eletrônicas geradas na banda de valência do semicondutor II migram para banda de valência do semicondutor I. Esta separação permite que as reações de oxidação e redução ocorram em diferentes semicondutores além de evitar significativamente a recombinação das cargas (LOW; CHENG; YU, 2017). A Figura 6 ilustra o mecanismo de transferência eletrônica em heteroestruturas com diferentes semicondutores.

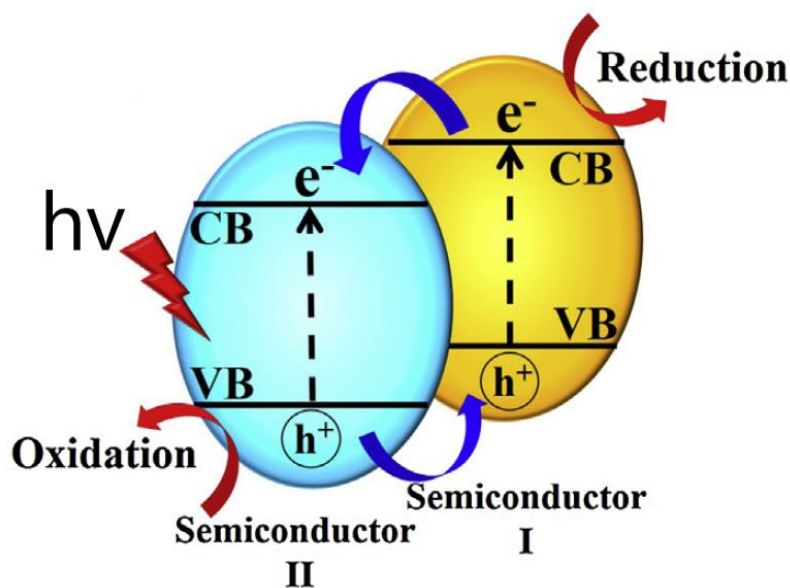


Figura 6 – Mecanismo de transferência eletrônica em heteroestrutura com diferentes semicondutores.

Fonte: Adaptado de Low, Cheng e Yu (2017).

Por meio do método “eletrospinning” Wang et al. (2009) promoveram o crescimento de nanoestruturas de SnO_2 dentro de nanofibras de TiO_2 formando uma heteroestrutura com a qual obtiveram um tempo de degradação do corante rodamina B 2,5 vezes menores do que o alcançado pelo TiO_2 puro.

As atividades catalíticas do fotocatalisador WO_3/TiO_2 (heteroestrutura) e do fotocatalisador TiO_2 puro sintetizados pelo método (CVD – Deposição química de vapor) foram avaliados na degradação do ácido esteárico e comparados com o pó comercial P25®, Sotelo-Vazquez et al. (2017) observaram que o fotocatalisador WO_3/TiO_2 atingiu uma eficiência na degradação do poluente comparável ao P25® e 16 vezes maior que o TiO_2 .

As heteroestruturas também podem ser formadas quando utilizados semicondutores com diferentes fases cristalinas como é o caso do TiO_2 (anatase e rutilo) que possuem diferentes níveis energéticos das bandas de valência e condução como pode ser observado na Figura 7 (LUO et al., 2015).

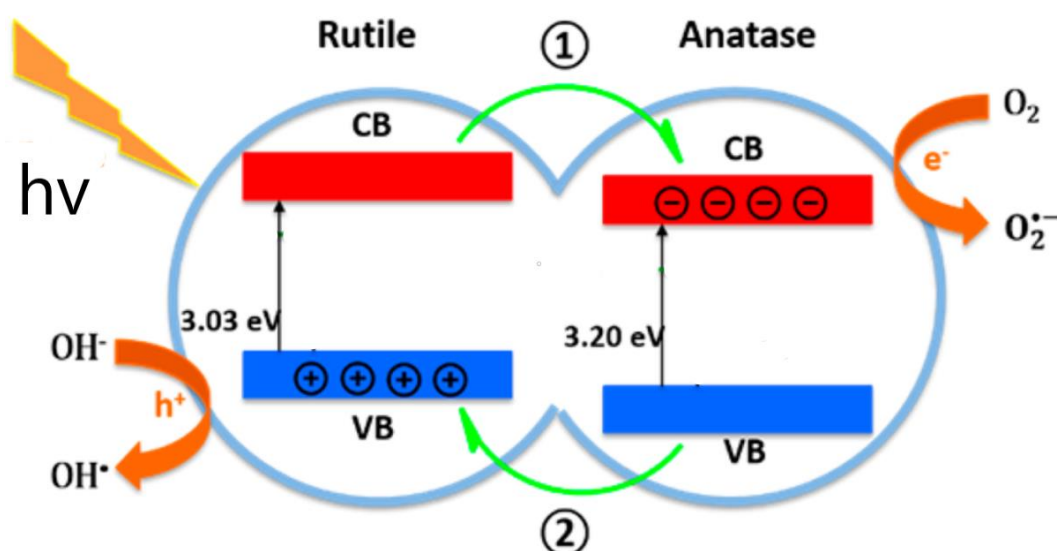


Figura 7 – Mecanismo de transferência eletrônica pela heteroestrutura TiO_2 anatase-rutilo.

Fonte: Adaptado de Luo et al. (2015).

Fotocatalisadores com diferentes proporções de TiO_2 anatase e TiO_2 rutilo (heteroestrutura) preparados via síntese hidrotermal foram avaliados na degradação do corante rodamina B (LI et al., 2015). O fotocatalisador de composição 77% anatase e 23% rutilo alcançou uma degradação de 88% do corante, valor este, superior aos alcançados pelos fotocatalisadores constituídos de 47% de anatase e 58% de rutilo que degradou 67% do corante nas mesmas condições, demonstrando uma melhor separação de cargas que ocorrem em heteroestruturas deste tipo em certas proporções anatase/rutilo.

Buscando uma maior atividade fotocatalítica, Jia, Zhang e Yang (2018) sintetizaram nanopartículas ocas compostas por uma mistura de TiO_2 anatase/rutilo

(heteroestrutura) que foram aplicados na decomposição do corante azul de metileno. O fotocatalisador constituído por 82,6% anatase e 17,4% rutilo alcançou 100% de degradação do corante em 30 min de reação ao passo que a composição TiO_2 anatase pura no mesmo tempo degradou somente 80% evidenciando o benefício do emprego de heteroestruturas na melhora da atividade fotocatalítica.

Uma outra forma de modificação superficial dos semicondutores, que leva a um aumento significativo na atividade fotocatalítica, é a decoração metálica pela formação de ilhas ou antenas. Estas antenas possuem a capacidade de captar e acumular os elétrons foto gerados aumentando o tempo de recombinação de cargas além de disponibilizar estes elétrons para as reações de redução (NOGUEIRA et al., 2018). A Figura 8 ilustra o mecanismo geral de captação de elétrons foto gerados no semicondutor TiO_2 decorado superficialmente com cobre aplicado na redução do CO_2 a metanol.

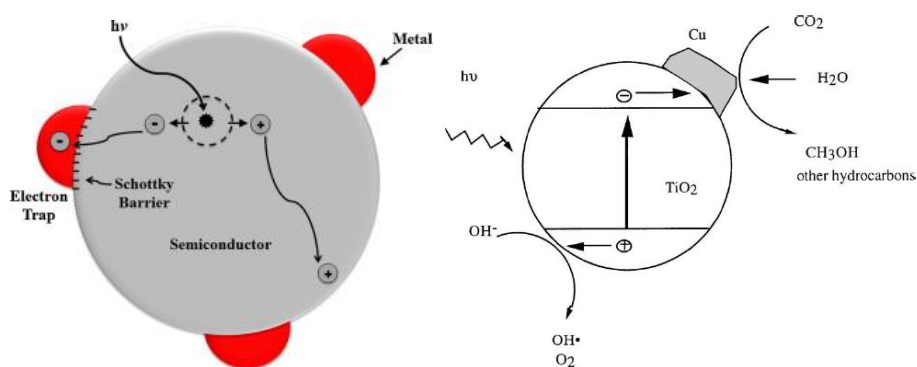


Figura 8 – Mecanismo geral e específico de captação de elétrons foto gerados pelo semicondutor TiO_2 decorado com cobre.

Fonte: Ola e Maroto-Valer (2015); Tseng, Chang e Wu (2002).

Fotocatalisadores à base de TiO_2 modificados superficialmente com Ag foram sintetizados via síntese hidrotermal e seus desempenhos avaliados na degradação do corante azul de metileno por Vasilaki et al. (2015). O fotocatalisador dopado com 3% em massa de Ag alcançou 90% de degradação do corante em 45 min atividade maior à alcançada pelo TiO_2 puro que necessitou de 75 min para atingir o mesmo resultado.

Em um estudo mais abrangente Diak, Grabowska e Zaleska (2015) avaliaram os efeitos da modificação superficial do TiO_2 com Pt, Pd, Au e Ag em comparação com o TiO_2 puro e o P25® na degradação do fenol sob radiação UV. Os fotocatalisadores de referência TiO_2 e P25® alcançaram uma taxa de degradação em ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) respectivamente de 2,88 e 2,98, taxas estas, menores que os

fotocatalisadores decorados com 0,5 % em massa de Pt = 3,01, Pd = 3,31, Ag = 3,09 e Au = 3,01 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$.

Fotocatalisadores modificados superficialmente com metais podem ser aplicados na redução do CO_2 a metanol. Utilizando-se um fotocatalisador à base de TiO_2 decorado com partículas metálicas de cobre em forma de filme Liu et al. (2015) obteve uma taxa de produção de metanol de 3,6 vezes superior ao filme de TiO_2 puro com um fotocatalisador Cu/TiO_2 0,5 % Cu em massa.

Tanto a dopagem simples quanto a formação de heteroestruturas e a decoração com partículas metálicas na superfície do semicondutor se apresentam como métodos viáveis na busca por uma melhor atividade catalítica. Desta forma, visando sintetizar fotocatalisadores ainda mais eficientes é possível associar dois ou mais destes métodos. No trabalho de Xie et al. (2017) foram sintetizados fotocatalisadores constituídos pela heteroestrutura de TiO_2 e ZnO modificados superficialmente por platina metálica e avaliados na produção de H_2 vindo da decomposição do H_2O . Foi constatado que o fotocatalisador 0,5% em massa $\text{Pt/TiO}_2\text{-ZnO}$ obteve uma taxa de produção de H_2 de 2150 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ superior ao $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ não decorado com Pt 203 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ e ao TiO_2 puro 68 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Ou seja, levando-se em consideração o resultado do TiO_2 puro se observou que a aplicação do método de formação de heteroestruturas triplicou a fotoatividade e a associação de heteroestruturas com a decoração superficial levou a uma fotoatividade 32 vezes superior demonstrando que a associação destes dois métodos pode elevar substancialmente a atividade fotocatalítica. O mecanismo de ativação do fotocatalisador associado como pode ser observado na Figura 9.

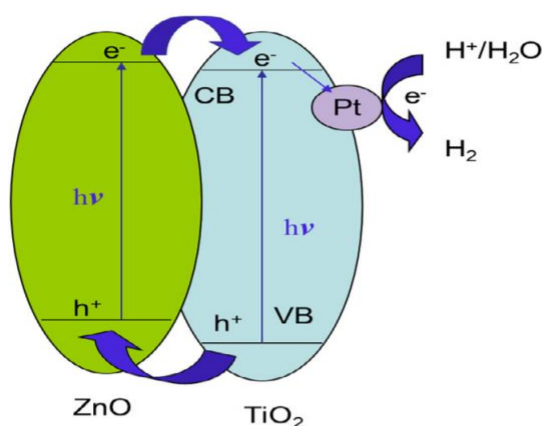


Figura 9 – Mecanismo de ativação do fotocatalisador heteroestruturado $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ decorado com Pt.

Fonte: Xie et al. (2017).

Fotocatalisadores ternários heteroestruturados constituídos de TiO_2 anatase/ TiO_2 rutilo/ SnO_2 modificados com Pt (Figura 10) foram aplicados na degradação do tolueno (ZHAO et al., 2014). Foi observado que o fotocatalisador não modificado por Pt alcançou uma taxa de degradação do tolueno (expresso pela formação de CO_2) de $41,44 \text{ ppm CO}_2 \text{ h}^{-1}$ ao passo que o mesmo fotocatalisador modificado com Pt na concentração de 1% em massa obteve o resultado de $120,15 \text{ ppm CO}_2 \text{ h}^{-1}$.

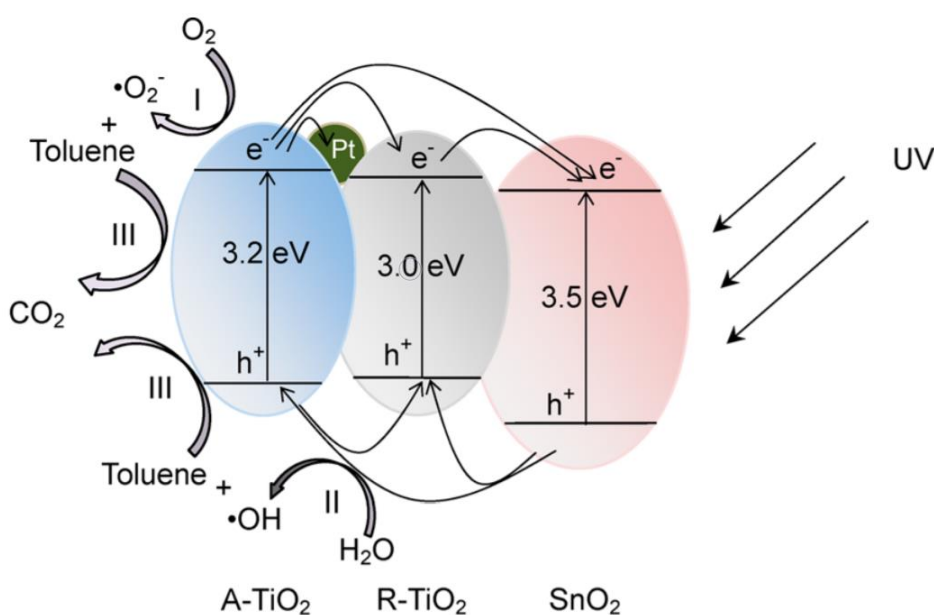


Figura 10 – Mecanismo de ativação do fotocatalisador heteroestruturado TiO_2 anatase/ TiO_2 rutilo/ SnO_2 decorado com Pt.

Fonte: Zhao et al. (2014).

A heteroestrutura formada pela união dos semicondutores TiO_2 e SnO_2 , interligados por Ag metálica foi proposta por Perazolli et al. (2010) em que o Ag além constituir a ligação entre os semicondutores foi utilizado para a formação de antenas (Figura 11). O pó fotocatalisador ternário dopado com 0,5% em massa de Ag_2O foi testado na descoloração do corante rodamina B alcançando 90% de descoloração deste corante em 11 min tempo este superior ao $\text{P25}^{\text{®}}$ que alcançou a mesma descoloração em 35 min. O aumento da fotoatividade observada particularmente neste modelo de montagem heteroestrutural, se deve a geração de dois caminhos diferentes, que os elétrons fotogerados podem percorrer, se deslocando tanto para prata na interface entre os semicondutores e posteriormente para o SnO_2 ou se dirigindo para a antena aumentando a separação de cargas justificando os resultados observados.

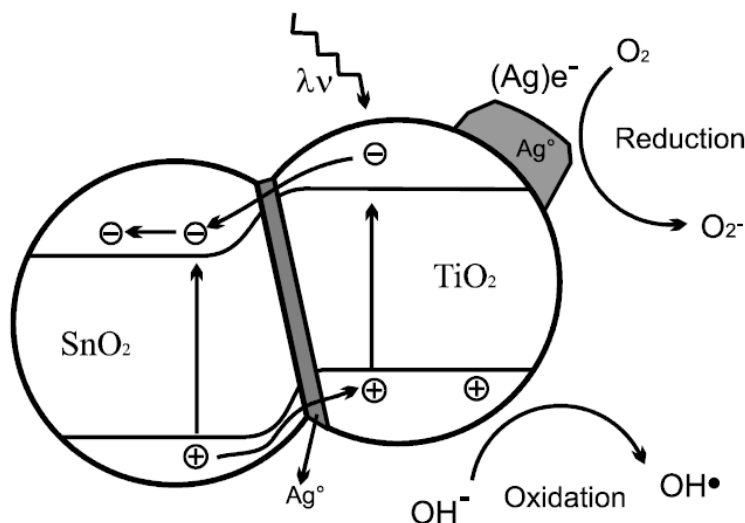


Figura 11 – Mecanismo de ativação do fotocatalisador ternário heteroestruturado $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$.

Fonte: Perazolli et al. (2010).

Este trabalho foi baseado nesta heteroestrutura pelo potencial apresentado e justificado pelos excelentes resultados observados e também pela adaptação da estrutura de confecção de filmes obtidos no trabalho de Testoni et al. (2018). Porém, na tentativa de aumentar ainda mais a fotoatividade, foram realizadas a dopagem do TiO_2 com Nb, Ta e W com o intuito de formar níveis doadores próximos à banda de condução além da substituição da Ag por Pt (que é um metal quimicamente mais estável em comparação com a Ag) e a novidade deste trabalho que foi a imobilização desta configuração em filmes multicamadas.

3.5 Corantes e hormônios: propriedades e aplicações de fotocatalisadores na degradação destes compostos

Os lançamentos não controlados de corantes e hormônios em maiores ou menores níveis de concentração nos mananciais podem interferir negativamente no frágil equilíbrio da fauna e flora aquática. O potencial acúmulo destes compostos em animais aquáticos pode trazer efeitos danosos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde da população que possa vir a se alimentar dos mesmos (CALDWELL et al., 2010; JARDIM et al., 2012). O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse devido ao aumento da conscientização, rigidez das regras ambientais e ao grande risco toxicológico (ABE et al., 2018).

A toxicidade dos corantes está relacionada, entre outros, ao tempo de exposição à pele, ingestão e inalação. Os corantes azoarômáticos como a rodamina B (Figura 12) e seus intermediários possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas (MOTSCHI, 1994; WEBER; STICKNEY, 1993; LEME et al., 2015; BAPAT; JASPAL, 2016). Atualmente é crescente a necessidade de se desenvolver tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes uma vez que as regras de proteção ambiental estão cada vez mais rígidas.

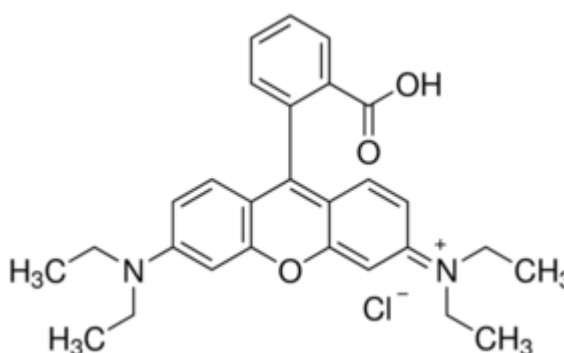


Figura 12 – Molécula de rodamina B.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A utilização de semicondutores como SnO_2 , TiO_2 e $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados via diferentes métodos aprimoraram a degradação fotocatalítica de corantes têxteis com grupos azo constatado por índices de degradação maiores observados para o $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ em relação ao SnO_2 e TiO_2 separados devido à elevada separação de carga que ocorre no composto binário (VINODGOPAL; BEDJA; KAMAT, 1996; WILHELM; STHEPAN, 2007; ZHU; SHAO; ZHAO, 2018) ou ainda pela formação de heteroestruturas pela síntese de compostos ternários dos óxidos como o $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ (PERAZOLLI et al., 2010).

Outra classe de compostos que necessita de especial atenção com respeito à sua presença e potencial acumulação no meio ambiente são os hormônios. A preocupação com os efeitos nocivos destes compostos na fauna e flora aquática tem sido objeto de diversos estudos uma vez que é reconhecida a ineficácia dos tratamentos convencionais na eliminação destes compostos (PEREIRA et al., 2016; PINTO et al., 2014; CESAR et al., 2014; ROCHA et al., 2014).

Atualmente esta classe de compostos é reconhecida pelo termo “micro contaminante” devido ao seu poder de afetar a fauna e flora aquática em

concentrações da ordem de (ng mL^{-1}) (LAPWORTH et al., 2012; NIKOLERIS et al., 2016; ADEEL et al., 2017). Um destes compostos em especial o 17α -etinilestradiol (EE2) (Figura 13) que é um hormônio sintético e está presente em medicamentos contraceptivos e de reposição hormonal. Normalmente as mulheres excretam por dia $3,5 \mu\text{g}$ de 17α -etinilestradiol podendo chegar em a $259 \mu\text{g}$ por dia durante a gravidez (KOSTICH; FLICK; MARTINSON, 2013).

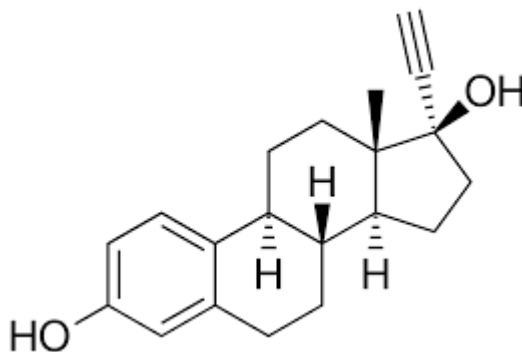


Figura 13 – Molécula de 17α -etinilestradiol (EE2).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença de estrógenos no meio aquático pode acarretar o surgimento de patologias em algumas espécies de peixes (CASANOVA et al., 2011), ou ainda desordens como polimorfismo sexual e intersexuação (pseudo-hermafroditismo) (JOBBLING et al., 2004; YOUNG et al., 2017).

3.6 Método Pechini para obtenção de pós cerâmicos

O método Pechini é uma ferramenta útil para a obtenção de fotocatalisadores pois por meio deste método é possível controlar parâmetros como composição e temperatura e garantir uma maior homogeneidade dos componentes (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; DIMESSO, 2016).

A patente original do método (SPRAGUE ELECTRIC COMPANY, 1967) descreve a formação de uma resina polimérica, obtida por poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos e um polihidroxiálcool. O método químico de obtenção dos pós se baseia na quelação de metais por ácido cítrico em solução aquosa. Após a síntese do citrato é adicionado o etilenoglicol para promover a reação de poliesterificação. A resina formada (polímero) pode ser utilizada para confecção dos fotocatalisadores. A temperatura de tratamento térmico da resina precisa ser

suficiente alta para promover a pirólise do polímero, mas não o suficiente para promover a cristalização. A Figura 14 ilustra a reação de polimerização pelo método Pechini.

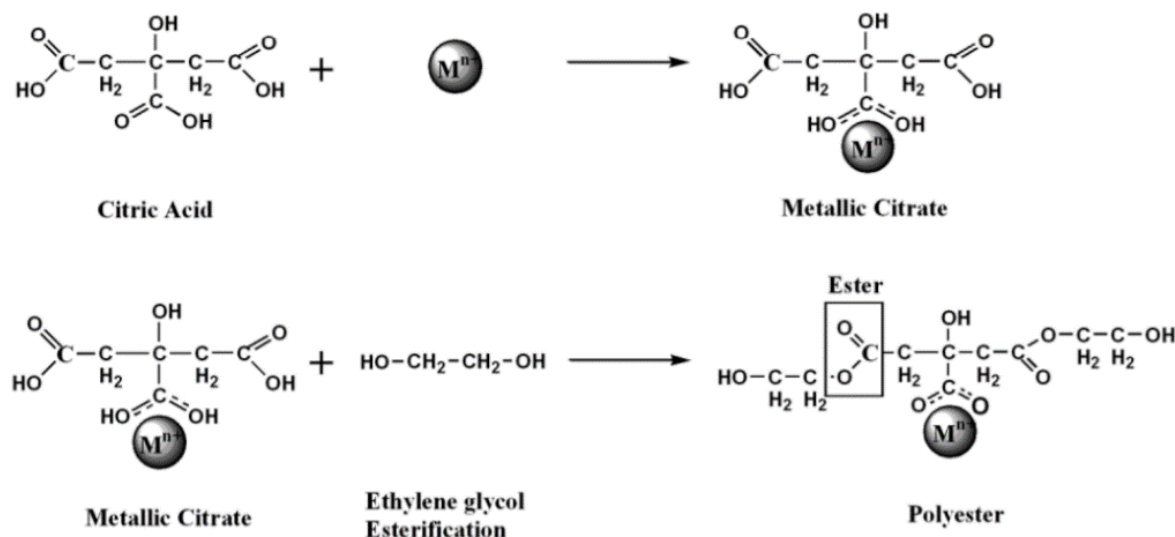


Figura 14 – Reação de polimerização pelo método Pechini.

Fonte: Lee et al. (2003)

Este método garante-se que a estequiometria inicial do metal seja preservada durante a polimerização uma vez que os cátions são distribuídos uniformemente. No aquecimento da resina em temperaturas acima de 300 °C ocorre a quebra do polímero e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino do óxido do metal com dimensões nanométricas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

3.7 Modificação superficial de filmes cerâmicos por sputtering

A técnica sputtering é amplamente utilizada na produção de filmes e devido a sua versatilidade e reprodutibilidade é aplicada industrialmente em revestimentos microeletrônicos, proteção de ferramentaria entre outros (KELLY; ARNELL, 2000). Em escala laboratorial é utilizado para deposição de partículas metálicas nanométricas em superfícies sólidas para a confecção de fotocatalisadores (ZHANG et al., 2017; LANGUER et al., 2013). A técnica sputtering consiste na deposição plasmônica de átomos sobre uma superfície, neste caso um disco metálico (alvo/catodo) é atingido e arrancado por um plasma com átomos ionizados de argônio que são acelerados por um campo elétrico. Então estes átomos ionizados são depositados em um substrato

(anodo), promovendo a modificação superficial destes materiais como ilustra a Figura 15.

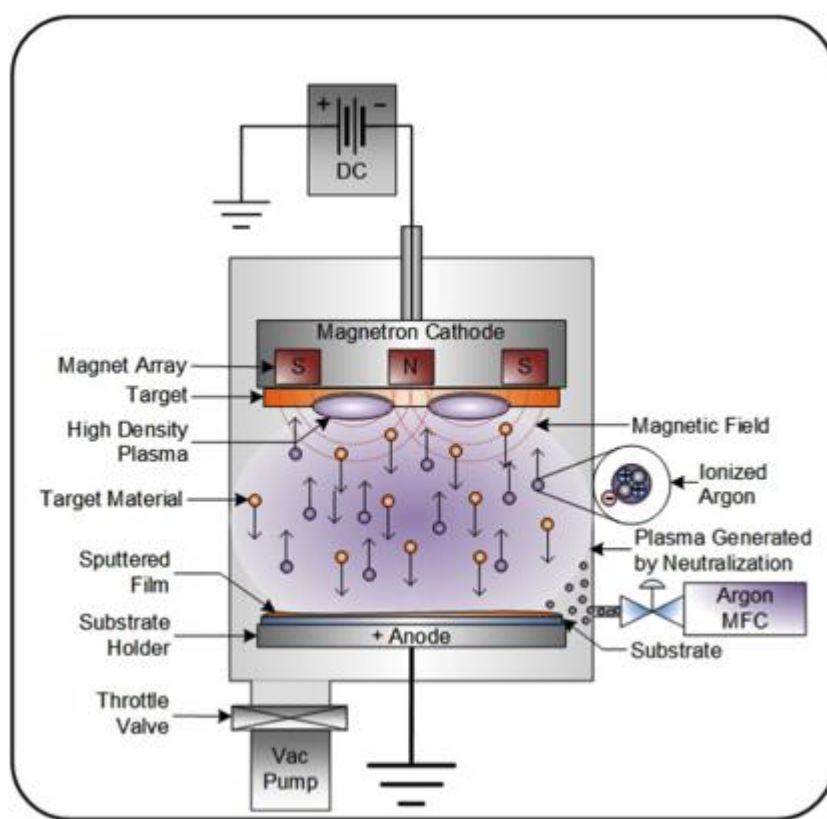


Figura 15 – Esquema funcionamento DC magnatron sputtering.

Fonte: SEMICORE Equipment, Inc. (2016)

Pós fotocatalisadores à base de TiO_2 (P25®) modificados superficialmente por Pt e Cu metálicos via sputtering foram sintetizados por Bernareggi et al. (2018) e avaliados na produção de H_2 . Foi constatado que a modificação por Pt e Cu metálico ao fotocatalisador formando antenas, aumentou em 6 vezes a produção de H_2 quando comparado ao fotocatalisador puro não modificado pela técnica.

3.8 Deposição de filmes cerâmicos pelo método drop-coating

A deposição de filmes fotocatalisadores em superfícies sólidas podem ser realizadas pelos mais diferentes métodos como por exemplo o dip-coating (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017), spin-coating (LIN et al., 2014). O método drop-coating para produção de filmes é amplamente empregado (YASUMORI; YANAGIDA; SAWADA, 2015; WANG et al., 2017; XU et al., 2017) e possui como vantagens a

simplicidade de aplicação, recobrimento homogêneo da superfície e a capacidade de infiltração nos poros de camadas previamente depositadas (HOROVITZ et al., 2016).

De forma simplificada o método consiste em depositar as resinas Pechini por gotejamento na superfície promovendo o total recobrimento do substrato com posterior tratamento térmico formando assim o filme. Este procedimento é repetido tantas vezes quanto necessário até atingir uma espessura de filme desejado. A Figura 16 ilustra o procedimento de preparo de filmes fotocatalisadores via método drop-coating.

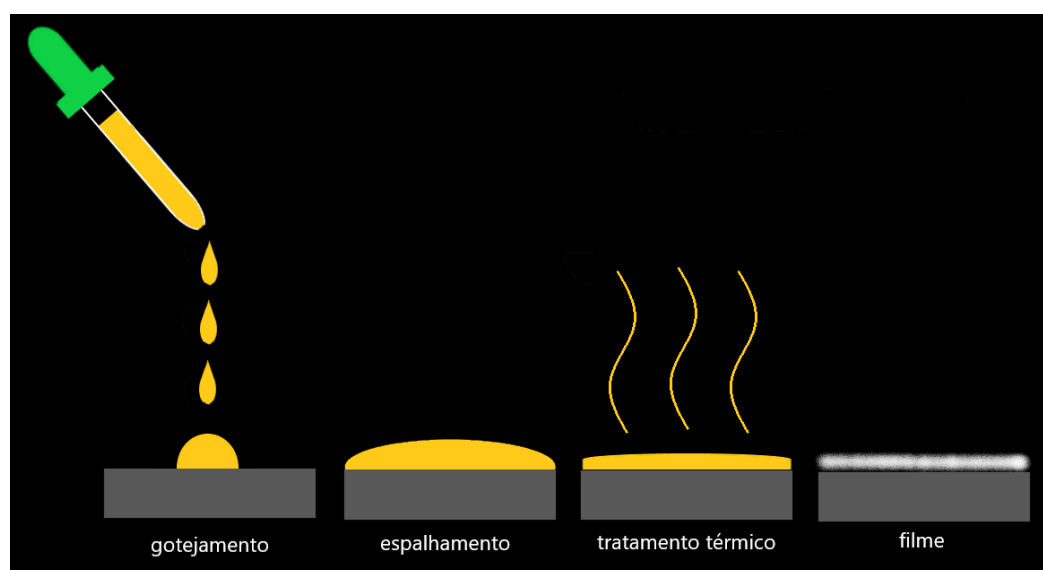


Figura 16 – Procedimento de preparo dos filmes fotocatalisadores pelo método drop-coating.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Para a síntese dos pós e filmes e realização dos ensaios fotocatalíticos foram utilizados reagentes específicos que estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados nos procedimentos.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Alfa Aesar	95
Etóxido de tântalo	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	Sigma-Aldrich	99,98
Óxido de tungstênio	WO_3	Sigma-Aldrich	99,9
Óxido de nióbio	Nb_2O_5	Sigma-Aldrich	99,9
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Synth	99
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5
Hidróxido de amônio	$(\text{NH}_4)\text{OH}$	Synth	28
Ácido fluorídrico	HF	Sigma-Aldrich	≥ 40
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sigma-Aldrich	97
Dióxido de titânio Anatase	TiO_2	Synth	99,9
P25	TiO_2	Evonik	$\geq 99,5$
Rodamina B	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	Synth	-
17 α -etinilestradiol	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	99,99
Metanol	CH_3OH	Sigma-Aldrich	$\geq 99,9$
Gás Carbônico	CO_2	AGA	99,99

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Preparo das soluções estoque Pechini

O método Pechini requer a preparação prévia das soluções estoque de titânio e dos demais metais modificadores. As soluções Pechini de titânio, estanho, nióbio, tântalo e tungstênio foram preparadas nas proporções 1(TTIP) : 4(AC) : 16(EG).

Para o preparo da resina de titânio, 100 mL de TTIP foram misturados à 302 mL de EG sob agitação constante e aquecidos à temperatura de 70°C por 2 h. Em seguida foram adicionados 260 g de AC e a temperatura elevada para 90 °C sob contínua agitação por mais 2 h para garantir a completa dissolução do ácido cítrico e a polimerização dos quelatos de titânio formados previamente. A solução resultante foi filtrada para remoção de possíveis precipitados obtendo-se assim a resina de titânio.

A resina de nióbio foi obtida de forma análoga à relatada por Spagnol et al. (2002) no qual 5 g de Nb₂O₅ foram aquecidos à 700 °C por 2 h e posteriormente resfriado em água. Em seguida este óxido foi solubilizado pela adição em excesso de ácido fluorídrico 1 mol L⁻¹ e o pH da solução ajustado em 8 pela adição de NH₄OH 1 mol L⁻¹. Em seguida foram adicionados 15 g de AC foi obtida uma suspensão de nióbio que foi centrifugada e lavada com água restando então a solução de nióbio. Por fim, a esta solução foram adicionados 18 mL de EG e a temperatura elevada a 90 °C sob agitação constante por 2 h obtendo-se então a resina de nióbio.

A resina de tungstênio foi obtida dissolvendo-se 5 g de WO₃ em 100 mL de uma solução contendo NH₄OH 1 mol L⁻¹ previamente aquecida a 70 °C. Em seguida foram adicionados 17 g de AC obtendo-se uma solução límpida. Finalmente com adição de 20 mL de EG e elevação da temperatura para 90 °C para promover reações de poliesterificação e a evaporação do excesso de água foi obtido a resina de tungstênio.

A resina de tântalo (ZANETTI et al., 2001) foi obtida adicionando-se 10 mL de etóxido de tântalo Ta(OC₂H₅)₅ à 35 mL de EG previamente aquecido a 70°C sob agitação constante e em seguida adicionado 30 g de AC e elevada a temperatura a 90°C promovendo a poliesterificação e formando a resina de tântalo.

A resina de estanho foi obtida dissolvendo-se 6 g de SnCl₂.2H₂O em HNO₃ sob agitação. O pH então foi ajustado em 9 pela adição de solução de NH₄OH 1 mol L⁻¹ que formou um precipitado branco. Os íons cloreto Cl⁻ foram eliminados por sucessivas lavagens com solução de NH₄OH (pH = 9) utilizando centrífuga, até que o teste por adição de solução de AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹ fosse negativo para o íon Cl⁻. Com a solução de hidróxido de estanho livre de íons Cl⁻, foram adicionados 290 g de AC com agitação constante e aquecimento à 70 °C. Por fim 340 mL de EG foram

adicionados e a temperatura elevada para 90 °C por 2 h formando assim a resina de estanho.

4.2.1 Padronização das soluções Pechini

O seguinte passo após a preparação das soluções estoque Pechini de titânio, estanho, nióbio, tântalo e tungstênio foram suas padronizações. Para tal foi utilizado o método gravimétrico com cadinhos de platina. Foram utilizados três cadinhos de platina, e a massa seca de cada cadinho foi medida, sendo estas massas chamadas de m_{c1} , m_{c2} e m_{c3} . Então foram adicionados aproximadamente 1 g de solução Pechini em cada cadinho, sendo que estas massas de solução também foram medidas e chamadas de m_{s1} , m_{s2} e m_{s3} .

Estas soluções foram calcinadas a 800 °C em forno, pelo período de 1 h, para garantir que todos os compostos orgânicos fossem oxidados a $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, restando no cadinho apenas o óxido do metal em questão. Os cadinhos foram resfriados e suas massas finais medidas, sendo chamadas de m_{c1+p1} , m_{c2+p2} e m_{c3+p3} correspondendo à $m_{\text{cadinho1}+\text{Pó1}}$, $m_{\text{cadinho2}+\text{Pó2}}$ e $m_{\text{cadinho3}+\text{Pó3}}$. Assim, de posse das massas m_{c+p} , m_c e m_s foi possível obter a concentração em (m(g) óxido / m(g) sol metal) nas soluções estoque Pechini como ilustra a Equação 19:

$$C_{\text{solução Pechini}} = \frac{\frac{m_{c1+p1}-m_{c1}}{m_{s1}} + \frac{m_{c2+p2}-m_{c1}}{m_{s2}} + \frac{m_{c3+p3}-m_{c3}}{m_{s3}}}{3} \quad (19)$$

4.3 Síntese dos pós e filmes fotocatalisadores

Pelo método Pechini, foram sintetizados pós fotocatalisadores à base de TiO_2 dopados com Nb, Ta e W em variadas concentrações % em massa calculando-se as composições molares de seus componentes de maneira a se obter 3,0 g de cada pó no final.

Os filmes foram sintetizados pelos métodos drop-coating e sputtering nos quais aos substratos foram depositados os fotocatalisadores compostos pelas composições mais fotoativas de cada dopante testados nos ensaios de descoloração do corante rodamina B.

4.3.1 Síntese dos pós fotocatalisadores pelo método Pechini

Estabelecidas as massas individuais das misturas das resinas Pechini para cada composição determinada o próximo passo foi aquecê-las em chapa sob agitação constante em uma temperatura de aproximadamente 180 °C até que a solução adquirisse forma vítrea, sendo então transferida para um forno e realizada uma pré-calcinação a 370 °C durante 4 h, na qual se obteve o material pré-calcinado (material com aparência de carvão em pó, devido à queima parcial dos precursores poliméricos que são orgânicos), posteriormente este material pré-calcinado foi macerado em almofariz de ágata, obtendo um pó finamente dividido. Por fim este material pré-calcinado foi tratado termicamente à temperatura final de 500 °C por 2 h. Os pós fotocatalisadores resultantes foram peneirados em peneira de granulometria 400 MESH estando assim prontos para os ensaios fotocatalíticos.

4.3.2 Síntese dos filmes fotocatalisadores via drop-coating e sputtering

De acordo com o modelo proposto, os filmes fotocatalisadores multicamadas foram depositados em placas de titânio metálico de dimensões (10 x 30 x 130) mm. Previamente, estas placas foram lixadas com lixa d'água número 800 e limpas com uma solução de Extran® para retirada de possíveis partículas de gordura aderidas à superfície da placa, e então secas e reservadas para a deposição. A Figura 17 ilustra o processo de deposição das multicamadas do filme fotocatalisador.

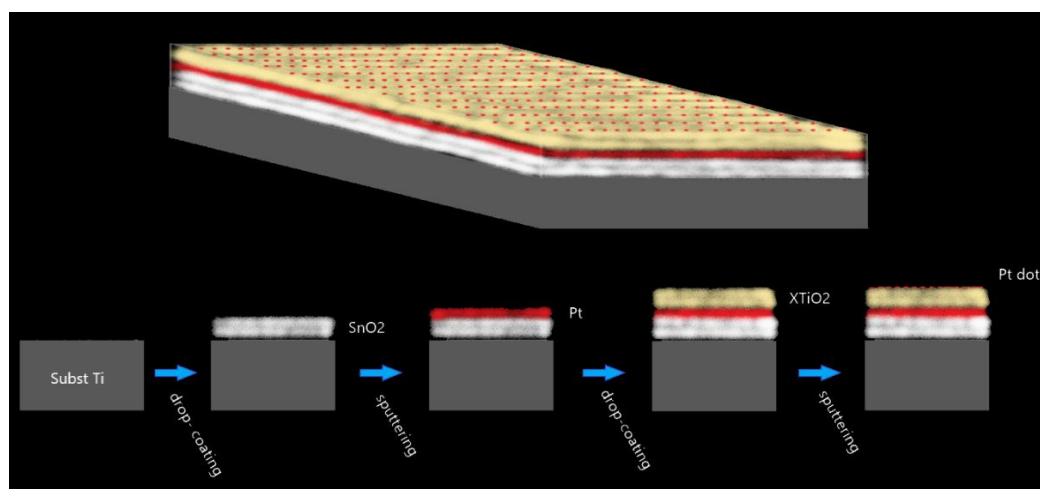


Figura 17 – Processo passo a passo de deposição das multicamadas do filme fotocatalisador.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes foram produzidos em 4 camadas (via drop-coating e sputtering) das quais o procedimento de deposição segue abaixo:

Primeira camada - SnO_2 : Por meio do método drop-coating, foram gotejados aproximadamente 1 mL da resina Pechini de estanho sobre a placa e este conteúdo espalhado por toda a superfície. Em seguida esta placa foi colocada no forno para o tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h empregando uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Após o resfriamento à temperatura ambiente, este processo foi repetido por 10 vezes. Ao final do processo foi obtido uma camada de SnO_2 homogênea e porosa.

Segunda camada - Pt metálica: O próximo passo foi depositar a segunda camada constituída de Pt metálica que foi depositada pelo método sputtering. As placas foram alocadas na câmara de deposição do aparelho (Sorensen DCS 600-1.7) sob o anodo e o alvo de Pt instalado no catodo então, a bomba de vácuo (Denton vacuum DV-502A) ligada até que se atingisse a pressão de 2×10^{-3} torr. Em seguida o argônio foi injetado dentro da câmara para promover a geração do plasma e o equipamento ligado. As condições de deposição adotadas foram um potencial de 370 V com corrente de 70 mA e o tempo de deposição de 10 min. Ao fim do processo foi obtido um depósito fino de brilho metálico característico que recobriu a camada porosa previamente depositada de SnO_2 . Para melhor aderência da camada depositada, as placas foram submetidas a um tratamento térmico em forno a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h empregando uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Terceira camada XTiO_2 : De forma similar a realizada na deposição da primeira camada de SnO_2 , as resinas Pechini de (X = Nb, Ta ou W) foram misturadas à resina Pechini de Ti de forma a se obter concentrações iguais aos dos pós fotocatalisadores dopados mais fotoativos de cada dopante. Estas resinas então foram gotejadas via método drop-coating, espalhadas e calcinadas em forno a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h empregando-se uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Após o resfriamento à temperatura ambiente, este processo também foi repetido por 10 vezes.

Quarta camada - Pt dots: Com as 3 camadas depositadas o último passo foi decorar os filmes superficialmente pela deposição dos dots (pontos) de Pt metálica por sputtering. O procedimento de deposição foi análogo ao utilizado para a deposição da segunda camada com o diferencial de que para a deposição dos dots, uma

máscara de fenolite de dimensões (2 x 150 x 150) mm com furos de 1 mm de diâmetro dispostos por toda sua extensão distados 3,5 mm entre si centro a centro foi colocada sobre os filmes no qual somente a parte furada desta máscara permitiu a passagem do plasma com as partículas metálicas de Pt formando os dots e as áreas não furadas protegeram a camada anterior impedindo o recobrimento das mesmas. Finalizado-se o processo foi realizado um tratamento térmico em forno a 500 °C por 1 h empregando-se uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.4 Ensaios de descoloração do corante rodamina B, degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol e de redução do CO₂

Os três experimentos fotocatalíticos foram realizados no mesmo reator e em triplicata utilizando-se cada pó e filme sintetizado. As condições de cada experimento estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros reacionais dos ensaios fotocatalíticos realizados.

Parâmetros reacionais	Experimento		
	Rodamina B	17 α -etinilestradiol	Redução CO ₂
Tempo de reação (min)	≤240	≤60	1440
Tempo retirada de amostras (min)	variável	variável	720
Velocidade de agitação (rpm)	150	150	150
Gás borbulhado	Ar atmosférico	Ar atmosférico	CO ₂
Volume solução (mL)	700	700	700
Concentração do analito	0,01 mmol L ⁻¹	100 ng mL ⁻¹	-
Quant. de pó fotocatalisador (mg)	350	350	350
Quantidade de filmes utilizados	1	1	1
Luz utilizada	UV	UV	UV
Volume de amostra coletada (mL)	5	5	5
Método de análise	UV-vis	CLAE-FLU	CG-FID

Fonte: Elaborado pelo autor

As soluções de rodamina B e de 17 α -etinilestradiol foram preparadas a partir da dissolução de soluções concentradas previamente preparadas. Já nas soluções utilizadas para as reações de CO₂ o pH destas soluções foram ajustados em 12 pela adição de uma solução concentrada de NaOH 2 mol L⁻¹ para garantir melhor dissolução do CO₂ (TSENG; CHANG; WU, 2002).

Nos experimentos realizados com os pós fotocatalisadores, antes do início da reação, as suspensões (solução com analito mais o pó fotocatalisador) foram submetidas a desaglomeração das partículas em ultrassom por 10 min para garantir uma melhor dispersão dos pós fotocatalisadores nas soluções e também, a saturação prévia por borbulhamento do respectivo gás por 30 min sendo que depois do início das reações este borbulhamento e a agitação foram contínuos, salvo, no experimento de redução do CO₂ em que o borbulhamento foi cessado com o início da reações.

Depois destes procedimentos prévios uma amostra foi coletada (branco t = 0 min) e a luz UV (Germicida Osram GNS-11 W, 254 nm) foi ligada iniciando a contagem de tempo da reação. Nos respectivos tempos predeterminados as amostras foram coletadas e centrifugadas (Centrífuga Fanem - Modelo 206 BL) e reservadas para posterior análise.

Os procedimentos adotados nos ensaios fotocatalíticos utilizando-se as placas com os filmes depositados foram realizados de forma similar aos realizados com pós fotocatalisadores, salvo, não serem necessárias a desaglomeração e a centrifugação das amostras uma vez que os filmes foram fixados às placas e não houve desprendimento de material durante as reações. As placas de dimensões 3 cm por 13 cm recobertas com o filme fotocatalisador foram montadas ao reator com o auxílio de um prendedor do tipo “jacaré” por meio de uma haste acoplada na tampa.

O reator em funcionamento e a placa com o filme fotocatalisador depositado estão ilustrados na Figura 18.

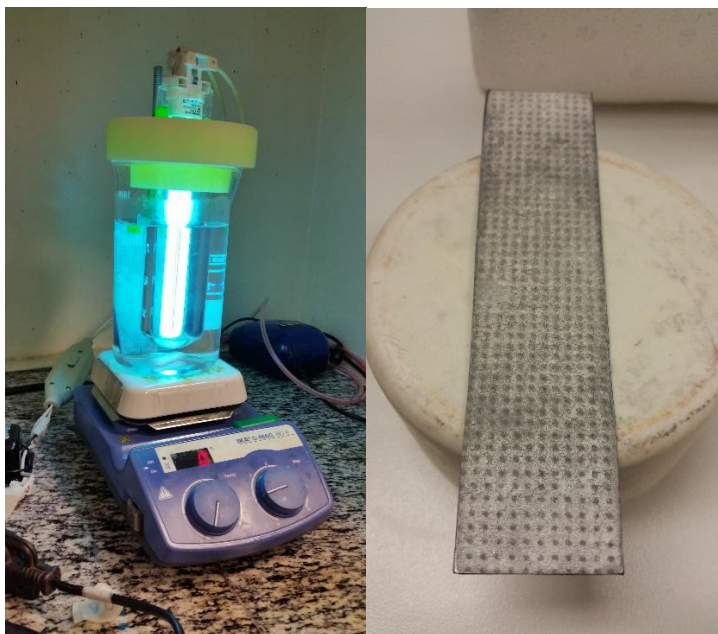


Figura 18 – Esquema montagem reator no ensaio de redução do CO₂ e detalhe da placa com filme fotocatalisador depositado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 Métodos de caracterização

4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas utilizando-se os parâmetros de medidas de fonte de radiação a linha de emissão do cobre (Cu K α , $\lambda = 0,154$ nm), com tensão de aceleração de 42 kV, corrente de 120 mA e velocidade de varredura de 4° 2 θ min⁻¹, a fim de se verificar a cristalinidade do material, sendo assim possível identificar as fases cristalinas presentes nos fotocatalisadores à base de TiO₂.

4.5.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld têm como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do

tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal. Esses parâmetros permitem calcular, por meio de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma obtido e a diferença entre ambos é então minimizada variando os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando-se um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural. O programa utilizado para fazer os refinamentos foi o GSAS EXPGUI.

4.5.3 Espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinação de band gap

Os catalisadores foram submetidos à caracterização por espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis, utilizando um espectrofotômetro UV/Vis/NIR Lambda 1050, da Perkin Elmer, com varredura de 800 a 200 nm e largura da banda espectral de 1 nm. O valor do band-gap dos óxidos foi obtido utilizando-se a função de remissão de Kubelka-Munk, descrita na Equação 20 (LAGORIO, 2004).

$$F(R) = ((1-R)^2/2R) \quad (20)$$

Esta equação relaciona a função remissão $F(R)$ com a medida no modo de refletância pelo espectrofotômetro. O gráfico de Tauc (WOOD; TAUC, 1972) pode ser obtido pelo quadrado da multiplicação da função remissão pela energia de fótons versus a energia de fótons, ou seja: $(F(R).E)^2$ versus E . Sendo que o valor numérico do band-gap pode ser obtido extrapolando-se a linearização da curva na região exponencial, para o eixo das abscissas, quando $(F(R).E)^2 = 0$.

4.5.4 Caracterização por fisissorção de nitrogênio S_{BET}

Este método de análise realiza medidas de área de superfície específica pela determinação do volume de gás N_2 adsorvido na superfície dos catalisadores. As medidas de S_{BET} foram realizadas num equipamento de análise de adsorção de N_2 (B.E.T. - Micrometrics ASAP 2010).

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura FEG/SEM (MEV-EDS)

As micrografias foram realizadas por um microscópio do tipo Field Emission Scanning Electron Microscope, da marca JEOL e modelo JSM-7500F de ampliação máxima 1.000.000 de vezes, que se encontra no laboratório LIEC. Os pós fotocatalisadores foram previamente suspensos em acetona e submetidas a ultrassom para dispersão do pó, posteriormente uma gota desta suspensão foi adicionada ao porta amostras de silício, e a acetona deixada evaporar naturalmente. A tensão de aceleração utilizada foi de 2,0 a 7,0kV.

4.5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análises de XPS foram realizadas no equipamento da ScientaOmicron, modelo ESCA+ espectrômetro equipado com uma fonte de Raios X monocromática (K-Alpha 1486,6 eV) e um analisador de elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução e equipado com 125 canais individuais de detecção. Durante as medidas a pressão da câmara de análise foi da ordem de 2×10^{-9} mbar e os espectros de survey e alta resolução foram registrados com uma resolução em energia de 50 e 20 eV, respectivamente.

4.5.7 Caracterização por fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente utilizando-se um laser (Kimmon Koha) com fonte de excitação focado a 200 μm com potência constante de 5 mW. O sinal de luminescência foi disperso por um espectrômetro (Andor/Shamrock) e detecção por dispositivo de carga acoplada de silício (Andor/Idus BU2)

4.6 Métodos de quantificação

4.6.1 Espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis)

Para avaliar a descoloração do corante rodamina B, foi utilizado um espectrofotômetro da marca FEMTO, modelo CIRRUS 80. O aparelho foi ajustado no modo de leitura pontual, sendo que o comprimento de onda utilizado foi de 554 nm (banda de máxima absorção da rodamina B).

4.6.2 Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-FID)

O metanol produto da reação de redução do CO_2 foi analisado por cromatografia gasosa, utilizando-se para tal um cromatógrafo gasoso CG-FID modelo Trace CG Ultra da marca Thermo Scientific, com amostrador Triplus do tipo injeção líquida, pela técnica cromatografia gasosa. Uma alíquota 1,0 mL da solução analisada foi transferida para um vial de 2,0 mL devidamente fechado e injetada o volume de 1 μL no cromatógrafo gasoso. A coluna utilizada foi a TR-BD (70% cianopropilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme, o gás de arraste foi hélio com vazão de 10 mL min^{-1} . A temperatura do injetor foi mantida a 250°C e a do detector a 260°C no modo split (razão 1/10). A rampa de aquecimento aplicada a coluna foi de $30^\circ\text{C min}^{-1}$ até 140°C e mantido nesta temperatura por 1 min. O tempo médio de retenção do metanol analisado nas corridas foi de 0,38 min. Para a obtenção da curva analítica padrões de metanol de concentrações que variavam de 0 a 50 ppm foram injetados em triplicata e pela regressão das áreas resultantes destes diferentes padrões chegou-se a Equação 21.

$$A = 9,96387x - 12,6077 \quad r^2 = 0,981 \quad (21)$$

Em que A, corresponde área do pico e x a concentração de metanol em ppm.

4.6.3 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (CLAE-FLU)

As análises de degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol foram realizadas no cromatógrafo líquido com detector de fluorescência (HPLC/FLU) modelo Varian LC-920 com coluna Luna (Phenomenex) C18 (4,6 mm x 250 mm x 5 μ m). Foi utilizado uma fase móvel composta por MeCN (acetonitrila) 0,1% H₃CCOOH:H₂O 0,1% H₃CCOOH com vazão de 1 mL min⁻¹ em modo de eluição isocrático 40%A (H₂O) e 60%B (MeCN). O volume de amostra injetado em cada análise foi de 20 μ L com coluna na temperatura de 27 °C e detector Flu (λ_{exc} =230 nm, λ_{emi} =360 nm). Para a obtenção da curva analítica padrões de 17 α -etinilestradiol de concentrações que variavam de 0 a 100 ng mL⁻¹ foram injetados em triplicata e pela regressão das áreas resultantes destes diferentes padrões chegou-se a Equação.

$$A = 13,2962x + 0,0408x^2 \quad r^2 = 0,996 \quad (22)$$

Em que A, corresponde área do pico e x, a concentração do hormônio 17 α -etinilestradiol em ng mL⁻¹.

4.7 Nomenclatura dos pós e filmes fotocatalisadores

A nomenclatura dos pós fotocatalisadores que foram adotados neste trabalho seguiram a seguinte lógica.



Em que:

X – Dopante no qual X = Nb, Ta ou W.

TiO₂ – Matriz base constituinte de todos os fotocatalisadores sintetizados.

500 °C – temperatura final de calcinação do pó fotocatalisador.

A nomenclatura dos filmes fotocatalisadores que foram adotados neste trabalho seguiram o seguinte esquema.



Em que:

Ti – placa de titânio (substrato) onde foram depositados todos os filmes.

SnO₂ – Primeira camada constituinte de todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.

Pt – Segunda camada de platina metálica constituinte de todos os filmes fotocatalisadores sintetizados depositado por sputtering.

XTiO₂ – Terceira camada constituída pelo fotocatalisador dopado no qual X = Nb, Ta ou W.

Pt● – Decoração superficial de pontos circulares (dots) de platina metálica depositados por sputtering constituinte de alguns filmes fotocatalisadores sintetizados.

5. Resultados e discussão

5.1 Pré estudo para avaliação das melhores condições de síntese dos pós fotocatalisadores

Um estudo prévio foi realizado com o intuito de avaliar as melhores condições de síntese dos pós fotocatalisadores. Para tal, foram sintetizados pós fotocatalisadores dopados com W nas concentrações que variaram de 0,0 a 10,0% em massa de dopante, calcinados nas temperaturas de 500 °C e 750 °C que foram avaliados em ensaios de descoloração do corante rodamina B e caracterizados por MEV e DRX. Por meio da caracterização por MEV buscou-se analisar a morfologia e o tamanho das partículas dos pós e pela degradação do corante rodamina B a faixa de concentração de dopante mais fotoativo e finalmente por DRX as fases cristalinas do TiO_2 que constituem estes fotocatalisadores.

5.1.1 Ensaios investigativos de descoloração do corante rodamina B

Os ensaios de degradação do corante rodamina B foram realizados com todos os pós fotocatalisadores dopados com W calcinados nas temperaturas de 500 °C e 750 °C e os resultados comparados com os pós comerciais Anatase Synth® e P25®. Os resultados obtidos para os pós calcinados em 500 °C e 750 °C estão ilustrados respectivamente nas Figuras 19 e 20.

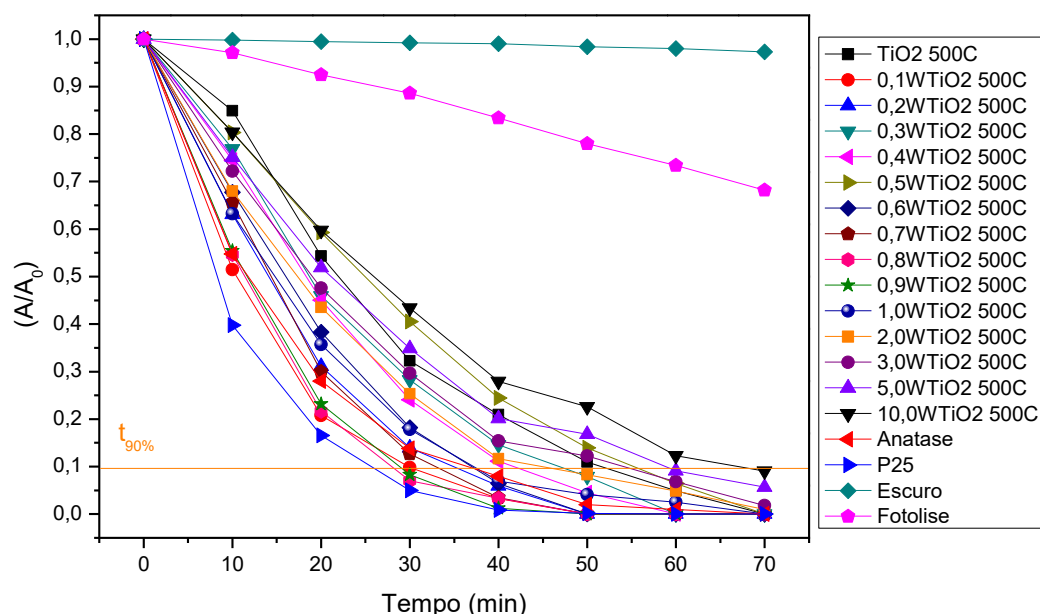


Figura 19 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B no pré estudo, utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W calcinados a 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

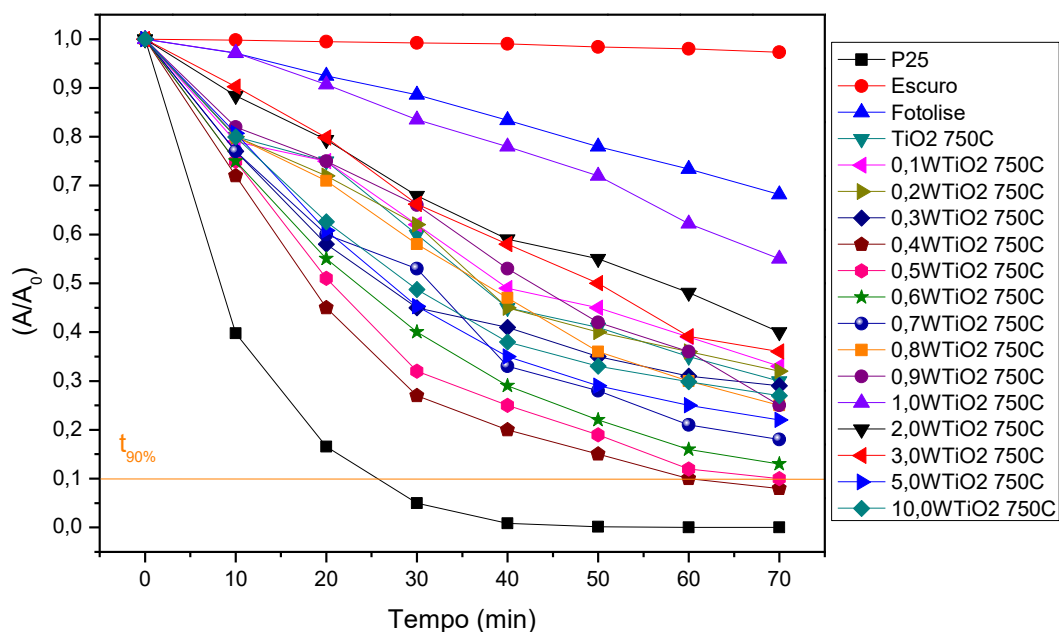


Figura 20 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B no pré estudo, utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W calcinados a 750 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise comparativa entre os dois gráficos observa-se claramente que o desempenho fotocatalítico dos pós calcinados a 500 °C são superiores aos desempenhos obtidos pelos pós calcinados à 750 °C uma vez que somente duas composições calcinadas à 750 °C conseguiram alcançar 90% descoloração do corante rodamina B (Tabela 3) ao passo que todas as composições calcinadas a 500 °C alcançaram este feito em até 70 min de reação sendo que algumas composições obtiveram atividade catalítica superiores a anatase Synth® e semelhantes ao P25®. Tais resultados podem ser justificados pelo tamanho das partículas e fases cristalográficas do TiO₂ que constituem estes pós calcinados em 500 °C e 750 °C.

Os tempos $t_{90\%}$ de descoloração obtidos para todos os fotocatalisadores analisados no pré estudo estão ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tempos $t_{90\%}$ de descoloração obtidos no pré estudo.

Fotocatalisador	Tempo $t_{90\%}$ (min)	Fotocatalisador	Tempo $t_{90\%}$ (min)
TiO ₂ 500°C	52	TiO ₂ 750°C	>70
0,1WTiO ₂ 500°C	30	0,1WTiO ₂ 750°C	>70
0,2WTiO ₂ 500°C	35	0,2WTiO ₂ 750°C	>70
0,3WTiO ₂ 500°C	47	0,3WTiO ₂ 750°C	>70
0,4WTiO ₂ 500°C	42	0,4WTiO ₂ 750°C	60
0,5WTiO ₂ 500°C	55	0,5WTiO ₂ 750°C	70
0,6WTiO ₂ 500°C	37	0,6WTiO ₂ 750°C	>70
0,7WTiO ₂ 500°C	33	0,7WTiO ₂ 750°C	>70
0,8WTiO ₂ 500°C	28	0,8WTiO ₂ 750°C	>70
0,9WTiO ₂ 500°C	29	0,9WTiO ₂ 750°C	>70
1,0WTiO ₂ 500°C	37	1,0WTiO ₂ 750°C	>70
2,0WTiO ₂ 500°C	45	2,0WTiO ₂ 750°C	>70
3,0WTiO ₂ 500°C	54	3,0WTiO ₂ 750°C	>70
5,0WTiO ₂ 500°C	59	5,0WTiO ₂ 750°C	>70
10,0WTiO ₂ 500°C	67	10,0WTiO ₂ 750°C	>70
P25®	26	Anatase Synth®	37

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Caracterização investigativa por MEV da morfologia dos fotocatalisadores calcinados em 500 °C e 750 °C

Para melhor compreensão dos resultados obtidos no pré estudo de descoloração do corante rodamina B, os fotocatalisadores calcinados a 500 °C (TiO₂500°C e 10,0WTiO₂500°C) e os fotocatalisadores calcinados a 750°C (TiO₂750°C e 10,0WTiO₂750°C), foram analisados por MEV para avaliação da morfologia e o tamanho das partículas que os constituem. As micrografias relativas aos pós supracitados estão ilustradas na Figura 21.

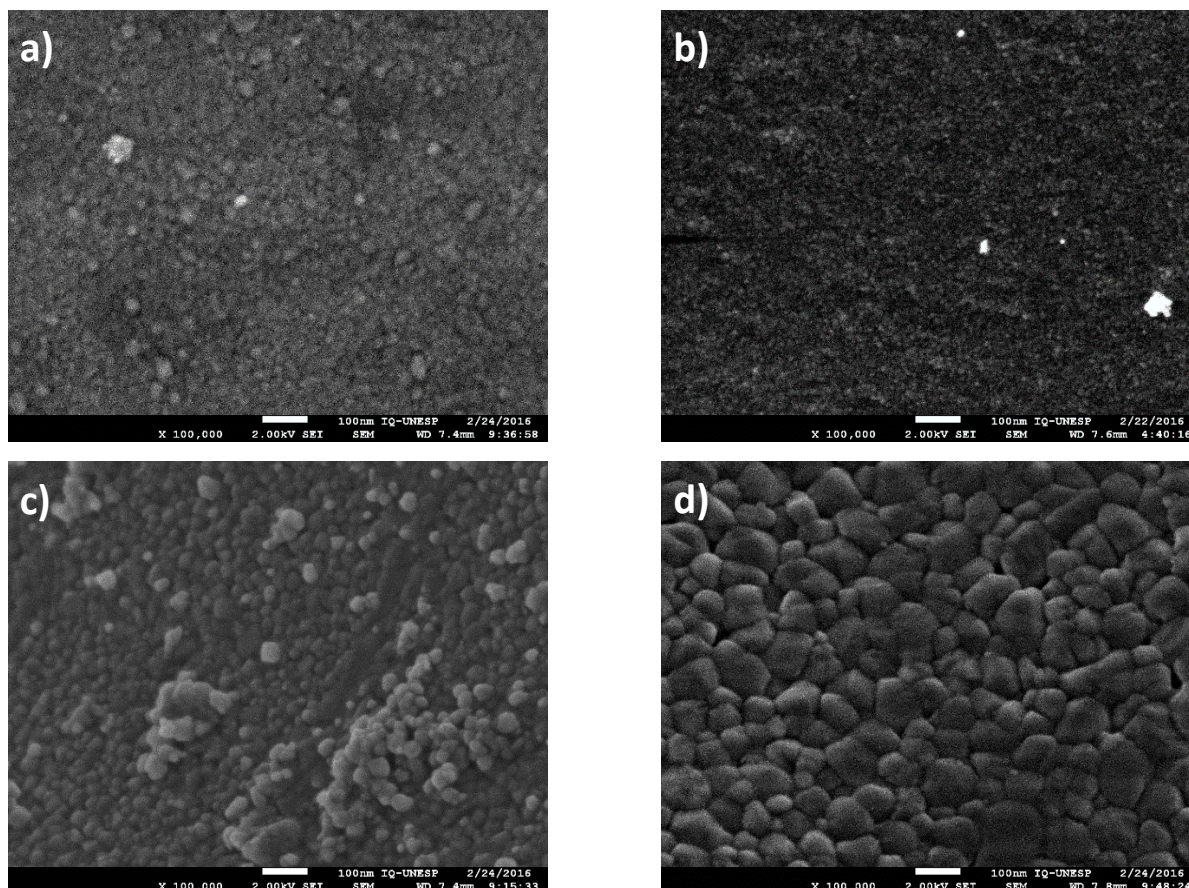


Figura 21 – Micrografias relativas aos fotocatalisadores: a) $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $10,0\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $\text{TiO}_2 750^\circ\text{C}$ e d) $10,0\text{WTiO}_2 750^\circ\text{C}$ ampliados 100.000 vezes.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias ilustram o efeito da temperatura no tamanho das partículas nos pós fotocatalisadores. Os fotocatalisadores ilustrados na Figura 21 a) $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ e Figura 21 b) $10,0\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$ calcinados à 500°C possuem tamanhos de partículas da ordem de 10 nm ao passo que os fotocatalisadores ilustrados na Figura 21 c) $0,0\text{WTiO}_2 750^\circ\text{C}$ e na Figura 21 d) $10,0\text{WTiO}_2 750^\circ\text{C}$ calcinados a 750°C possuem tamanhos de partículas superiores a 30 nm. Quanto menor o tamanho das partículas maior é a área de superfície do fotocatalisador e, por conseguinte, maior a atividade fotocatalítica, o que justifica os resultados superiores obtidos nos pós calcinados a 500°C avaliados no pré estudo de degradação do corante rodamina B. Portanto, a temperatura de calcinação de 500°C dos pós fotocatalisadores se apresenta como a temperatura mais apropriada a fim de se obter uma maior atividade catalítica.

5.1.3 Caracterização investigativa por DRX das fases cristalinas presentes nos fotocatalisadores calcinados em 500 °C e 750 °C

Outro ponto que necessitou de uma investigação mais aprofundada para justificar os resultados obtidos no pré estudo de descoloração do corante rodamina B, foi a avaliação de quais eram as fases cristalinas presentes nos pós fotocatalisadores calcinados nas duas temperaturas. Para tanto, os quatro fotocatalisadores analisados por MEV foram analisados por DRX que é um método capaz de avaliar as fases que constituem estes pós. Os difratogramas obtidos destes fotocatalisadores estão ilustrados na Figura 22.

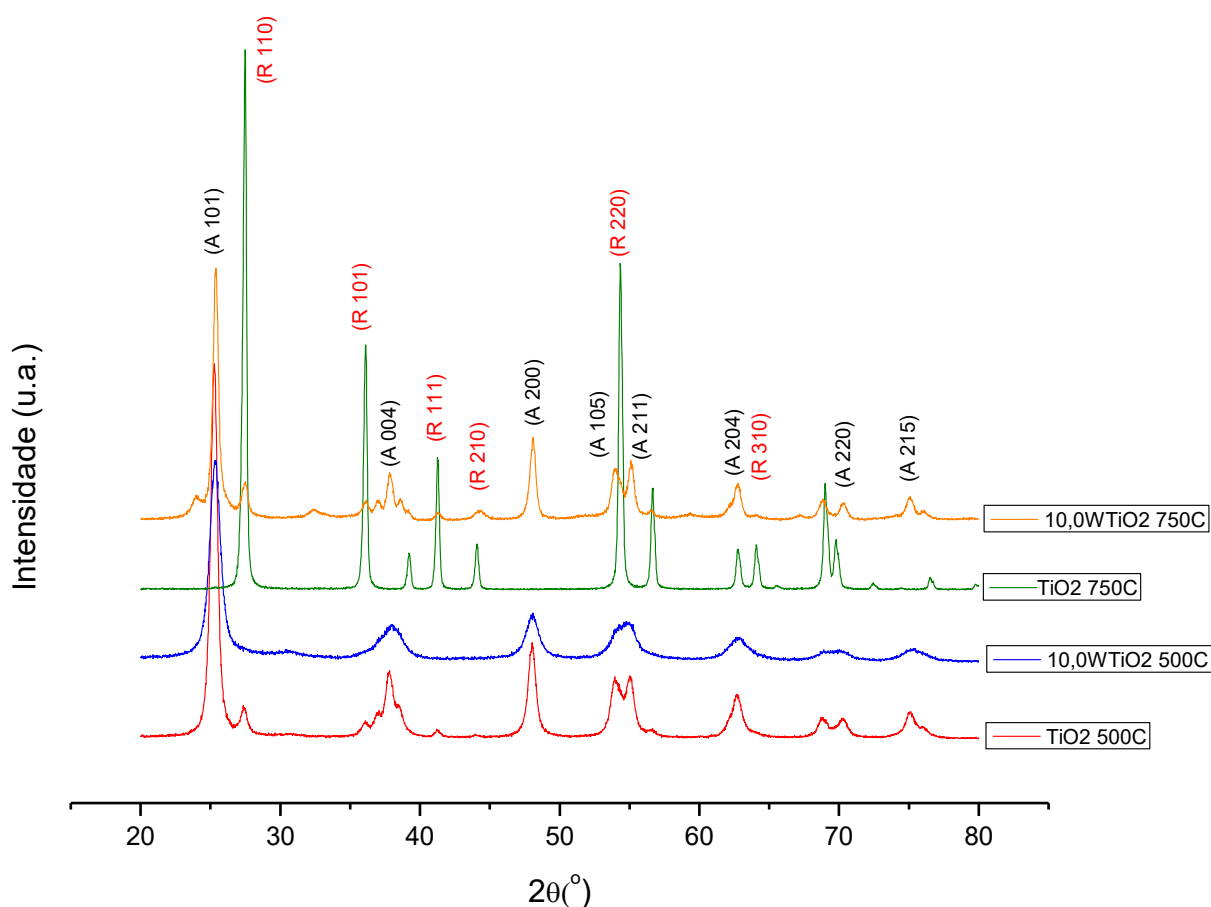


Figura 22 – Difratogramas relativos aos fotocatalisadores dopados com tungstênio TiO₂500°C; 10,0WTiO₂500°C; TiO₂750°C e 10,0WTiO₂750°C em diferentes temperaturas de calcinação para investigação das fases cristalinas presentes comparados com os padrões TiO₂ rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO₂ anatase syn (A) JCPDS 84-1285.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que os fotocatalisadores TiO₂500°C e 10,0WTiO₂750°C se constituem por uma mistura entre as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂. Já o

fotocatalisador $\text{TiO}_2 750^\circ\text{C}$ se constitui somente pela fase rutilo e o fotocatalisador $10,0\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$ somente pela fase anatase.

A presença de 100% da fase rutilo observado no fotocatalisador $\text{TiO}_2 750^\circ\text{C}$ gera uma preocupação pelo fato da fase rutilo ser menos fotoativa que a anatase (LUTRELL et al., 2014) alertando que a temperatura final de calcinação de 750°C não seja favorável.

Entretanto, os fotocatalisadores $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ e $10,0\text{WTiO}_2 750^\circ\text{C}$ se apresentam como uma mistura das duas fases, fato positivo ao se levar em consideração o efeito de formação de heteroestruturas que promove um aumento no tempo de recombinação de cargas (LOW; CHENG; YU, 2017). Embora esta mistura de fases tenha ocorrido no fotocatalisador $10,0\text{WTiO}_2 750^\circ\text{C}$ calcinado a 750°C devido ao fato, relatado previamente com o fotocatalisador puro $\text{TiO}_2 750^\circ\text{C}$ que se apresentou 100% na forma rutilo, logo, a temperatura de 500°C se apresenta como temperatura final de calcinação mais apropriada.

Comparando-se entre si os fotocatalisadores calcinados na mesma temperatura, podemos observar que a dopagem com W promove a estabilização da fase anatase. Podemos observar que o fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ constituído por uma mistura de fases anatase e rutilo quando adicionado 10% de W em massa a este fotocatalisador formando o $10,0\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$ a fase rutilo desaparece. Quando comparamos o fotocatalisador $\text{TiO}_2 750^\circ\text{C}$ que se constitui 100% rutilo quando adicionado 10% de W em massa formando o fotocatalisador $10,0\text{WTiO}_2 750^\circ\text{C}$ a fase anatase se faz presente em maior quantidade que o rutilo, confirmando esta estabilização.

Portanto, com os resultados obtidos por MEV e DRX, podemos concluir que a temperatura ideal de calcinação dos fotocatalisadores foi 500°C e que esta temperatura de calcinação garante que os fotocatalisadores se apresentem 100% na forma anatase ou uma mistura de fases anatase (majoritária) e rutilo.

Com respeito a concentração de dopante, pelos resultados obtidos no pré estudo de descoloração do corante rodamina B, pudemos constatar que as composições calcinadas tanto em 500°C quanto em 750°C com concentrações em massa de dopante inferiores a 1 % alcançaram as maiores atividades.

Com base nos resultados obtidos neste pré estudo, deste ponto em diante foi definido que o foco de estudo deste trabalho se restringiria a síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de pós e filmes fotocatalisadores dopados com Nb, Ta e W nas concentrações % em massa de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; e 0,8 calcinados na temperatura final de 500 °C.

5.2 Caracterização dos pós fotocatalisadores dopados com Nb, Ta e W

Definidos os parâmetros ideais no pré estudo, o próximo passo foi a caracterização dos fotocatalisadores sintetizados. Pela caracterização dos fotocatalisadores foram verificadas, entre outros, as fases cristalinas constituintes a morfologia e o tamanho das partículas além dos tipos de defeitos presentes gerados pela dopagem e também o estado de oxidação superficial destes dopantes.

5.2.1 Caracterização por difração de Raios X e Rietveld

A primeira técnica de caracterização utilizada foi a difração de Raios X. Pela difração de Raios X, foi possível identificar as fases cristalográficas do TiO_2 presentes nos fotocatalisadores. Pelo refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld foram extraídas informações sobre parâmetros de cela e tamanho dos cristalitos (equação de Scherrer) além da quantificação das fases cristalinas constituintes.

Para o cálculo do diâmetro médio das partículas foi utilizado a equação de Scherrer ilustrada na Eq. 23.

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (23)$$

Em que D é o diâmetro médio das partículas, k é a constante que depende da forma das partículas (para partículas esféricas $k = 0,9$), λ é comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β (2θ) a largura à meia altura do pico de difração.

Os difratogramas dos fotocatalisadores dopados com Nb estão ilustrados na Figura 23.

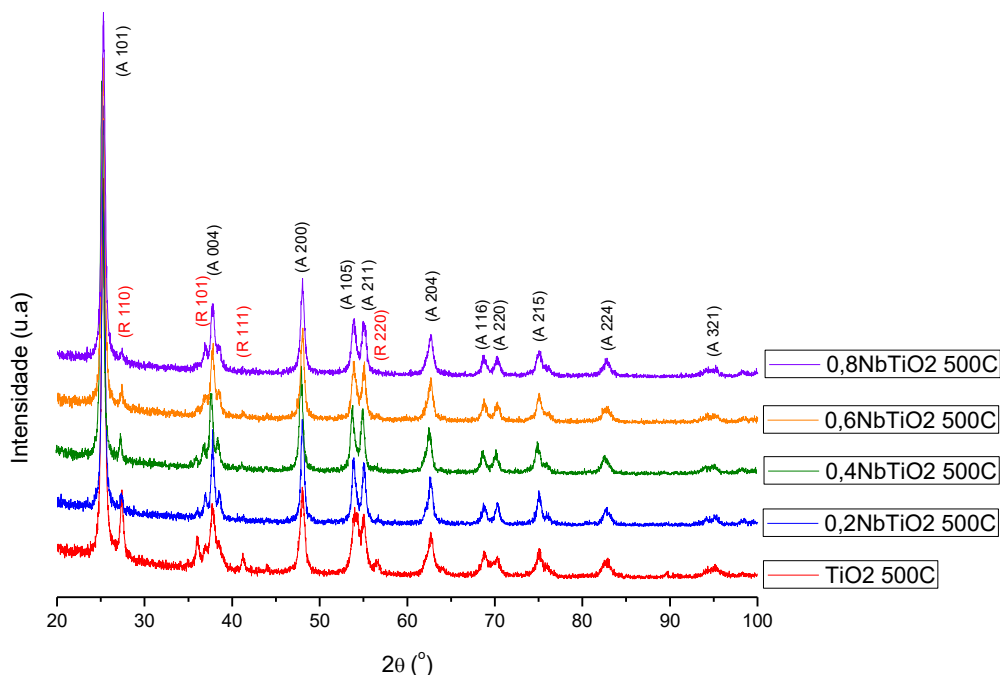


Figura 23 - Difratomogramas de Raios X sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb comparados com os padrões: TiO_2 rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO_2 anatase syn (A) JCPDS 84-1285.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos difratogramas obtidos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb pode-se observar que os mesmos se constituem por uma mistura das fases anatase e rutilo do TiO_2 e a formação de outras fases não foi constatada. Como discutido no pré estudo, a temperatura de 500 °C em que estes fotocatalisadores foram calcinados, foi suficiente para iniciar a transformação de fases de anatase para rutilo. Por meio da análise dos picos na região $2\theta = 27,5^\circ$ relativo a fase rutilo (110) pode-se observar uma tendência na diminuição de intensidade dos picos com o aumento da concentração do dopante o que infere que incorporação de Nb a rede do TiO_2 esteja promovendo a estabilização da fase anatase.

Para uma elucidação mais precisa da composição das fases presentes nestes fotocatalisadores dopados com Nb, estes difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld. O método de Rietveld, de forma simplificada, é um método de ajuste e refinamento dos difratogramas de Raios X que permite o cálculo e a obtenção de informações de estrutura e composição do material cristalino analisado tais como parâmetros de rede, volume de cela, tamanho de cristalito e quantificação da concentração das fases cristalinas presentes. A Figura 24 ilustra os difratogramas dos fotocatalisadores dopados com Nb refinados pelo método de Rietveld.

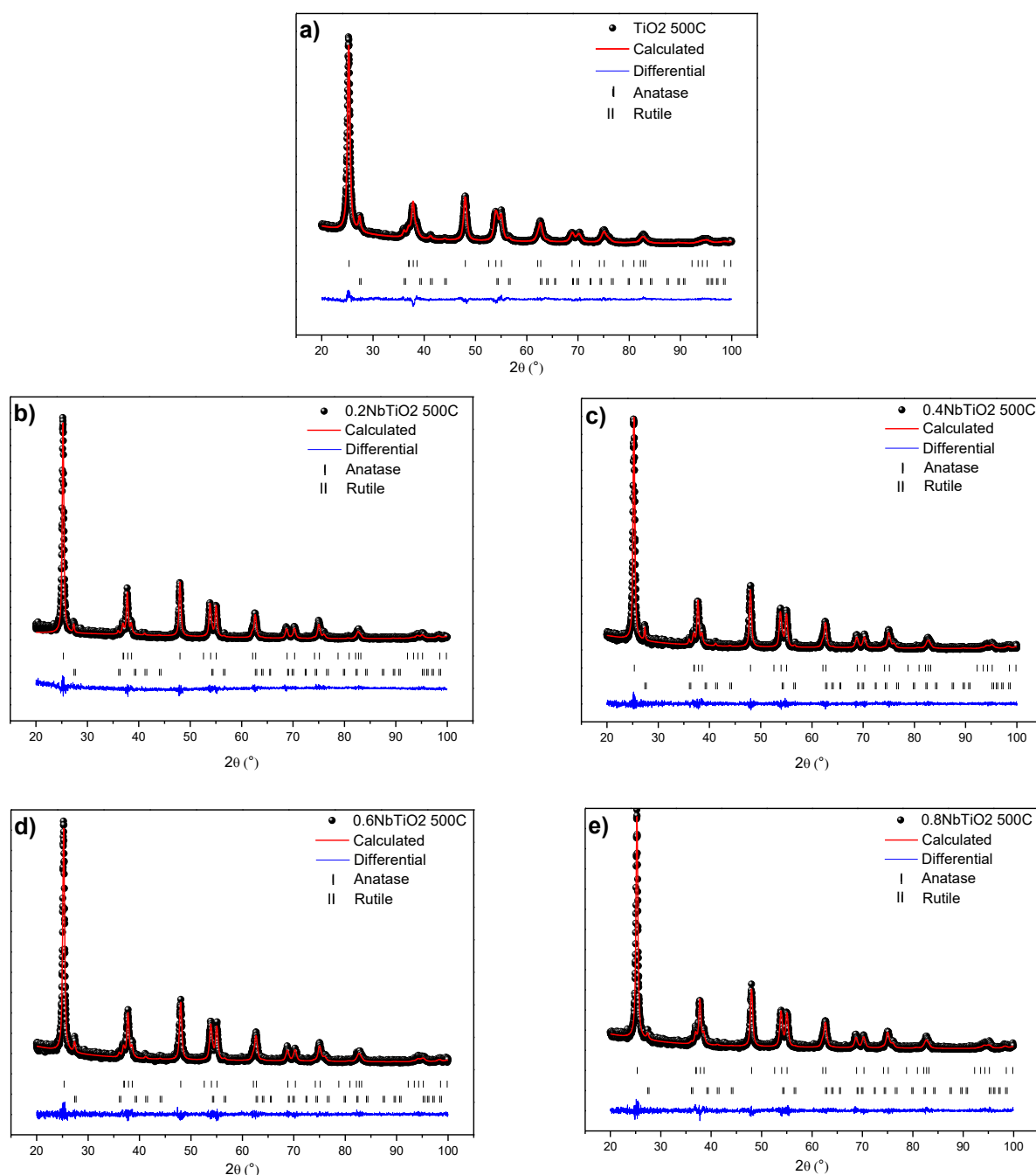


Figura 24 - Difratoigramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós fotocatalisadores dopados com Nb: a) TiO₂500°C; b) 0,2NbTiO₂500°C; c) 0,4NbTiO₂500°C; d) 0,6NbTiO₂500°C e e) 0,8NbTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos difratogramas refinados por Rietveld, os pontos em preto correspondem ao difratograma original, em vermelho a curva calculada sobreposta ao difratograma original, as marcações I e II correspondem as posições dos “picos de Bragg” relativas as fases anatase e rutile respectivamente e em azul a curva diferencial relativa ao ajuste calculado pelo refinamento que define a qualidade do refinamento feito. Pode-

se observar que os refinamentos feitos seguem o perfil dos difratogramas e que o perfil da curva diferencial se aproxima de uma reta o que indica que os refinamentos são satisfatórios e precisos. Os dados extraídos do refinamento dos fotocatalisadores dopados com Nb estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores das porcentagens em massa de anatase e rutilo, volume de cela e tamanho de cristalito calculados pelo refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld nos pós fotocatalisadores dopados com Nb.

Fotocatalisador	Anatase			Rutilo		
	Massa (%)	Volume Cella (Å ³)	Tamanho Cristalito Scherrer (nm)	Massa (%)	Volume Cella (Å ³)	Tamanho Cristalito Scherrer (nm)
TiO ₂ 500°C	90,59	136,44	14,4	9,41	62,50	17,0
0,2NbTiO ₂ 500°C	96,15	136,53	22,6	3,85	62,58	21,0
0,4NbTiO ₂ 500°C	94,79	136,57	20,9	5,21	62,51	25,6
0,6NbTiO ₂ 500°C	94,91	136,52	19,4	5,09	62,52	22,7
0.8NbTiO ₂ 500°C	95,88	136,62	17,7	4,12	62,53	23,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Corroborando com os resultados da análise dos difratogramas de Raios X, constatou-se que a dopagem com Nb promoveu uma diminuição (da ordem de 5%) da quantidade da fase rutilo presente nos fotocatalisadores passando de 9,41% no fotocatalisador não dopado TiO₂500°C para até 3,85% como observado para o fotocatalisador 0,2NbTiO₂500°C demonstrando que a adição de Nb a rede do TiO₂ age como estabilizador da fase anatase. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados foram de 19 nm para a fase anatase e de 22 nm para a fase rutilo.

Uma forma de avaliação da ocorrência da dopagem nos fotocatalisadores se faz pela análise da modificação do volume da cela unitária da matriz a ser dopada. Primeiramente, para que uma dopagem seja efetiva, se deve considerar o tamanho do dopante. Neste caso, devemos utilizar um dopante que possua um raio catiônico

próximo ($\pm 10\%$) ao tamanho do cátion da matriz no caso o Ti ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 74,5 \text{ pm}$), ou seja, o dopante deve possuir raio catiônico que esteja na faixa entre 67 pm e 82 pm (neste caso $r_{\text{Nb}^{5+}} = 78 \text{ pm}$) o que satisfaz essa condição. Caso essa diferença entre raios fosse maior que 10% a dopagem seria prejudicada ou até ineficaz acarretando, por exemplo, a formação de outras fases não desejadas.

No caso do TiO_2 , há uma diferença de volume e espaços intersticiais entre as celas de anatase e rutilo. De forma geral, metais com raios catiônicos próximos ao do Ti da matriz, tendem a se inserir a matriz de forma substitucional ao passo que metais com raios catiônicos pouco próximos ($\pm 10\%$) de forma intersticial (LIN; SHIH, 2016). Comparando-se as celas unitárias da anatase e do rutilo ambas são tetragonais, entretanto, por ser mais volumosa a cela da anatase possui maior espaço vazio interno o que pode possibilitar ou facilitar dopagens intersticiais de cátions maiores que o Ti^{4+} ao passo que o rutilo, por ser mais compacta, a dopagem é preferencialmente substitucional.

A ocorrência efetiva da dopagem pôde ser observada analisando-se o aumento dos volumes das celas de anatase e rutilo. Com respeito a cela anatase podemos observar que para o fotocatalisador não dopado $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ seu volume foi de $136,44 \text{ \AA}^3$ e este valor aumentou para os quatro fotocatalisadores dopados chegando a $136,62 \text{ \AA}^3$ (maior volume calculado) no fotocatalisador $0.8\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ justificado pela inserção de Nb à cela o que promoveu uma expansão da mesma. Quanto a cela rutilo pode-se observar a mesma expansão, só que em menor magnitude, em que o fotocatalisador puro $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ possui um volume calculado de $62,50 \text{ \AA}^3$ e os quatro fotocatalisadores dopados, volumes maiores chegando a $62,58 \text{ \AA}^3$ no fotocatalisador $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$. Esta menor expansão de volume é justificada pela proximidade entre os raios catiônicos do Ti e Nb. Como o raio catiônico no Nb é apenas 3,5 pm maior que o raio catiônico do Ti a expansão diminuta do volume da cela é justificada.

Por fim, a adição de Nb por dopagem na cela da fase anatase age de forma a dificultar a transformação da anatase em rutilo pois impede o rearranjo dos átomos dentro da cela, justificado pela composição dos fotocatalisadores sintetizados em que a fase anatase é a prevalecente.

Calculados os diâmetros médios, observou-se tanto para anatase quanto para o rutilo que a adição de dopante age de forma a aumentar o tamanho dos cristalitos (em média 30% maiores em comparação com o fotocatalisador não dopado para anatase e rutilo). Levando em consideração todos os fotocatalisadores, a média de tamanho calculado para cada fase foi de 19,0 nm para a anatase e 21,9 nm para o rutilo.

Os difratogramas dos fotocatalisadores dopados com Ta estão ilustrados na Figura 25.

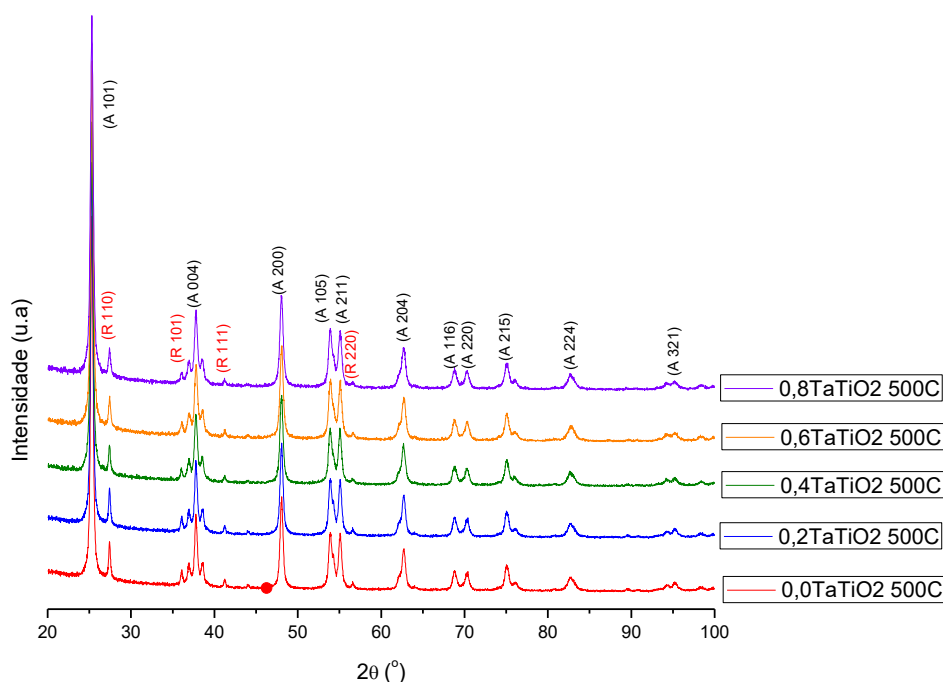


Figura 25 - Difratogramas de Raios X sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta comparados com os padrões: TiO_2 rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO_2 anatase syn (A) JCPDS 84-1285.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma semelhante ao ocorrido com os fotocatalisadores dopados com Nb, nos pós fotocatalisadores dopados com Ta também foi constatado serem constituídos por uma mistura das fases anatase e rutilo do TiO_2 e sem a ocorrência de formação de outras fases. Foi observada também uma diminuição na intensidade dos picos na região $2\theta = 27,5^\circ$ relativo a fase rutilo (110) com o aumento da concentração do dopante inferindo que a incorporação do Ta a rede do TiO_2 e assim como o Nb, também esteja promovendo a estabilização da fase anatase. A Figura 26 ilustra os difratogramas dos fotocatalisadores dopados com Ta refinados pelo método de Rietveld.

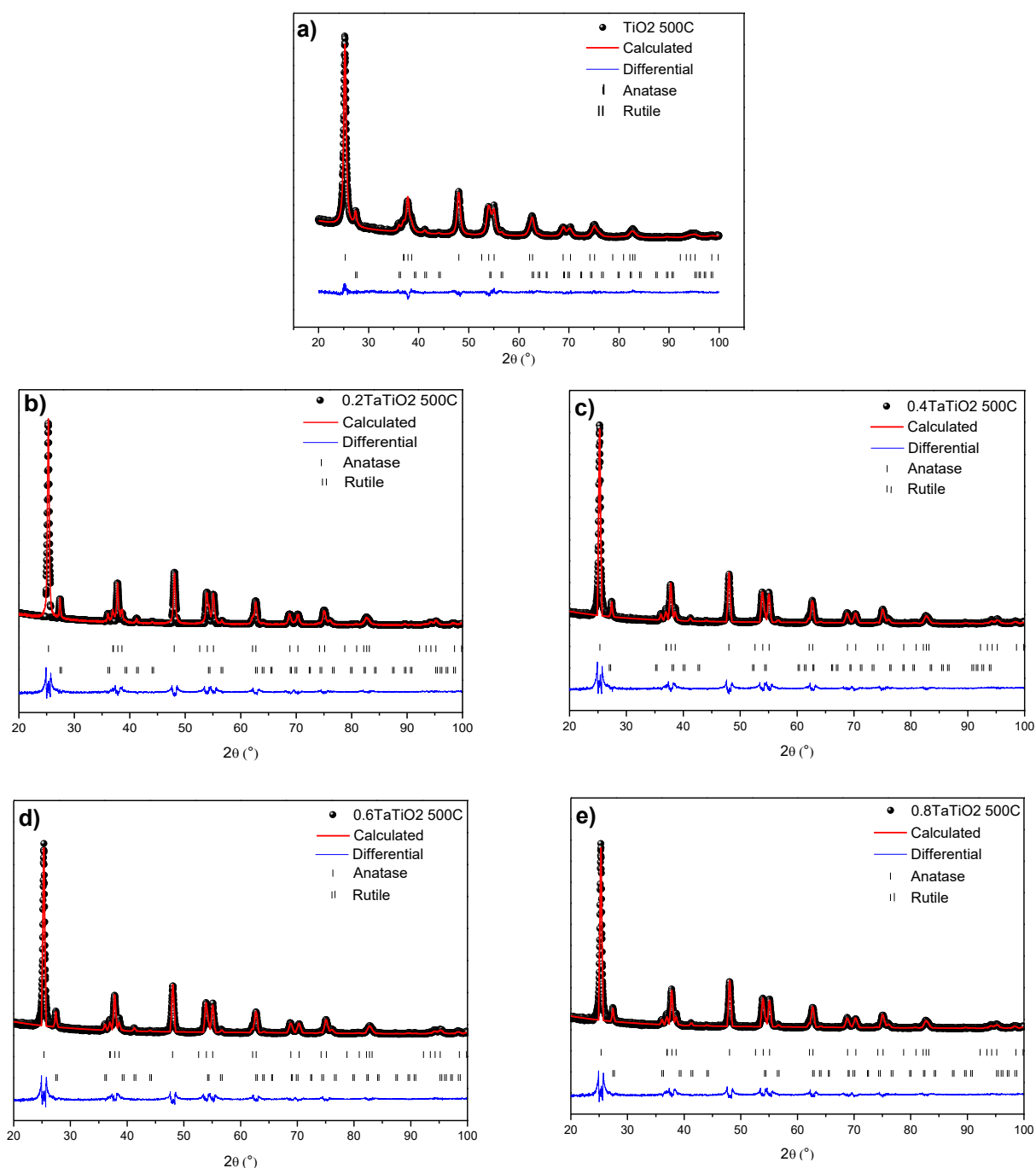


Figura 26 - Difratoigramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós fotocatalisadores dopados com Ta: a) TiO₂500°C; b) 0,2TaTiO₂500°C; c) 0,4TaTiO₂500°C; d) 0,6TaTiO₂500°C e e) 0,8TaTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados extraídos do refinamento dos fotocatalisadores dopados com Ta estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores das porcentagens em massa de anatase e rutilo, volume de cela e tamanho de cristalito calculados pelo refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld nos pós fotocatalisadores dopados com Ta.

Fotocatalisador	Anatase			Rutilo		
	Massa (%)	Volume Cella ($\text{\AA}^3$)	Tamanho Cristalito Scherrer (nm)	Massa (%)	Volume Cella ($\text{\AA}^3$)	Tamanho Cristalito Scherrer (nm)
TiO ₂ 500°C	90,59	136,44	14,4	9,41	62,50	17,0
0,2TaTiO ₂ 500°C	90,62	136,43	22,6	9,38	62,51	37,2
0,4TaTiO ₂ 500°C	92,97	136,47	21,2	7,03	62,53	34,1
0,6TaTiO ₂ 500°C	92,04	136,45	22,0	7,96	62,52	32,7
0,8TaTiO ₂ 500°C	93,13	136,51	22,0	6,87	62,55	31,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da análise dos resultados obtidos pelo refinamento dos difratogramas de Raios X, constatou-se que a dopagem com Ta, promoveu uma diminuição (da ordem de 3%) da quantidade da fase rutilo presente nos fotocatalisadores passando de 9,41% no fotocatalisador não dopado TiO₂500°C para até 6,87% como observado para o fotocatalisador 0,8TaTiO₂500°C demonstrando que a adição de Ta a rede do TiO₂ assim como o Nb tem ação estabilizadora da fase anatase.

Com respeito ao volume calculado das celas, na cela anatase, observou-se um aumento de volume nos quatro fotocatalisadores dopados chegando a até 136,51 $\text{\AA}^3$ no fotocatalisador 0,8TaTiO₂500°C que é justificado pela inserção de Ta nos interstícios da cela anatase promovendo a expansão da mesma. Um resultado equivalente foi observado para a cela do rutilo em que o volume nos quatro fotocatalisadores dopados também aumentou chegando a 62,55 $\text{\AA}^3$ no fotocatalisador 0,8TaTiO₂500°C, resultado este, em concordância com a dopagem do Ti ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 74,5 \text{ pm}$) por Ta ($r_{\text{Ta}^{5+}} = 78 \text{ pm}$) que é ligeiramente maior.

Pelo cálculo dos diâmetros médios, observou-se tanto para anatase quanto para o rutilo que a adição de dopante age de forma a aumentar o tamanho dos cristalitos (em média 40% maiores em comparação com o fotocatalisador não dopado para anatase e 80% maiores para o rutilo). Levando em consideração todos os fotocatalisadores, a média de tamanho calculado para cada fase foi de 20,4 nm para a anatase e 30,5 nm para o rutilo.

Os últimos pós fotocatalisadores a serem caracterizados por este método foram os dopados com W. Os difratogramas dos fotocatalisadores dopados com W estão ilustrados na Figura 27.

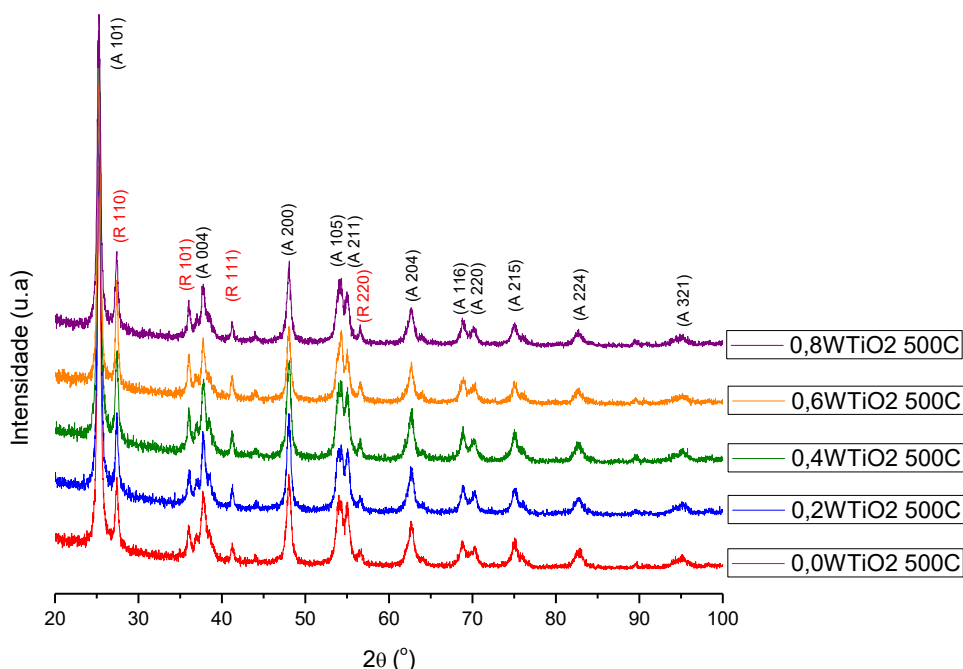


Figura 27 - Difratogramas de Raios X sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com W comparados com os padrões: TiO_2 rutilo (R) JCPDS 89-4202 e TiO_2 anatase syn (A) JCPDS 84-1285.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos difratogramas dos pós fotocatalisadores dopados com W mostra que os mesmos também se constituem por uma mistura das fases anatase e rutilo assim como os fotocatalisadores dopados com Nb e Ta. O diferencial constatado nestes pós, em comparação com os anteriores, reside no fato de não se observar uma diminuição gradual ou uma tendência de diminuição em relação aos picos (110) do rutilo em $2\theta = 27,5^\circ$. Para uma melhor compreensão do comportamento ocorrido, os difratogramas destes pós foram refinados pelo método de Rietveld como ilustra a Figura 28.

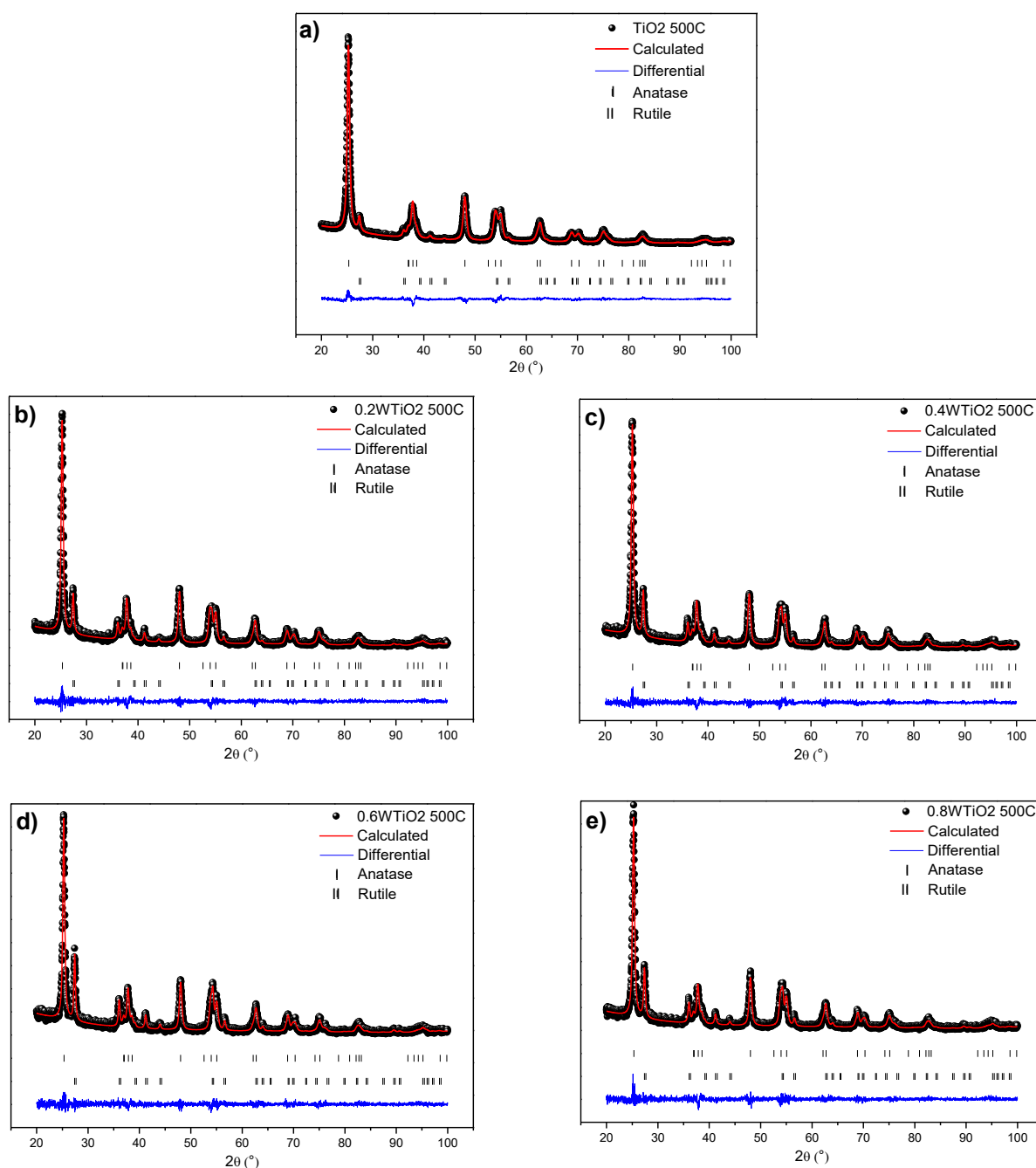


Figura 28 - Difractogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós fotocatalisadores dopados com W: a) $\text{TiO}_2/500^\circ\text{C}$; b) $0,2\text{WTiO}_2/500^\circ\text{C}$; c) $0,4\text{WTiO}_2/500^\circ\text{C}$; d) $0,6\text{WTiO}_2/500^\circ\text{C}$ e e) $0,8\text{WTiO}_2/500^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados extraídos do refinamento dos fotocatalisadores dopados com W estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores das porcentagens em massa de anatase e rutilo, volume de cela e tamanho de cristalito calculados pelo refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld nos pós fotocatalisadores dopados com W.

Fotocatalisador	Anatase			Rutilo		
	Massa (%)	Volume Cella ($\text{\AA}^3$)	Tamanho Cristalito Scherrer (nm)	Massa (%)	Volume Cella ($\text{\AA}^3$)	Tamanho Cristalito Scherrer (nm)
TiO ₂ 500°C	90,59	136,44	14,4	9,41	62,50	17,0
0,2WTiO ₂ 500°C	81,62	136,44	16,0	18,38	62,41	18,5
0,4WTiO ₂ 500°C	79,38	136,43	16,0	20,62	62,41	19,0
0,6WTiO ₂ 500°C	72,88	136,44	17,7	27,12	62,45	21,0
0,8WTiO ₂ 500°C	85,30	136,41	16,6	14,70	62,40	17,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da análise dos resultados obtidos pelo refinamento dos difratogramas de Raios X, aplicados aos pós fotocatalisadores dopados com W, observou-se uma gradual diminuição (17,7 %) da proporção da fase anatase entre os fotocatalisadores TiO₂500°C e 0,6WTiO₂500°C respectivamente com posterior aumento de 12,4% na proporção de anatase entre os fotocatalisadores 0,6WTiO₂500°C e 0,8WTiO₂500°C respectivamente. Tais resultados indicam que a adição de W a rede do TiO₂ não resultou determinantemente na estabilização da fase anatase.

Estes resultados também podem ser explicados pelo tamanho do raio catiônico do W ($r_{W^{6+}} = 74 \text{ pm}$) que é menor que do Ti ($r_{Ti^{4+}} = 74,5 \text{ pm}$). Como o raio catiônico do W é menor que o raio do Ti da matriz, espera-se que os efeitos da dopagem no volume da cela sejam o inverso dos ocorridos com os dopantes Nb e Ta que possuem raios catiônicos maiores que o do Ti da matriz e tal fato foi observado.

As distorções geradas pela inclusão de W a cela de anatase foram quase nulas sendo que a maior diminuição de volume observada foi de apenas 0,03 $\text{\AA}^3$ ocorrido no

fotocatalisador 0,8WTiO₂500°C em relação ao fotocatalisador não dopado TiO₂500°C. Na cela do rutilo também foi observado uma diminuição do volume que chegou a 0,10 Å³ no fotocatalisador 0,8WTiO₂500°C quando comparado ao volume do fotocatalisador não dopado TiO₂500°C.

Calculados os diâmetros médios, observou-se tanto para anatase quanto para o rutilo que a adição de dopante age de forma a aumentar o tamanho dos cristalitos (em média 18% maiores em comparação com o fotocatalisador não dopado para anatase e 10% para o rutilo). Levando em consideração todos os fotocatalisadores, a média de tamanho de cristalito calculado foi de 16,1 nm para a anatase e 18,7 nm para o rutilo.

Assim, pela caracterização por difração de Raios X e Rietveld foi constatado que os pós fotocatalisadores se constituem por uma mistura das fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂ e que a dopagem por metais aumenta o tamanho médio dos cristalitos anatase e rutilo além de promover uma variação no volume das celas unitárias pela substituição átomos de Ti pelos átomos dos dopantes comprovando a efetiva ocorrência da dopagem.

5.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) e espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura podemos avaliar a morfologia e o tamanho das partículas dos fotocatalisadores. Todos os fotocatalisadores dopados com Nb, Ta e W submetidos a esta técnica apresentaram características semelhantes. As micrografias obtidas para os fotocatalisadores dopados com Nb, Ta e W ampliadas 10.000 vezes estão ilustradas na Figura 29.

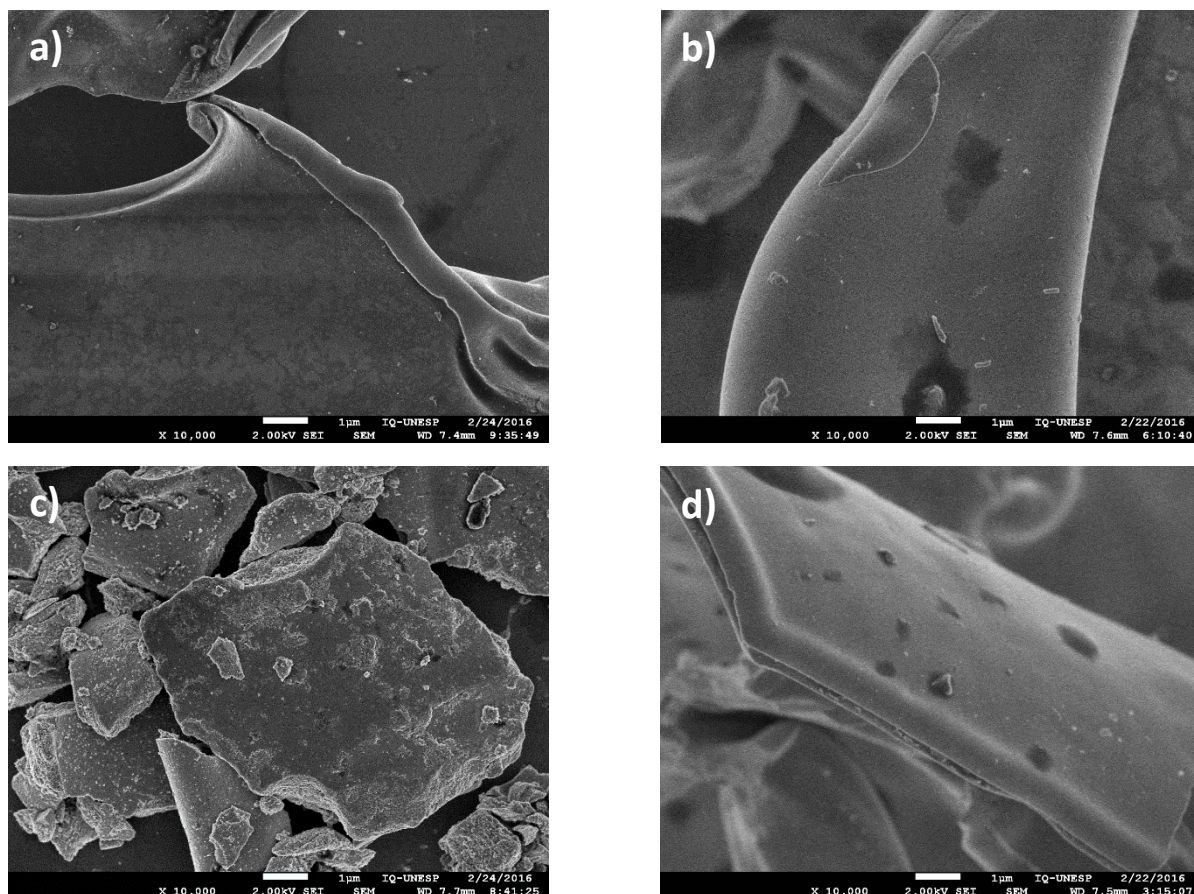


Figura 29 - Micrografias eletrônicas de varredura magnificadas 10.000 vezes dos fotocatalisadores: a) $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; e d) $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se constatar pelas das micrografias que os quatro fotocatalisadores analisados se apresentam em forma de placas irregulares das mais diferentes formas com bordas arredondadas com tamanhos que variam de 1 a 20 μm .

Aparentemente a esta ampliação as superfícies apresentam baixa rugosidade, entretanto para se observar com maiores detalhes a morfologia das partículas presentes na superfície destas placas e avaliar suas composições é necessário imagens com maior ampliação e analisá-las por EDS.

As micrografias dos pós fotocatalisadores ampliadas 200.000 vezes e analisadas por EDS estão ilustradas na Figura 30.

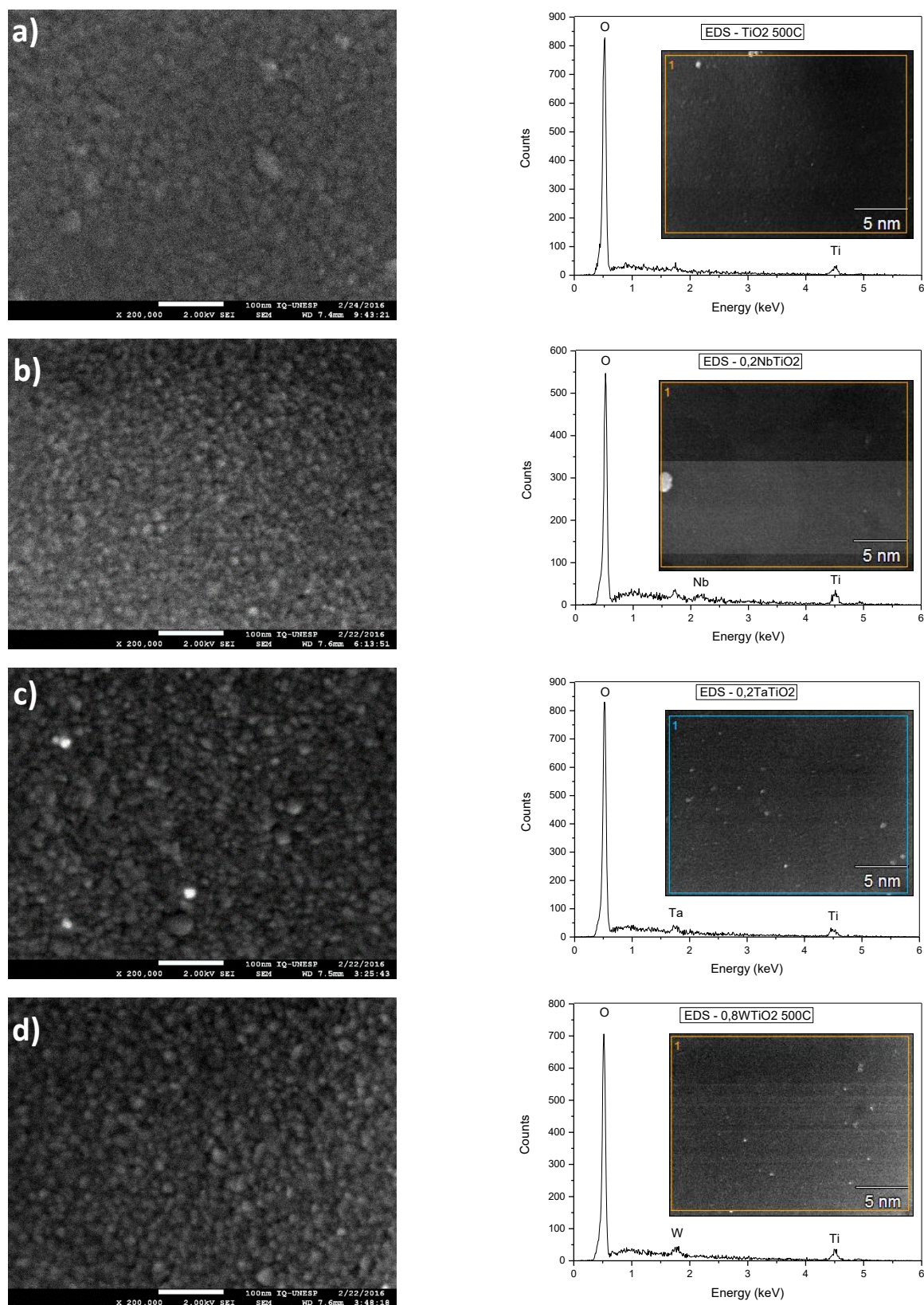


Figura 30 - Micrografias eletrônicas de varredura magnificadas 200.000 vezes e seus respectivos EDS dos fotocatalisadores: a) $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$; b) $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$; c) $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$; e d) $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelas micrografias ampliadas 200.000 vezes pode-se observar com mais detalhes as partículas que constituem a superfície das placas vistas na Figura 29. Nesta ampliação pode-se observar que as superfícies dos pós se apresentam por aglomerados de partículas arredondadas que variam entre 10 e 30 nm, tamanho este, em acordo com os resultados obtidos pelo método de Rietveld.

Nesta ampliação as superfícies se apresentam rugosas evidenciando uma alta área de superfície que é fundamental para uma maior atividade catalítica dos fotocatalisadores. Com respeito à quantificação da área superficial, os resultados serão apresentados no item 5.2.3.

Quanto a composição, todos os fotocatalisadores analisados por EDS ilustram picos característicos da matriz TiO_2 nas posições 0,5 keV e 4,5 keV e particularmente cada fotocatalisador dopado apresentou os picos característicos em Nb em 2,1 keV e Ta e W em 1,7 keV estando de acordo com as composições sintetizadas.

Assim, pela caracterização por microscopia eletrônica de varredura FEG-SEM / EDS foi revelado que os pós fotocatalisadores se apresentam por placas irregulares com bordas arredondadas com tamanhos que variam de 1 a 20 μm . Pela visualização ampliada 200.000 vezes destas placas se constatou que elas são constituídas por aglomerados de partículas arredondadas de tamanhos que variam entre 10 e 30 nm, resultados estes, que estão de acordo, com os resultados obtidos pelo método de Rietveld.

5.2.3 Caracterização por fisissorção de N_2 (S_{BET})

Pelo método S_{BET} foi possível medir as áreas superficiais específicas dos pós fotocatalisadores. Este método realiza medidas de área superficial específica determinando-se o volume de gás N_2 que é adsorvido à superfície e aos poros dos fotocatalisadores. As áreas superficiais específicas obtidas para os fotocatalisadores estão ilustrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Áreas superficiais específicas dos pós fotocatalisadores obtidas pelo método S_{BET} .

Fotocatalisador	Área superficial específica ($m^2 g^{-1}$)
TiO ₂ 500°C	36,47
0,8NbTiO ₂ 500°C	43,18
0,8TaTiO ₂ 500°C	45,66
0,8WTiO ₂ 500°C	51,27

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos resultados obtidos pela técnica S_{BET} se observou que a adição dos metais Nb, Ta e W agiram de forma a aumentar a área superficial específica dos pós fotocatalisadores. Este aumento de área em relação ao fotocatalisador não dopado TiO₂500°C foi da ordem de 18,4% para o fotocatalisador 0,8NbTiO₂500°C, 25,2% para o fotocatalisador 0,8TaTiO₂500°C e de 40,6% para o fotocatalisador 0,8WTiO₂500°C.

Estes resultados estão de acordo com as micrografias e os tamanhos de cristalitos calculados que foram analisadas (Figura 30) nos quais as rugosidades apresentadas nos pós fotocatalisadores se refletem em suas áreas superficiais específicas. Estas áreas que giram em torno de 36 $m^2 g^{-1}$ a 51 $m^2 g^{-1}$ favorecem um aumento da atividade catalítica dos pós fotocatalisadores uma vez que quanto maior a área superficial específica maior é o número de moléculas que podem se adsorver e reagir com os radicais hidroxila formados.

5.2.4 Caracterização por espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) - refletância difusa (band gap)

Por meio da técnica de refletância difusa, o valor numérico do band gap óptico dos fotocatalisadores pode ser avaliado. Com o auxílio da função de Kubelka-Munk podem-se plotar os gráficos de Tauc dos quais, por extrapolação da curva na região entre baixa e alta absorção, se obtém este valor além de informações sobre a estrutura das bandas eletrônicas do fotocatalisador (WOOD; TAUC, 1972).

A curva extrapolada do gráfico de Tauc para a quantificação do band gap do pó fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ está ilustrada na Figura 31.

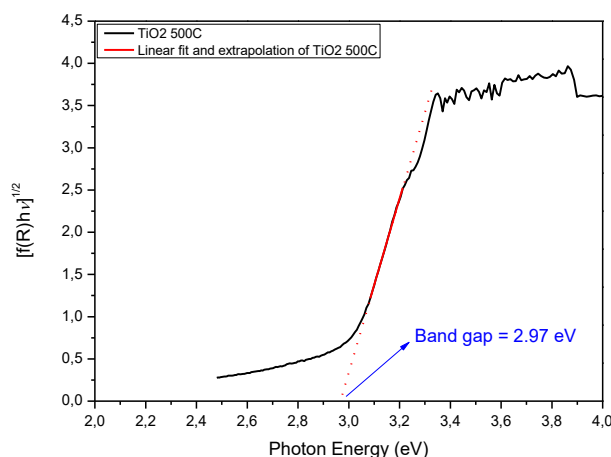


Figura 31 - Gráfico de Tauc extrapolado para obtenção do valor do band gap do fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O pó fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ foi usado como base de comparação para avaliar a ocorrência da variação do valor do band gap nos pós fotocatalisadores dopados com Ta, Nb e W. Como pode ser observado na Figura 31, o valor do band gap obtido para o pó fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ foi de 2,97 eV, energia esta, dentro da região do ultravioleta.

Os gráficos de Tauc obtidos pelos pós fotocatalisadores dopados com Nb estão ilustrados na Figura 32.

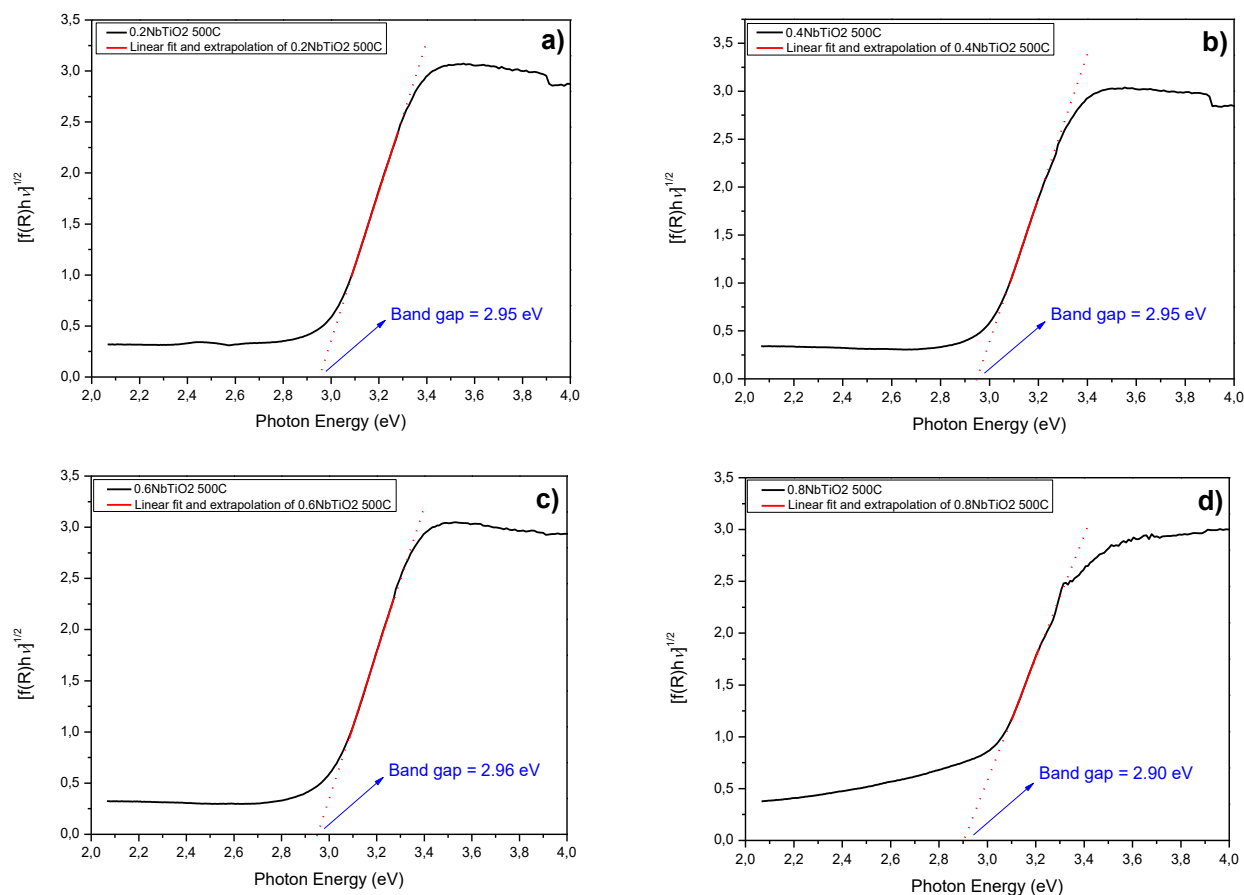


Figura 32 - Gráficos de Tauc extrapolados para obtenção dos valores do band gap dos pós fotocatalisadores dopados com Nb: a) 0,2NbTiO₂500°C; b) 0,4NbTiO₂500°C; c) 0,6NbTiO₂500°C e d) 0,8NbTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos para os valores de band gap dos pós fotocatalisadores dopados com Nb, se observou uma diminuição nos valores de band gap em comparação ao fotocatalisador não dopado TiO₂500°C de até 0,05 eV ocorrido com o fotocatalisador 0,8NbTiO₂500°C. A diminuição nos valores do band gap observados são justificados pela formação de níveis doadores na região entre a banda de valência e a banda de condução e de defeitos como vacâncias de oxigênio presentes nestes fotocatalisadores.

Os gráficos de Tauc obtidos pelos pós fotocatalisadores dopados com Ta estão ilustrados na Figura 33.

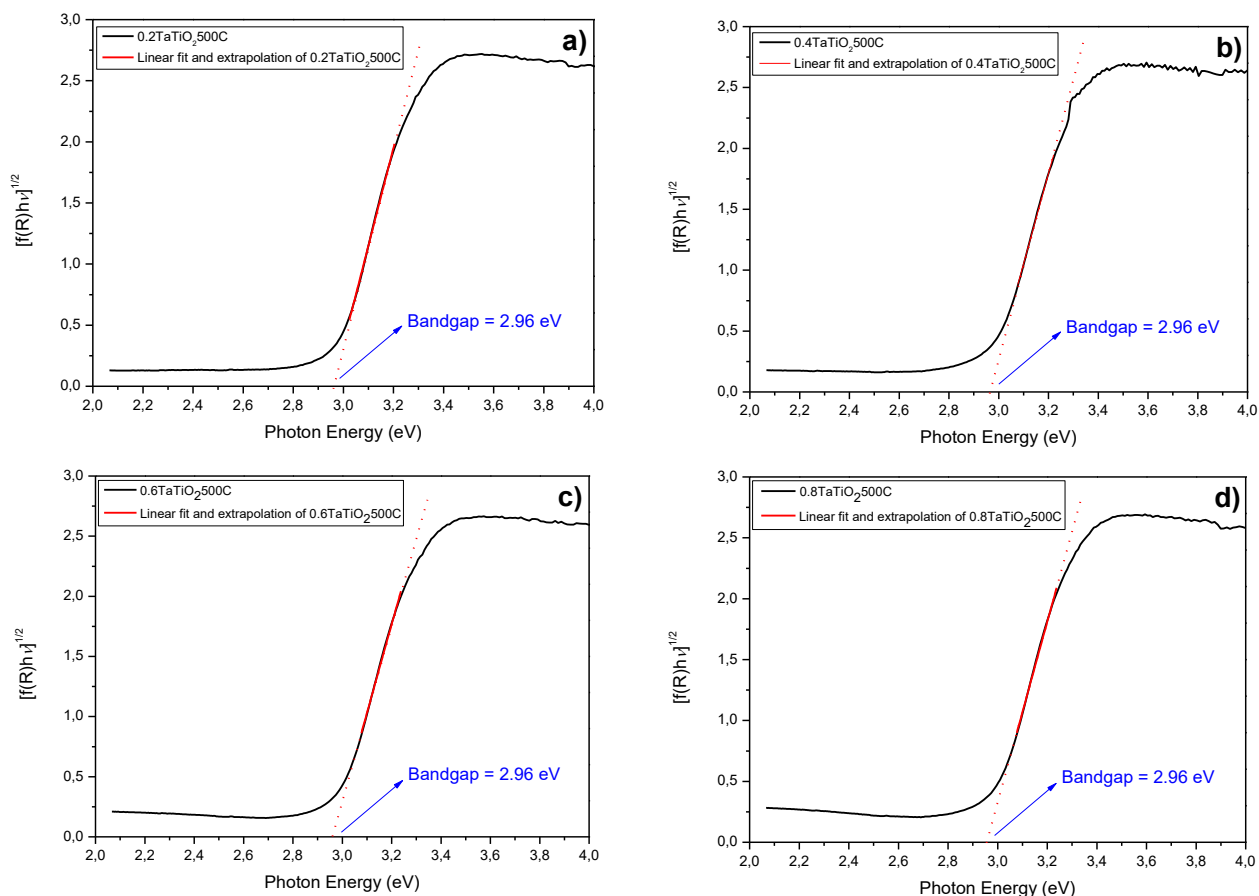


Figura 33 - Gráficos de Tauc extrapolados para obtenção dos valores do band gap dos pós fotocatalisadores dopados com Ta: a) 0,2TaTiO₂500°C; b) 0,4TaTiO₂500°C; c) 0,6TaTiO₂500°C e d) 0,8TaTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando-se os resultados dos valores de band gap obtidos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta com o fotocatalisador não dopado, se observou uma diminuição de 0,01 eV para todas as composições. Esta diminuição também é indício da formação de níveis doadores e defeitos neste fotocatalisadores, entretanto, pela menor diferença entre os valores obtidos em comparação com o fotocatalisador não dopado demonstra que possivelmente menos níveis e defeitos tenham sido gerados em comparação com os fotocatalisadores dopados com Nb.

Os gráficos de Tauc obtidos para os pós fotocatalisadores dopados com W estão ilustrados na Figura 34.

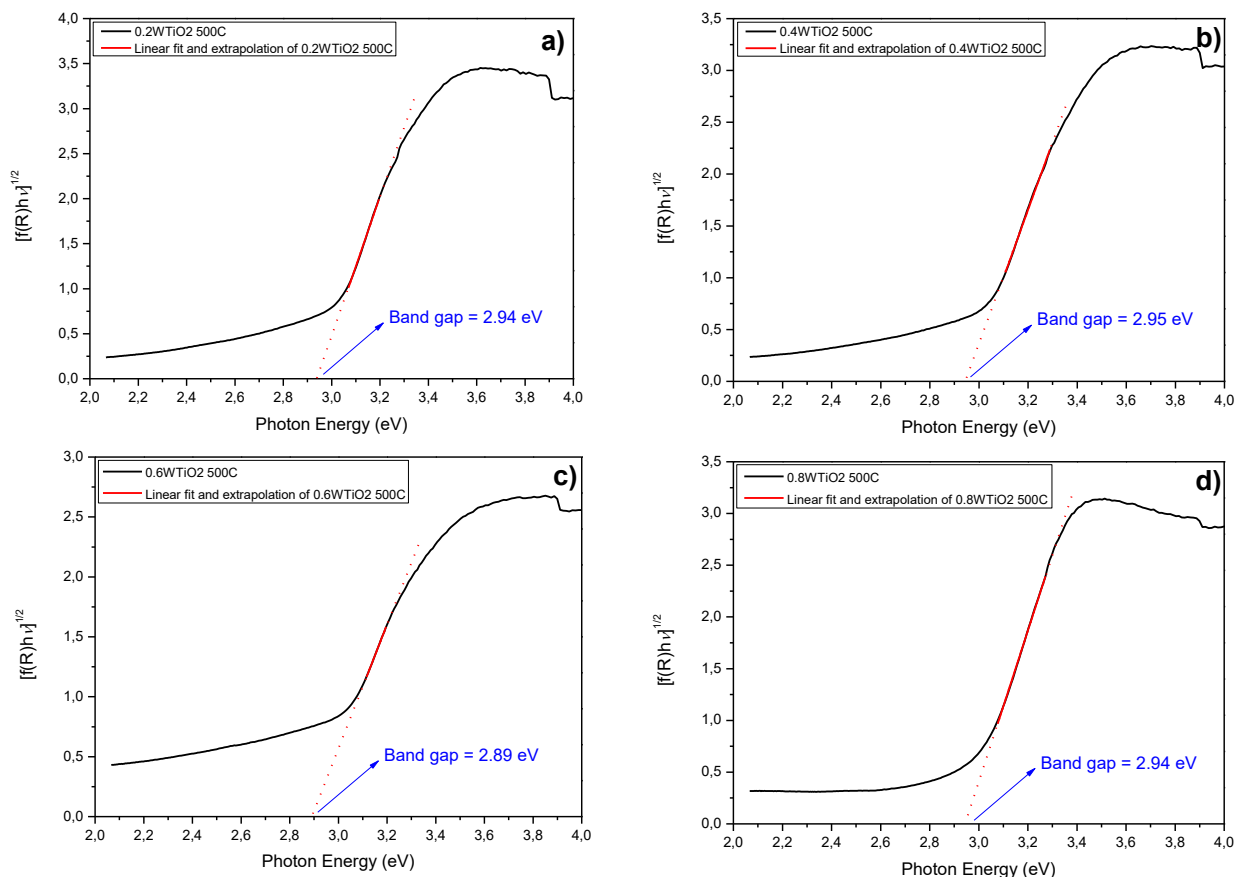


Figura 34 - Gráficos de Tauc extrapolados para obtenção dos valores do band gap dos pós fotocatalisadores dopados com W: a) 0,2WTiO₂500°C; b) 0,4WTiO₂500°C; c) 0,6WTiO₂500°C e d) 0,8WTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os últimos pós fotocatalisadores analisados foram os dopados com W. Assim como os anteriores a dopagem por W promoveu uma diminuição no valor do band gap de todas as composições em comparação com o fotocatalisador não dopado TiO₂500°C e a maior diferença obtida foi para o fotocatalisador 0,6WTiO₂500°C em que a diminuição do valor do band gap foi de 0,08 eV.

Assim, para todos os fotocatalisadores analisados, foi constatado que a dopagem pelos diferentes metais, promoveu a diminuição do valor do band gap justificado pela formação de níveis doadores entre as bandas de valência e condução e a formação de defeitos como vacâncias de oxigênio. Estes defeitos, serão adiante mais profundamente analisados e discutidos por espectroscopia de fotoluminescência.

Assim, pela caracterização por refletância difusa, foi observada a diminuição do valor dos band gaps ópticos justificados pela dopagem que promoveu a formação

de níveis doadores entre a banda de valência e a banda de condução dos fotocatalisadores.

5.2.5 Caracterização por XPS

A técnica XPS foi utilizada para analisar a estrutura química superficial dos fotocatalisadores além de verificar e fornecer informações sobre as alterações na composição química em função da modificação gerada pelos dopantes na matriz de TiO_2 e também a geração de defeitos. Os espectros XPS relativos ao pó fotocatalisador $\text{TiO}_2/500^\circ\text{C}$ estão ilustrados na Figura 35.

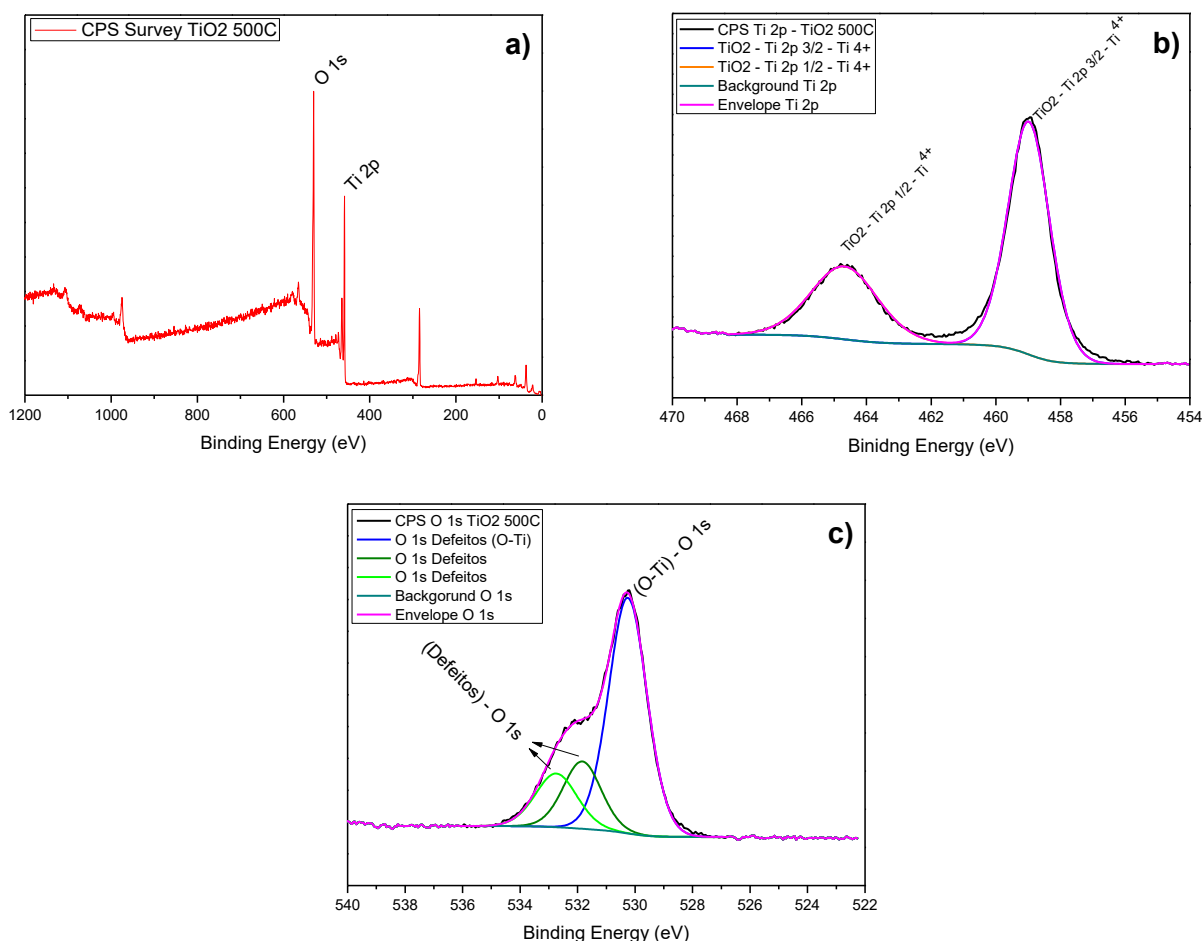


Figura 35 - Espectros XPS do fotocatalisador $\text{TiO}_2/500^\circ\text{C}$ relativos às transições:

a) Todas as transições; b) Ti 2p; e c) O 1s.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros XPS do fotocatalisador $\text{TiO}_2/500^\circ\text{C}$ ilustrados na Figura 35 foram utilizados como base comparativa para os demais fotocatalisadores analisados por esta técnica. Pela Figura 35 a) que representa o espectro completo, podemos

observar a ocorrência das bandas Ti 2p (em torno de 460 eV) e O 1s (em torno de 530 eV) que comprovam os elementos que constituem este fotocatalisador (TiO_2) corroborando os resultados obtidos por EDS. A Figura 35 b) ilustra em detalhes o espectro Ti 2p que se apresenta por um dubleto que corresponde às transições $\text{Ti } 2p_{1/2}$ em 465 eV e $\text{Ti } 2p_{3/2}$ em 459 eV que são características do TiO_2 no qual o número de oxidação do titânio é 4+. Já da Figura 35 c) ilustra o espectro O 1s deconvoluído em três bandas sendo a primeira em 533 eV e a segunda em 532 eV relativos a defeitos gerados pela formação de vacâncias de oxigênio (assim como relatado por refletância difusa anteriormente) e a terceira banda em 530 eV que corresponde as ligações O-Ti. Os espectros XPS relativos ao pó fotocatalisador $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ estão ilustrados na Figura 36.

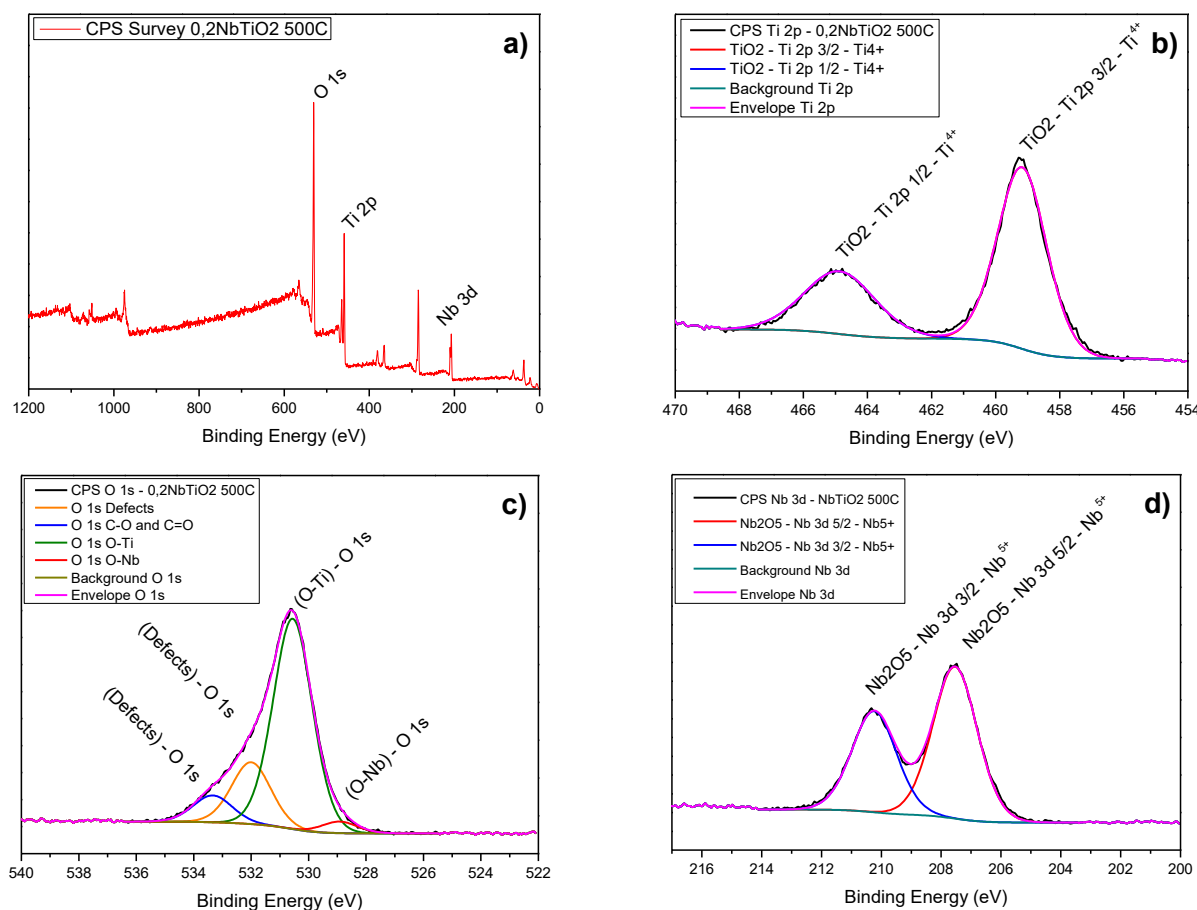


Figura 36 - Espectros XPS do fotocatalisador $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ relativos às transições: a) Todas as transições; b) Ti 2p; c) O 1s e d) Nb 3d.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro XPS Figura 36 a) pode-se observar a ocorrência de três bandas: Ti 2p (460 eV), O 1s (530 eV) e Nb 3d (209 eV) que correspondem aos elementos

constituintes deste fotocatalisador (NbTiO_2) assim como constatado por EDS anteriormente.

Pelo espectro representado na Figura 36 b) relativo a banda Ti 2p, pode-se constatar que o estado de oxidação do titânio neste fotocatalisador é o Ti^{4+} , justificado pelo dubleto referente às transições eletrônicas $\text{Ti } 2p_{1/2}$ e $\text{Ti } 2p_{3/2}$ do TiO_2 centrados respectivamente em 465 eV e 459 eV. No espectro representado na Figura 36 c) se constatou pela deconvolução da banda O 1s quatro bandas. Duas bandas em 532 eV e 533,5 eV referentes aos defeitos gerados por vacâncias de oxigênio, uma banda em 530,5 eV referente as ligações O-Ti e uma banda em 529 eV referente as ligações O-Nb. Por fim o espectro referente a banda Nb 3d ilustrada pela Figura 36 d) que se apresenta como um dubleto referente às transições eletrônicas Nb $3d_{3/2}$ em 210,3 eV e Nb $3d_{5/2}$ em 207,6 eV que correlatos ao Nb_2O_5 no qual o número de oxidação do nióbio é 5+. Os espectros XPS relativos ao pó fotocatalisador $0,2\text{TaTiO}_2/500^\circ\text{C}$ estão ilustrados na Figura 37.

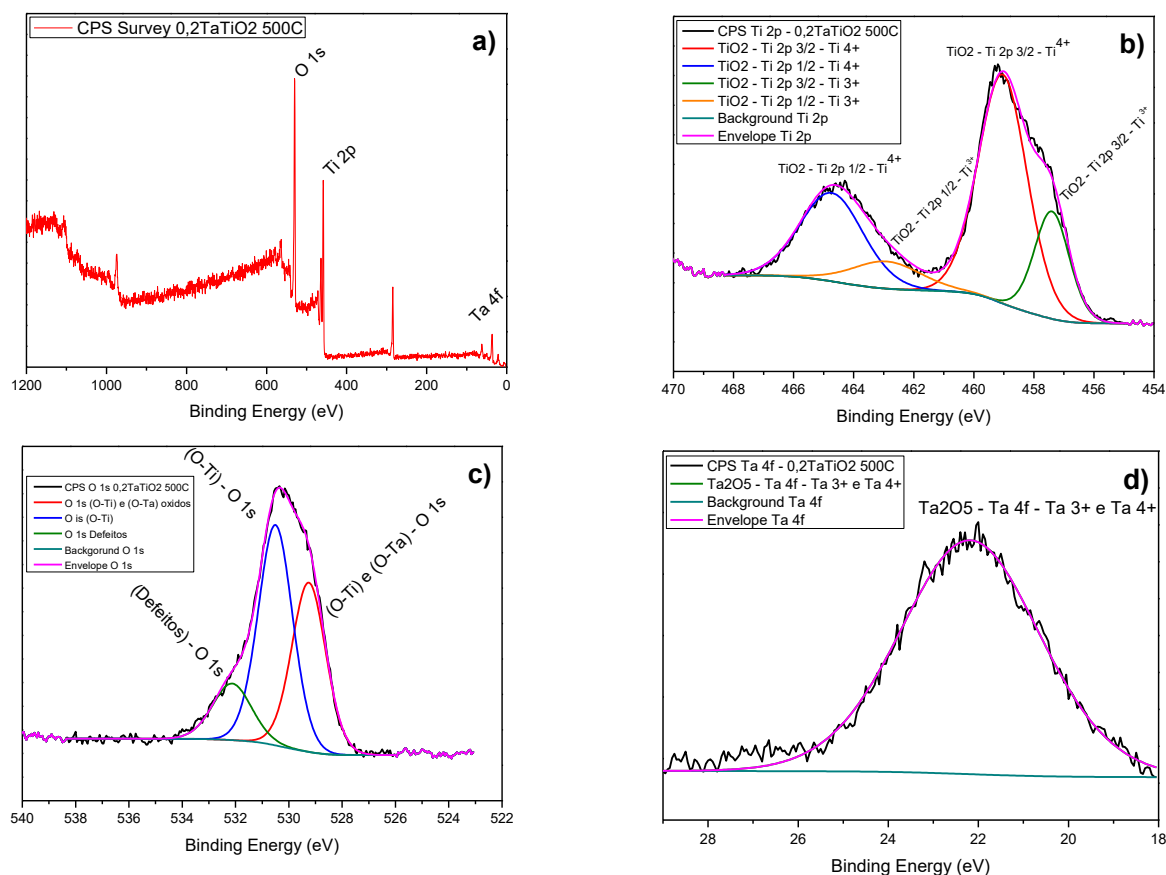


Figura 37 - Espectros XPS do fotocatalisador $0,2\text{TaTiO}_2/500^\circ\text{C}$ relativos às transições:

a) Todas as transições; b) Ti 2p; c) O 1s e d) Ta 4f

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelo espectro XPS ilustrado na Figura 37 a) se observa a ocorrência de três bandas Ti 2p (460 eV), O 1s (530 eV) e Ta 4f (22 eV) correspondentes aos elementos constituintes deste fotocatalisador (TaTiO_2) assim como observado por EDS.

Pelo espectro representado na Figura 37 b) relativo a banda Ti 2p, podemos constatar que o estado de oxidação do titânio neste fotocatalisador diferentemente dos anteriores é uma mistura de Ti^{4+} e Ti^{3+} , observados pela deconvolução do pelo dubleto referente as transições eletrônicas Ti $2p_{1/2}$ (465 eV) e Ti $2p_{3/2}$ (459 eV) do TiO_2 com número de oxidação 4+ e Ti $2p_{1/2}$ (463 eV) e Ti $2p_{3/2}$ (457 eV) do TiO_2 com número de oxidação 3+.

A ocorrência destes dois estados de oxidação do titânio pode ser favorável para aumentar a atividade fotocatalítica deste pó uma vez que esta mistura favorece a formação de heteroestruturas aliado também a mistura de fases anatase e rutilo como constatado por DRX.

No espectro representado na Figura 37 c) se observou pela deconvolução da banda O 1s três bandas. Uma em 532 eV relativa aos defeitos gerados pelas vacâncias de oxigênio, outra em 530,5 eV referente as ligações O-Ti e em 529 eV referente as ligações O-Ti e O-Ta.

O espectro referente a banda Ta 4f em 22,3 eV, ilustrado pela Figura 37 d) se refere a uma mistura de cátions Ta com números de oxidação 3+ e 4+. Este trabalho buscava a dopagem por Ta com o número de oxidação 5+ entretanto, a mistura entre Ta^{3+} e Ta^{4+} também pode favorecer a formação de heteroestruturas como discutido anteriormente e os reais efeitos dessa mistura só poderão ser avaliadas positiva ou negativamente nos testes fotocatalíticos.

Os espectros XPS relativos ao pó fotocatalisador $0,8\text{WTiO}_2/500^\circ\text{C}$ estão ilustrados na Figura 38.

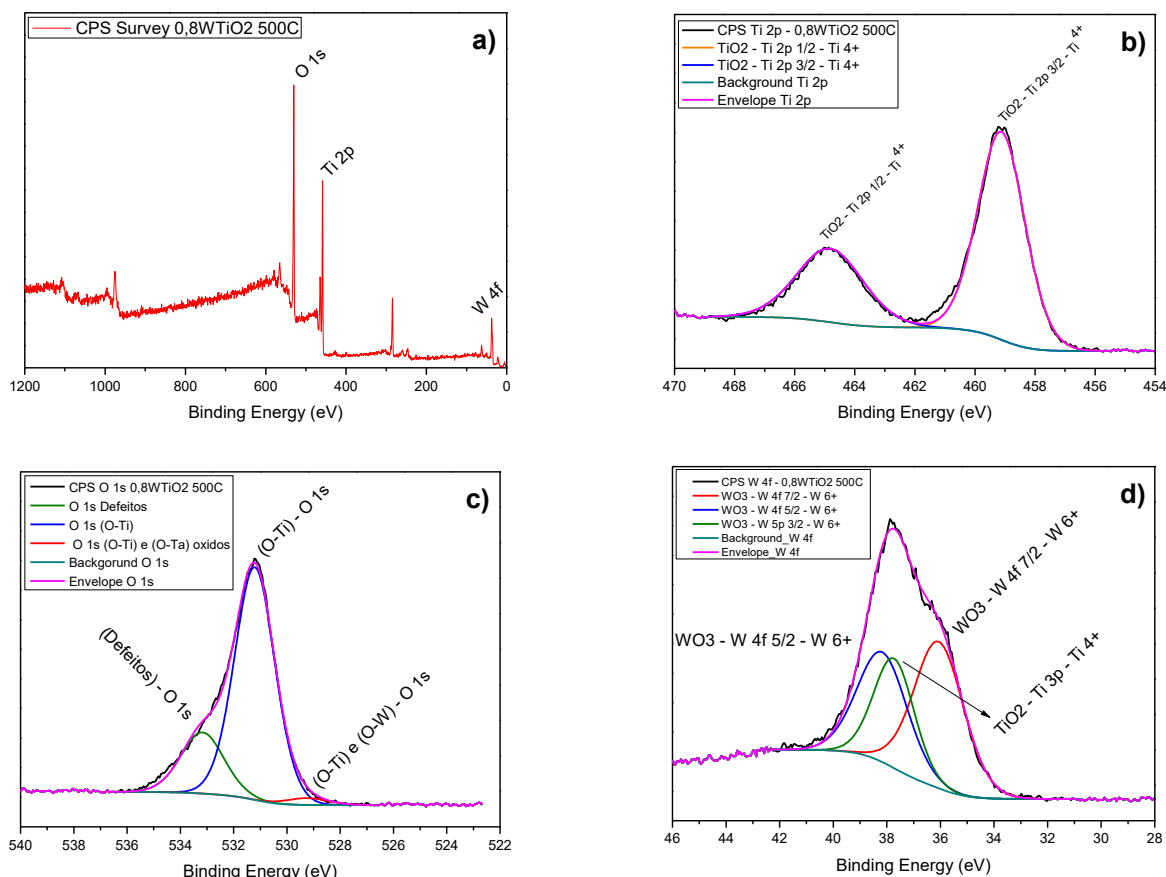


Figura 38 - Espectros XPS do fotocatalisador 0,8WTiO₂500°C relativos às transições:

a) Todas as transições; b) Ti 2p; c) O 1s e d) W 4f e 5p.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro XPS Figura 38 a) pode-se observar a ocorrência de três bandas Ti 2p (460 eV), O 1s (530 eV) e W 4f (37,7 eV) que correspondem aos elementos constituintes deste fotocatalisador (WTiO₂) assim como constatado por EDS.

Pelo espectro representado na Figura 38 b) relativo a banda Ti 2p, pode-se constatar que o estado de oxidação do titânio neste fotocatalisador é o Ti⁴⁺, justificado pelo dubleto referente às transições eletrônicas Ti 2p_{1/2} e Ti 2p_{3/2} do TiO₂ centrados respectivamente em 465 eV e 459 eV. No espectro representado na Figura 38 c) se constatou pela deconvolução da banda O 1s três bandas. A primeira em 533 eV referente aos defeitos gerados por vacâncias de oxigênio a segunda em 531 eV referente as ligações O-Ti e a terceira banda em 529 eV referente as ligações O-Ti e O-W.

O espectro referente a banda W 4f ilustrado pela Figura 38 d) que se constitui por um dubleto referente às transições eletrônicas W 4f_{5/2} em 38,3 eV e W 4f_{7/2} em

36,1 eV correspondentes ao WO_3 em que o tungstênio encontra-se com número de oxidação 6+. Neste mesmo espectro encontramos pela deconvolução uma terceira banda em 38 eV entre as duas bandas anteriores. Esta banda se refere ao singleto Ti 3p - Ti^{4+} que muitas vezes se confunde com o sinal do W 4f podendo aumentar seu sinal caso não se proceda a deconvolução de forma apropriada.

Assim, a caracterização dos pós fotocatalisadores por XPS indicou a formação de defeitos com a formação de vacâncias de oxigênio. Quanto ao estado de oxidação superficial da matriz e dos dopantes foi observado os números de oxidação Ti^{4+} / W^{6+} , Ti^{4+} / Nb^{5+} , e Ti^{4+} / Ti^{3+} // Ta^{3+} / Ta^{4+} comprovando a efetividade da dopagem (assim como constatado por Rietveld) que contribuem para formação de níveis doadores de elétrons próximos a banda de condução no band gap e a formação de heteroestruturas que podem levar ao aumento da atividade fotocatalítica.

5.2.5 Caracterização por fotoluminescência (PL)

A caracterização por fotoluminescência permitiu analisar os tipos de defeitos presentes nos fotocatalisadores. Por meio desta técnica os elétrons da banda de valência dos fotocatalisadores são excitados para a banda de condução pela irradiação de fótons (laser) no qual parte dessa energia é absorvida (fonons) e outra parte é emitida com menor energia (fótons). Pela deconvolução das bandas geradas no espectro de fotoluminescência é possível avaliar a contribuição de cada região que compõe a emissão total do material e correlacionar com cada tipo de defeito presente nos fotocatalisadores dopados. A Figura 39 ilustra o espectro de fotoluminescência deconvoluído do fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$.

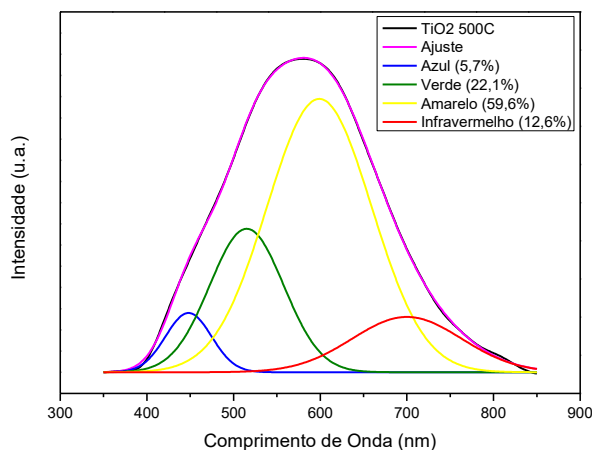


Figura 39 - Espectro de fotoluminescência deconvoluído do pó fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de fotoluminescência do fotocatalisador TiO_2 500°C se apresentou como uma banda centrada em 581 nm que corresponde a emissões de menor energia que o valor de seu band gap que estão relacionadas a relaxação da rede cristalina em que primeiramente ocorre a emissão de calor (fônons) e em seguida a emissão de fótons (SILVA JUNIOR et al., 2015).

A deconvolução do espectro fotoluminescente deste fotocatalisador, apresentou emissões no visível para o azul em 445 nm, verde 510 nm, amarelo 615 nm e na região do infravermelho em 700 nm em que cada uma destas regiões corresponde a diferentes transições eletrônicas.

As emissões mais energéticas (região ultravioleta e azul) correspondem a defeitos gerados pela distorção da rede cristalina do TiO_2 da fase anatase (PALLOTTI et al., 2017; SILVA JUNIOR et al., 2015).

As emissões nas regiões verde e amarelo, correspondem a formação de vacâncias de oxigênio (STEVANOVIC et al., 2015; SILVA JUNIOR et al., 2015) e a região do infravermelho que correspondem aos defeitos gerados pelas distorções da rede cristalina da fase rutilo (KERNAZHITSKY et al., 2014).

No espectro de fotoluminescência do fotocatalisador TiO_2 500°C pode-se observar que os tipos prevalentes de defeitos são as vacâncias de oxigênio (assim como observado por XPS) representados pelas bandas em amarelo e verde que juntas perfazem 81,7% do total de defeitos. Em menores concentrações os defeitos da fase anatase (5,7% região azul) e da fase rutilo (12,6% região vermelha).

Os espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb estão ilustrados na Figura 40.

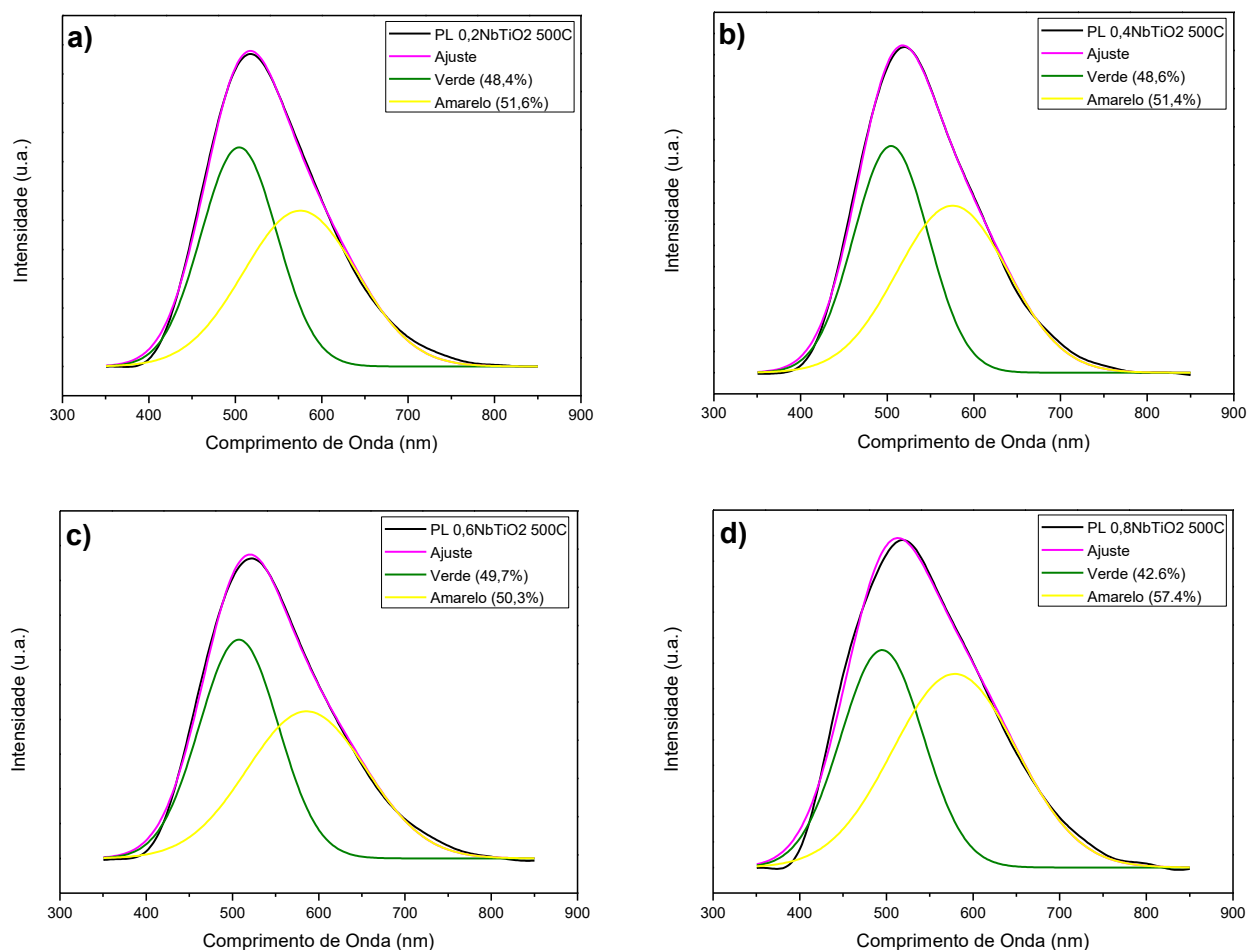


Figura 40 - Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb: a) 0,2NbTiO₂500°C; b) 0,4NbTiO₂500°C; c) 0,6NbTiO₂500°C; e e) 0,8NbTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em análise aos espectros dos pós fotocatalisadores dopados com Nb pode-se observar que os únicos defeitos presentes são as vacâncias de oxigênio. A grande concentração de somente um tipo de defeito atua como centro de recombinação de elétrons o que pode diminuir a atividade fotocatalítica. A ausência de defeitos na região do infravermelho pode ser justificada pela pequena quantidade da fase rutilo presente nestes pós como observado por DRX.

Os espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb estão ilustrados na Figura 41.

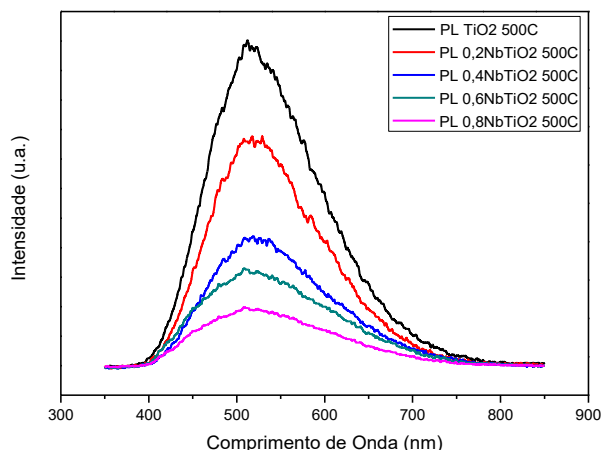


Figura 41 - Espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Nb.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela sobreposição dos espectros de fotoluminescência dos pós fotocatalisadores dopados com Nb podemos observar a diminuição da intensidade dos espectros com o aumento da concentração de dopante. Este efeito é justificado pela dopagem que é responsável pela formação de estados doadores de elétrons próximo a banda de condução que diminuem a energia necessária para que as transições ocorram.

Portanto, quanto menor a intensidade de banda observada maiores são as quantidades de níveis eletrônicos gerados o que aumenta o tempo de recombinação dos elétrons. Essa diminuição também está de acordo com os resultados obtidos por refletância difusa que relatou uma diminuição do valor do band gap com o aumento da concentração de dopante.

Os espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta estão ilustrados na Figura 42.

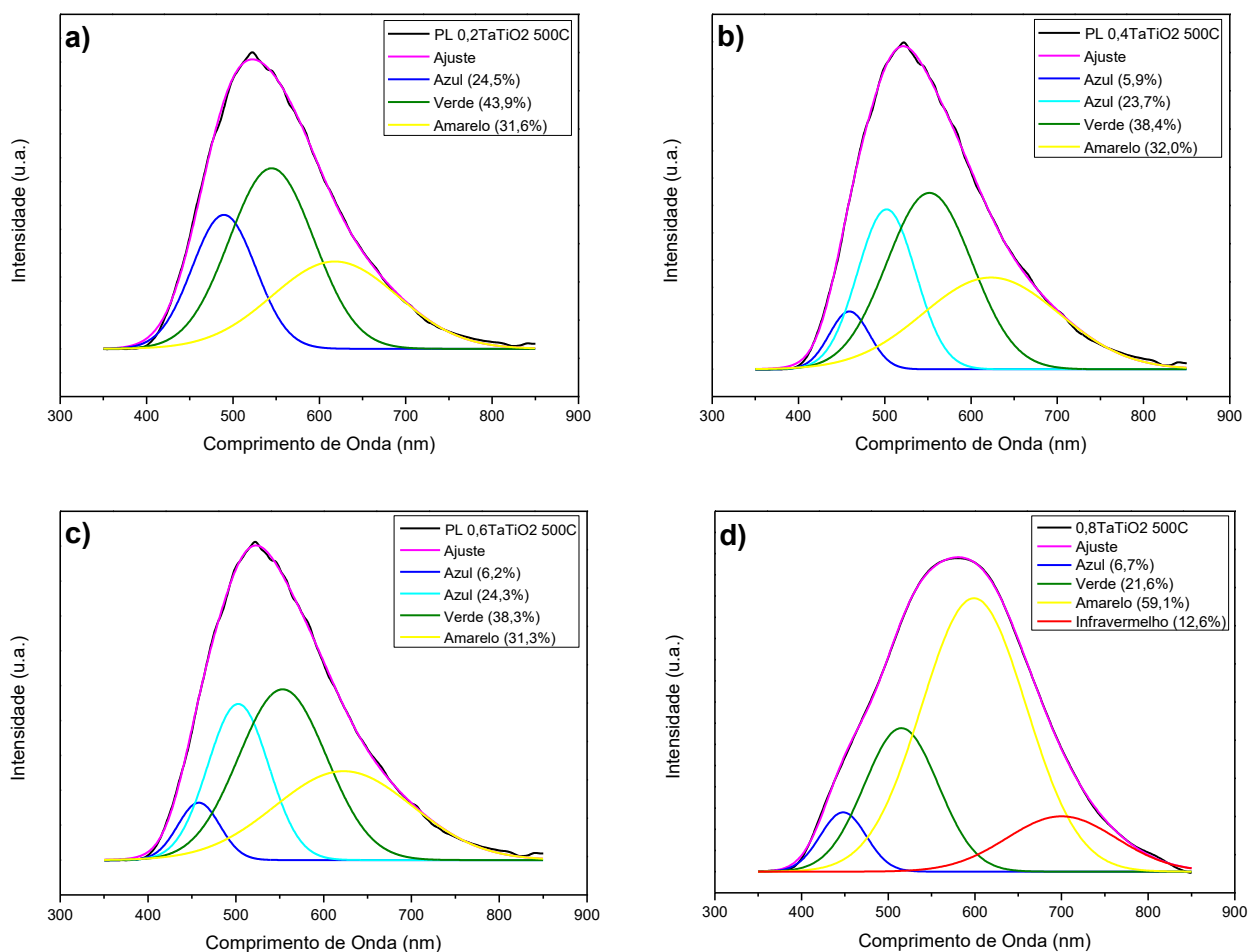


Figura 42 - Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta: a) 0,2TaTiO₂500°C; b) 0,4TaTiO₂500°C; c) 0,6TaTiO₂500°C; e e) 0,8TaTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos espectros de fotoluminescência dos fotocatalisadores dopados com Ta se constatou a presença de defeitos de distorção de rede da fase anatase (região azul) e defeitos de vacâncias de oxigênio (região verde e amarela) em todas as composições e em particular defeitos da fase rutilo (região vermelha) no fotocatalisador 0,8TaTiO₂500°C.

Diferentemente dos resultados obtidos para os pós fotocatalisadores dopados com Nb em que somente um tipo de defeito foi relatado, os fotocatalisadores dopados com Ta apresentaram uma melhor distribuição de tipos diferentes de defeitos e esta melhor distribuição, promove uma menor ocorrência de centros de recombinação que aumentam o tempo de recombinação dos elétrons fotogerados nestes pós.

O aumento na concentração de Ta como dopante promoveu um redshift (deslocamento das bandas de emissão para região do vermelho de menor energia)

justificado pela diminuição nas distorções de rede da fase anatase (azul) e aumento da geração de vacâncias de oxigênio (verde e amarelo) chegando ao fotocatalisador 0,8TaTiO₂500°C no qual os defeitos da fase rutilo foram observados.

Os espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta estão ilustrados na Figura 43.

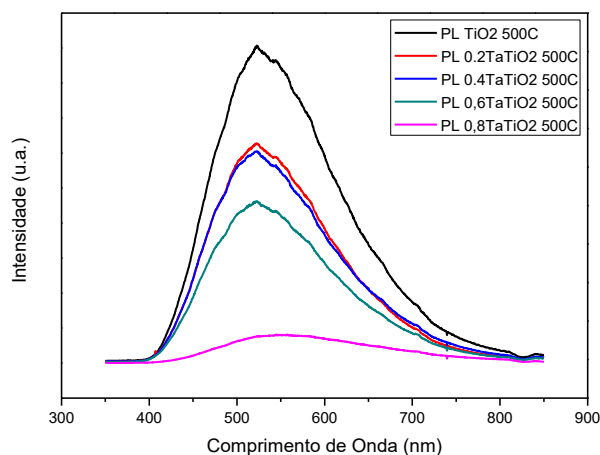


Figura 43 - Espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com Ta.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela sobreposição dos espectros de fotoluminescência dos pós fotocatalisadores dopados com Ta se observou a diminuição da intensidade dos espectros com o aumento da concentração de dopante assim como o ocorrido com os pós fotocatalisadores dopados com Nb.

A dopagem com Ta formou estados doadores de elétrons próximo à banda de condução que diminuem a energia necessária para a ocorrência das transições o que aumenta o tempo de recombinação dos elétrons e consequentemente aumenta a atividade fotocatalítica.

Essa diminuição também está de acordo com os resultados obtidos por refletância difusa que relatou uma diminuição do valor do band gap com o aumento da concentração deste dopante.

Os espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com W estão ilustrados na Figura 44.

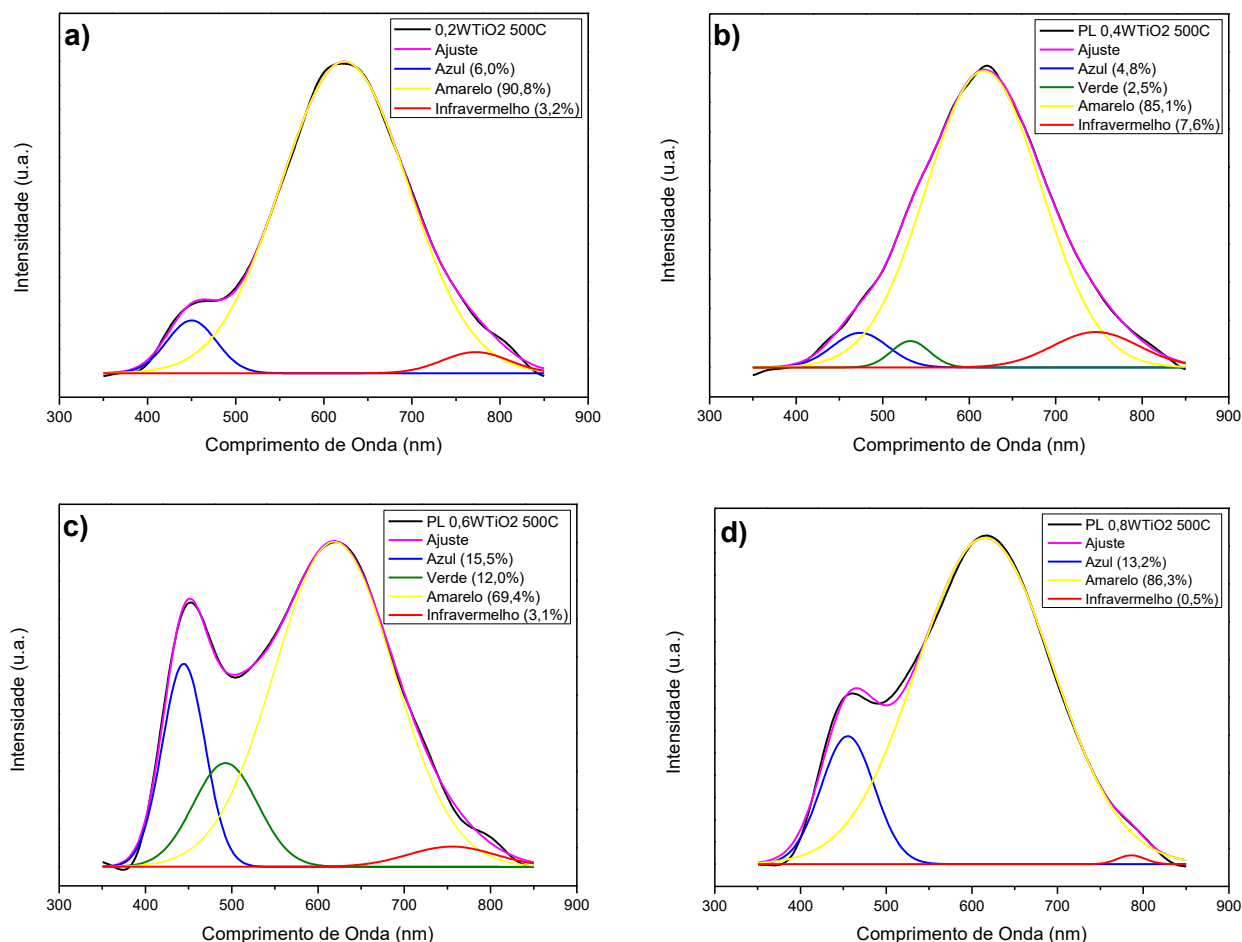


Figura 44 - Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos pós fotocatalisadores dopados com W: a) 0,2WTiO₂500°C; b) 0,4WTiO₂500°C; c) 0,6WTiO₂500°C; e e) 0,8WTiO₂500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos espectros de fotoluminescência dos fotocatalisadores dopados com W foi constatada a presença de defeitos de distorção de rede da fase anatase (região azul) e defeitos de vacâncias de oxigênio (região verde e amarela) e também defeitos da fase rutilo (região vermelha) em todos os fotocatalisadores sintetizados.

Assim como os resultados obtidos para os pós fotocatalisadores dopados com Ta, os fotocatalisadores dopados com W também apresentaram uma distribuição na ocorrência de tipos diferentes de defeitos promovendo uma menor ocorrência de centros de recombinação que aumentam a atividade fotocatalítica destes pós.

O aumento na concentração do dopante W promoveu um blueshift (deslocamento das bandas de emissão para região do azul de maior energia) justificado pelo aumento nas distorções de rede da fase anatase (azul) e pela

diminuição da geração de vacâncias de oxigênio (verde e amarelo) e dos defeitos da fase rutilo (vermelho).

Os espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com W estão ilustrados na Figura 45.

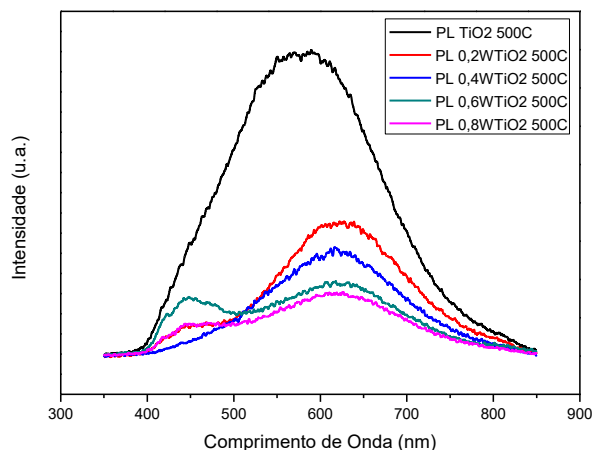


Figura 45 - Espectros de fotoluminescência sobrepostos dos pós fotocatalisadores dopados com W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela sobreposição dos espectros de fotoluminescência dos pós fotocatalisadores dopados com W foi observado assim como para os demais fotocatalisadores dopados com Nb e Ta, uma diminuição da intensidade dos espectros com o aumento da concentração de dopante além do blueshift.

A dopagem com W também agiu na formação de estados doadores de elétrons próximos à banda de condução que promovem a diminuição da energia necessária para a ocorrência das transições que aumentam o tempo de recombinação dos elétrons e consequentemente a melhora da atividade fotocatalítica. Essa diminuição também está de acordo com os resultados obtidos por refletância difusa que constatou a diminuição do valor do band gap com o aumento da concentração deste dopante.

Assim, pela caracterização por PL foi avaliada a formação de defeitos como vacâncias de oxigênio e distorções nas redes anatase e rutilo do TiO_2 . A presença e distribuição percentual homogênea destes defeitos tem influência direta no aumento da atividade fotocatalítica justificados pelo aumento do tempo de recombinação do par elétron/lacuna que neste caso, tais características foram observadas nos pós fotocatalisadores dopados com W.

5.3 Ensaios fotocatalíticos dos pós

5.3.1 Descoloração do corante rodamina B

Antes dos ensaios fotocatalíticos de descoloração do corante rodamina B foi necessário realizar dois ensaios preliminares que avaliaram a contribuição isolada da lâmpada UV (fotólise) e dos fotocatalisadores sem a irradiação de luz (escuro). As curvas obtidas nos ensaios preliminares de fotólise e escuro (utilizando o fotocatalisador não dopado $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$) estão ilustrados na Figura 46.

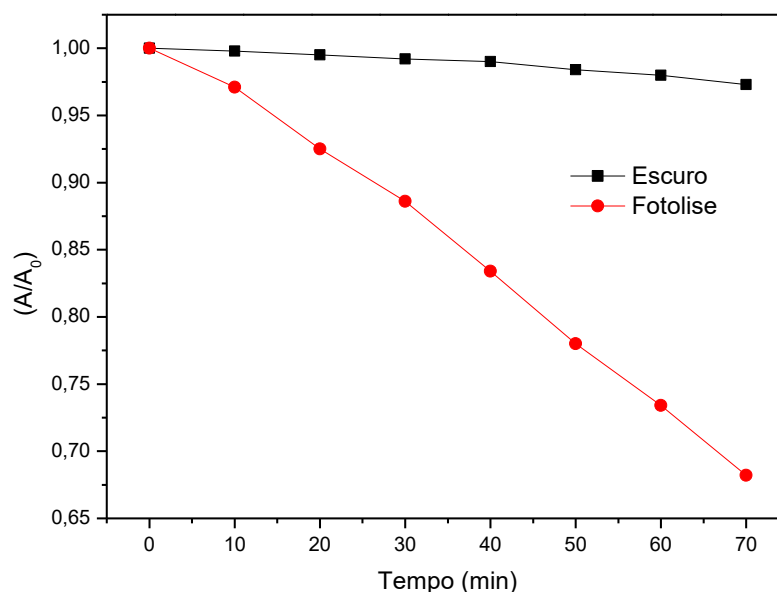


Figura 46 – Curvas dos ensaios preliminares de fotólise e escuro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos ensaios de fotólise e escuro (adsorção), pode-se observar que a contribuição da lâmpada UV e do fotocatalisador $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ sem irradiação na descoloração do corante rodamina B alcançam ao fim de 70 min de reação uma taxa de descoloração de 32% e 2,3% respectivamente. Os resultados obtidos por fotólise são justificados pelo poder que a radiação UV tem em quebrar as ligações dos grupos cromóforos do corante e nota-se também que este decaimento se processa de forma linear, uma característica deste tipo de degradação. Já os resultados observados na curva relativa ao escuro são justificados pela adsorção do corante ao fotocatalisador que retira moléculas da solução ocasionando a diminuição de absorvância observada. Esta perda de absorvância relativa também se processa de forma linear e sua taxa de decaimento é menor que o da fotólise devido à quantidade de fotocatalisador no meio reacional (500 mg L^{-1}).

Com os fotocatalisadores devidamente caracterizados e os ensaios preliminares realizados, o próximo passo foi avaliar a atividade fotocatalítica e realizar o estudo cinético de descoloração do corante rodamina B. O mecanismo que descreve a ação dos fotocatalisadores sobre as moléculas orgânicas é o de Langmuir-Heinshelwood (ATKINS; PAULA, 2008) e a reação que ocorre em sua superfície é do tipo “pseudo primeira ordem”, que é descrita pela Equação 24:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt \quad (24)$$

Em que (A_0/A) é absorvância relativa, t é o tempo em min e k a constante de taxa em min^{-1} .

As curvas de decaimento de absorvância relativa obtidos nos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Nb e o estudo cinético estão ilustrados nas Figuras 47 e 48.

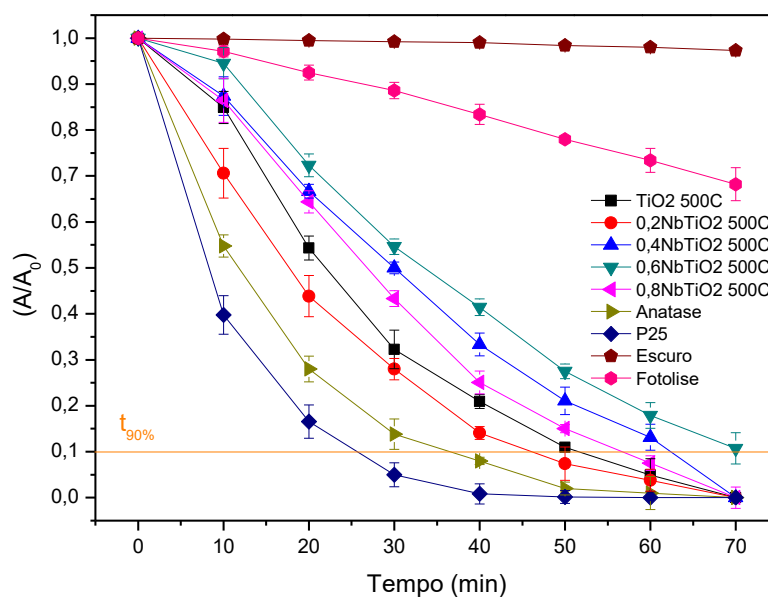


Figura 47 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Nb sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

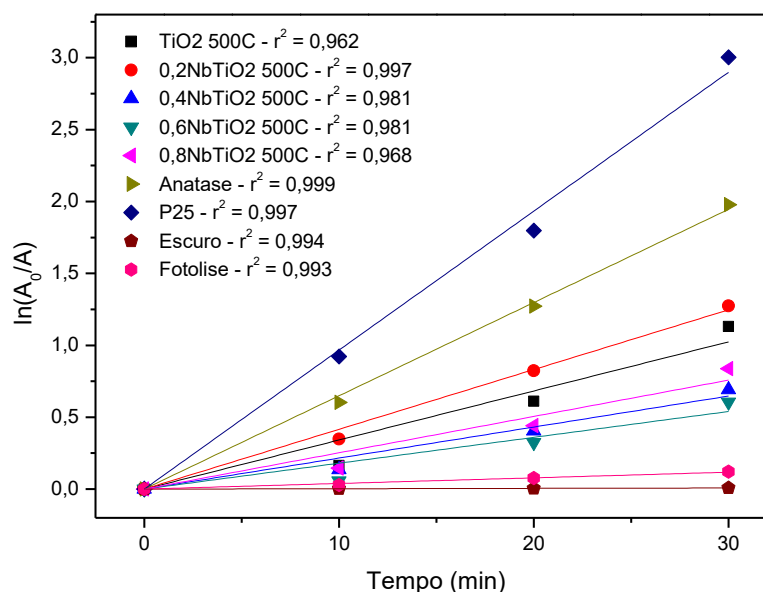


Figura 48 – Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Nb sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tempos $t_{90\%}$ e as constantes de taxa k obtidos no ensaio de descoloração do corante rodamina B e no estudo cinético, utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Nb foram agrupados em ordem crescente de tempo $t_{90\%}$ conforme ilustra a Tabela 8.

Tabela 8 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores dopados com Nb na descoloração do corante rodamina B.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
P25®	26	9,66
Anatase Synth®	37	6,49
0,2NbTiO ₂ 500°C	46	4,16
TiO ₂ 500°C	52	3,41
0,8NbTiO ₂ 500°C	57	3,02
0,4NbTiO ₂ 500°C	63	2,16
0,6NbTiO ₂ 500°C	>70	1,80
Fotólise	>70	0,40
Escuro	>70	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos ensaios de descoloração do corante rodamina B foram utilizados dois fotocatalisadores comerciais (TiO_2 anatase Synth[®] e o P25[®]) como referência comparativa aos fotocatalisadores sintetizados. Além dos dois fotocatalisadores comerciais foi adotado também o $t_{90\%}$ que se refere ao tempo no qual se atinge 90% de descoloração da solução de corante rodamina B. Analisando-se a Tabela 8 se observou que o fotocatalisador $0,2\text{NbTiO}_2500^\circ\text{C}$ ($t_{90\%} = 46$ min e $k = 4,16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) foi o fotocatalisador mais ativo sintetizado. Embora não tenha alcançado a atividade dos fotocatalisadores de referência P25[®] ($t_{90\%} = 26$ min e $k = 9,66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e Anatase Synth[®] ($t_{90\%} = 37$ min e $k = 6,49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), o fotocatalisador $0,2\text{NbTiO}_2500^\circ\text{C}$ obteve desempenho superior ao fotocatalisador sintetizado $\text{TiO}_2500^\circ\text{C}$ provando que a dopagem com Nb que promoveu a formação de níveis doadores próximos à banda de condução que diminuiu o valor do band gap óptico (constatado por refletância difusa) e pela geração de vacâncias de oxigênio (constatados por fotoluminescência e XPS) aliado à formação de heteroestruturas pela presença da mistura de fases anatase e rutilo (constatado por DRX e Rietveld) justificam este aumento da atividade fotocatalítica observada.

As curvas de decaimento de absorbância relativa obtidos nos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando os fotocatalisadores dopados com Ta e o estudo cinético estão ilustrados nas Figuras 49 e 50.

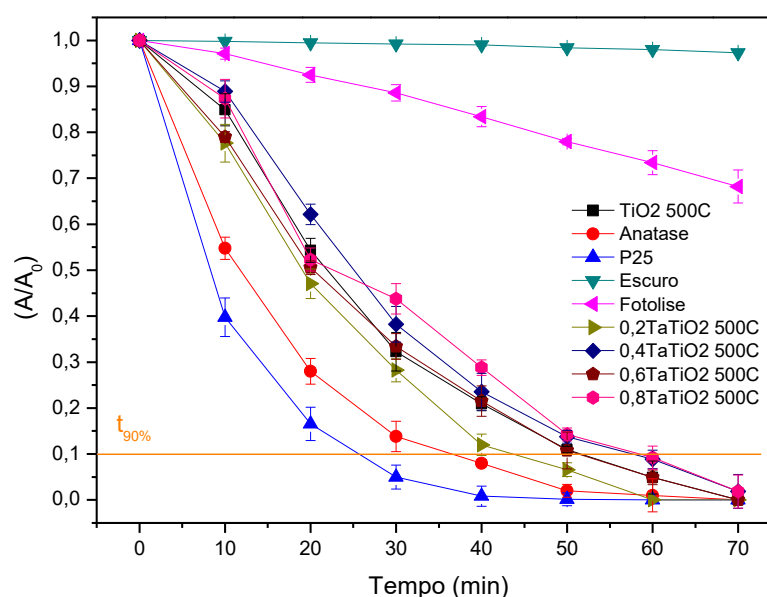


Figura 49 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Ta sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth[®] e P25[®].

Fonte: Elaborado pelo autor.

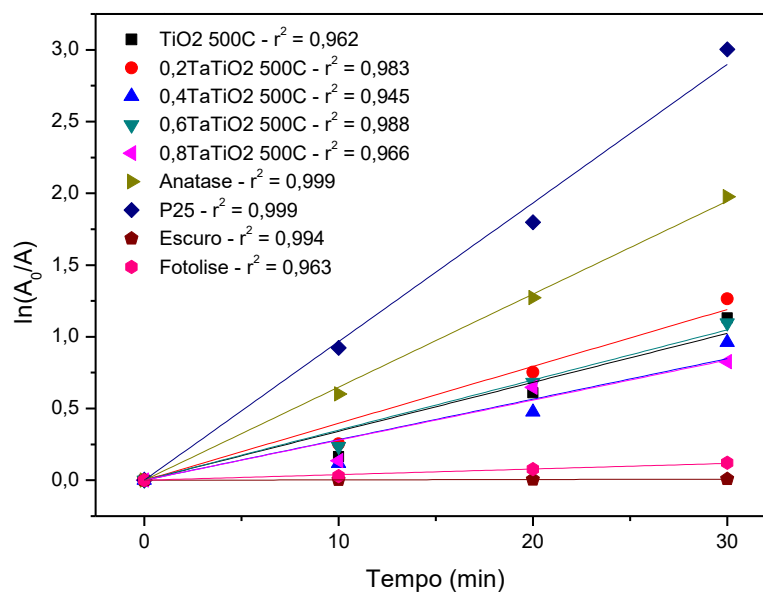


Figura 50 – Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Ta sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tempos $t_{90\%}$ e as constantes de taxa k obtidos no ensaio de descoloração do corante rodamina B e no estudo cinético, utilizando-se os fotocatalisadores dopados com Ta foram agrupados em ordem crescente de tempo $t_{90\%}$ conforme ilustra a Tabela 9.

Tabela 9 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores dopados com Ta na descoloração do corante rodamina B.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
P25®	26	9,66
Anatase Synth®	37	6,49
0,2TaTiO ₂ 500°C	43	3,97
0,6TaTiO ₂ 500°C	52	3,49
TiO ₂ 500°C	52	3,41
0,4TaTiO ₂ 500°C	58	2,82
0,8TaTiO ₂ 500°C	58	2,79
Fotólise	>70	0,40
Escuro	>70	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise da Tabela 9 se constatou que o fotocatalisador $0,2\text{TaTiO}_2500^\circ\text{C}$ ($t_{90\%} = 43 \text{ min}$ e $k = 3,97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) foi o fotocatalisador mais ativo entre os fotocatalisadores sintetizados. Assim como o fotocatalisador $0,2\text{NbTiO}_2500^\circ\text{C}$, o fotocatalisador $0,2\text{TaTiO}_2500^\circ\text{C}$ não alcançou a atividade dos fotocatalisadores de referência P25® e Anatase Synth®, mas obteve resultados superiores aos observados nos fotocatalisadores $\text{TiO}_2500^\circ\text{C}$ e $0,2\text{NbTiO}_2500^\circ\text{C}$ demonstrando que contribuição da dopagem com Ta nesta concentração (0,2%) é a mais efetiva no aumento da fotoatividade justificado também pela formação de níveis doadores próximos à banda de condução com consequente diminuição do valor do band gap óptico (constatado por refletância difusa) e pela geração de vacâncias de oxigênio e distorções na rede anatase do TiO_2 (este não relatado nos pós dopados com Nb), que promove o aumento no tempo da recombinação das cargas foto geradas (constatados por fotoluminescência e XPS) aliado à formação de heteroestruturas pela presença da mistura de fases anatase e rutilo (constatado por DRX e Rietveld) e pelas espécies Ti^{3+} , Ti^{4+} e Ta^{3+} , Ta^{4+} presentes (constatadas por XPS) que também formam heteroestruturas e contribuem para o aumento do tempo de recombinação.

As curvas de decaimento de absorbância relativa obtidos nos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W e o estudo cinético estão ilustrados nas Figuras 51 e 52.

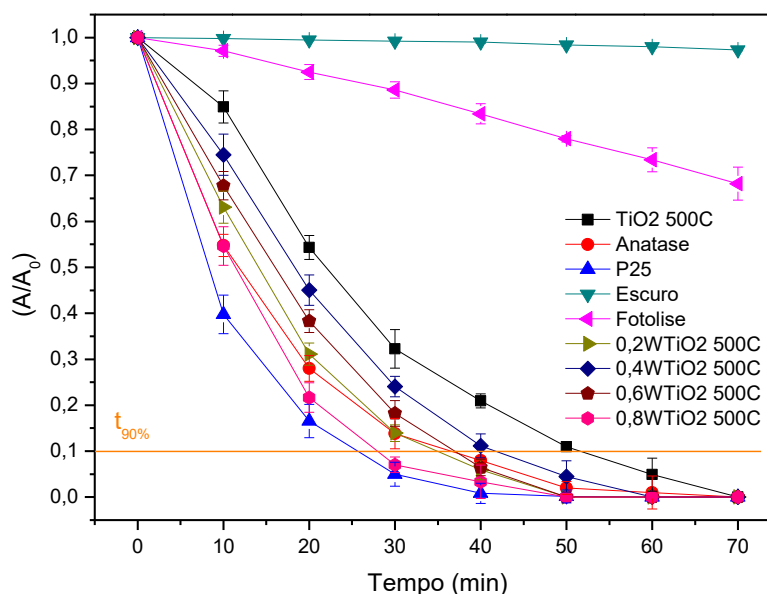


Figura 51 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

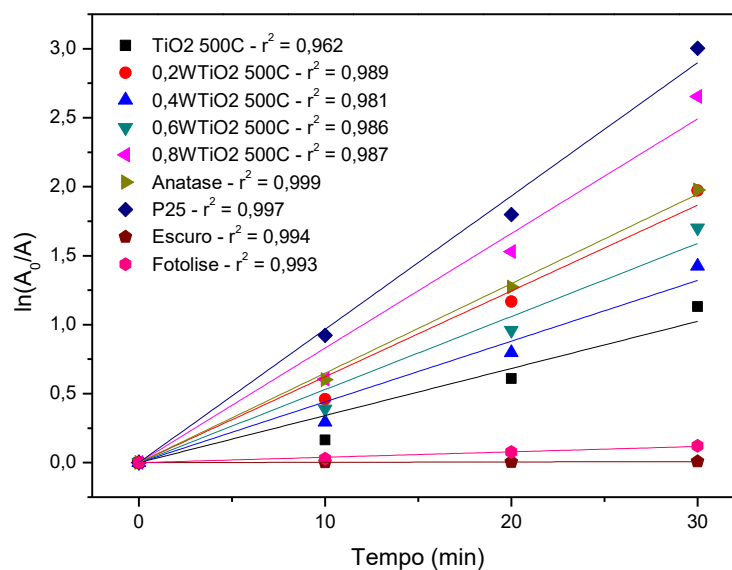


Figura 52 – Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores dopados com W sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tempos $t_{90\%}$ e as constantes de taxa k obtidos no ensaio de descoloração do corante rodamina B e no estudo cinético, utilizando os fotocatalisadores dopados com W, foram agrupados em ordem crescente de tempo $t_{90\%}$ conforme ilustra a Tabela 10.

Tabela 10 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores dopados com W na descoloração do corante rodamina B.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
P25®	26	9,66
0,8WTiO ₂ 500°C	28	8,30
0,2WTiO ₂ 500°C	35	6,22
Anatase Synth®	37	6,48
0,6WTiO ₂ 500°C	37	5,30
0,4WTiO ₂ 500°C	42	4,40
TiO ₂ 500°C	52	3,41
Fotólise	>70	0,40
Escuro	>70	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da análise da Tabela 10 pudemos constatar que o fotocatalisador $0,8\text{WTiO}_2500^\circ\text{C}$ ($t_{90\%} = 28$ min e $k = 8,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) foi o fotocatalisador mais ativo entre os fotocatalisadores sintetizados. Assim como os fotocatalisadores $0,2\text{NbTiO}_2500^\circ\text{C}$ e $0,2\text{TaTiO}_2500^\circ\text{C}$ (mais fotoativos com seus respectivos dopantes), o fotocatalisador $0,8\text{WTiO}_2500^\circ\text{C}$ alcançou atividade semelhante ao fotocatalisador de referência P25° com um $t_{90\%}$ de 28 min (dois minutos menor que o P25°) e obteve resultados superiores aos observados nos fotocatalisadores Anatase Synth[®] e $\text{TiO}_2500^\circ\text{C}$ demonstrando que contribuição pela dopagem com W foi a mais efetiva entre as dopagens. Podemos destacar também os desempenhos dos fotocatalisadores $0,2\text{WTiO}_2500^\circ\text{C}$ ($t_{90\%} = 35$ min e $k = 6,22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) que também obtiveram fotoatividades maiores que a Anatase Synth[®] e $\text{TiO}_2500^\circ\text{C}$ e o fotocatalisador $0,6\text{WTiO}_2500^\circ\text{C}$ ($t_{90\%} = 37$ min e $k = 5,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) com fotoatividade comparável a Anatase Synth[®]. Estes resultados superiores alcançados pelos pós fotocatalisadores dopados com W em relação aos dopados com Nb e Ta podem ser e justificados por alguns fatores que serão explicados.

Primeiramente o tamanho médio dos cristalitos anatase (mais fotoativas) constituintes destes pós tendem a decrescer na ordem $\text{Nb} > \text{Ta} > \text{W}$ como observado por Rietveld e calculados pela equação de Scherrer e corroborado pelos resultados apresentados por S_{BET} no qual as áreas superficiais específicas aumentam na ordem $\text{Nb} < \text{Ta} < \text{W}$ em que quanto maior a área de superfície maior é a atividade fotocatalítica observada.

Em segundo lugar, as proporções em massa das fases anatase e rutilo constituintes dos fotocatalisadores dopados com Nb a variaram em média 4,8%, nos fotocatalisadores dopados com Ta 1,6% e para os fotocatalisadores dopados com W 10,8%. O fotocatalisador comercial P25° possui uma composição 80% anatase e 20% rutilo e ele é o fotocatalisador mais empregado como comparativo em estudos devido a sua alta atividade que é justificada, entre outros, pelas heteroestruturas formadas por esta mistura 4:1 anatase/rutilo. Logo é esperado que fotocatalisadores com composições o quanto mais próximas a esta, atinjam atividades mais apreciáveis e neste caso os fotocatalisadores sintetizados que mais se aproximaram desta composição foram os dopados com W.

O terceiro aspecto que pode ser analisado são os tipos de defeitos gerados. Como foi constatado por XPS todos os fotocatalisadores sintetizados apresentaram a formação de vacâncias de oxigênio que contribui no aumento do tempo de recombinação do par eletrônico fotogerado, entretanto a formação de somente um tipo de defeito pode ter ação contrária diminuindo o tempo de recombinação pela geração de centros de recombinação no band gap. Assim, com respeito aos tipos de defeitos gerados nos fotocatalisadores sintetizados, foi constatado por fotoluminescência que três tipos de defeitos podem ser gerados (distorções de rede da fase anatase, vacâncias de oxigênio e distorções de rede da fase rutilo) e os fotocatalisadores dopados com Nb apresentaram somente a formação de vacâncias de oxigênio ao passo que os fotocatalisadores dopados com Ta além das vacâncias apresentam também distorções na rede anatase e os fotocatalisadores dopados com W apresentaram os três defeitos. Logo com mais tipos de defeitos gerados, menor é a chance da formação de centros de recombinação e maior é o tempo de recombinação e a fotoatividade observada justificando os melhores resultados alcançados pelos fotocatalisadores dopados com W. As Figuras 53 e 54 ilustram as curvas de decaimento de absorbância relativa obtidos nos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados comparados com os fotocatalisadores comerciais e seu respectivo estudo cinético.

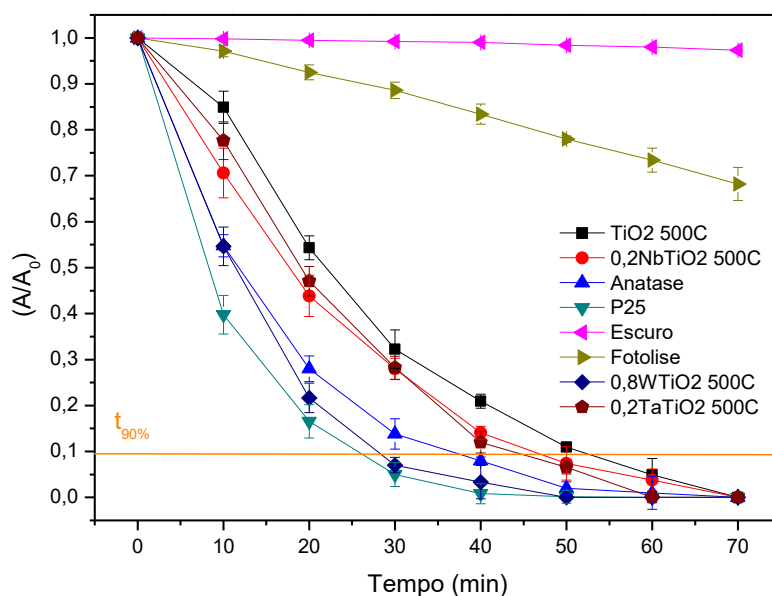


Figura 53 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais

Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

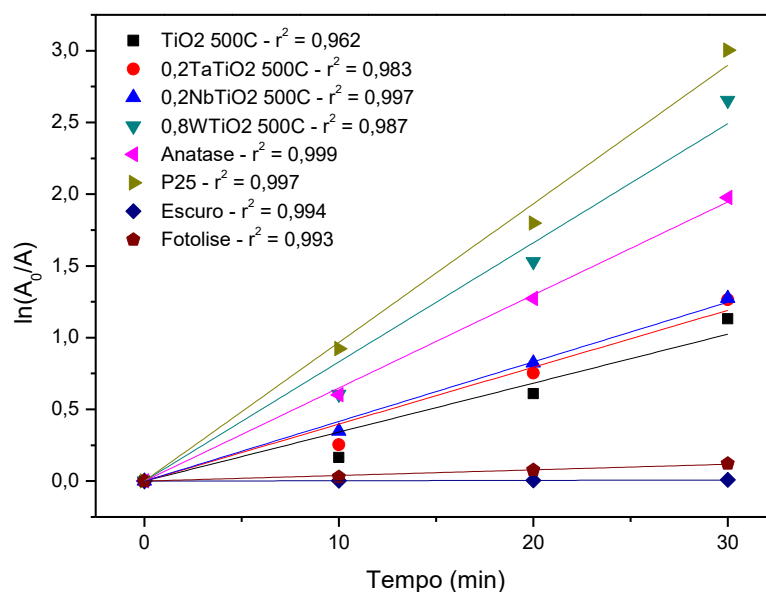


Figura 54 – Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tempos $t_{90\%}$ e as constantes de taxa k obtidos no ensaio de descoloração do corante rodamina B e no estudo cinético, utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos, foram agrupados em ordem crescente de tempo $t_{90\%}$ conforme ilustra a Tabela 11.

Tabela 11 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores mais ativos na descoloração do corante rodamina B.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
P25®	26	11,77
0,8WTiO ₂ 500°C	28	8,41
Anatase Synth®	37	7,04
0,2TaTiO ₂ 500°C	43	5,03
0,2NbTiO ₂ 500°C	46	4,55
TiO ₂ 500°C	52	4,42
Fotólise	>70	0,50
Escuro	>70	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em resumo, pela análise da Tabela 11 pôde-se avaliar a contribuição dos dopantes no aumento da atividade fotocatalítica pela dopagem com Nb, Ta e W no qual todas as composições sintetizadas alcançaram atividades superiores ao fotocatalisador puro sintetizado $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ sendo que o fotocatalisador mais ativo sintetizado o $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$ demonstrou atividade comparável ao P25° e superior a Anatase Synth[®].

Assim, pela análise da atividade pós fotocatalisadores sintetizados na descoloração do corante rodamina B, foi constatada a superioridade dos pós fotocatalisadores dopados com W frente aos demais justificado pelos resultados obtidos na caracterização dos pós. Os melhores pós fotocatalisadores sintetizados foram respectivamente $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$ e $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ sendo que o pó fotocatalisador $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$ alcançou atividades muito próximas ao fotocatalisador comercial P25° na descoloração do corante rodamina B.

O próximo passo foi testar os melhores fotocatalisadores na degradação do hormônio EE2 e na redução do CO_2 à metanol e comparar os resultados obtidos com os resultados dos fotocatalisadores comerciais.

5.3.2 Degradação do hormônio 17α -etinilestradiol (EE2)

Os fotocatalisadores mais ativos na descoloração do corante rodamina B: $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$ e $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ foram testados na degradação do hormônio 17α -etinilestradiol (EE2) e comparados com o fotocatalisador não dopado $\text{TiO}_2 500^\circ\text{C}$ e os fotocatalisadores comerciais P25° e Synth[®].

As curvas obtidas nos ensaios de degradação do hormônio 17α -etinilestradiol (EE2) utilizando-se os fotocatalisadores $0,8\text{WTiO}_2 500^\circ\text{C}$; $0,2\text{TaTiO}_2 500^\circ\text{C}$ e $0,2\text{NbTiO}_2 500^\circ\text{C}$ e seu estudo cinético estão ilustrados nas Figuras 55 e 56.

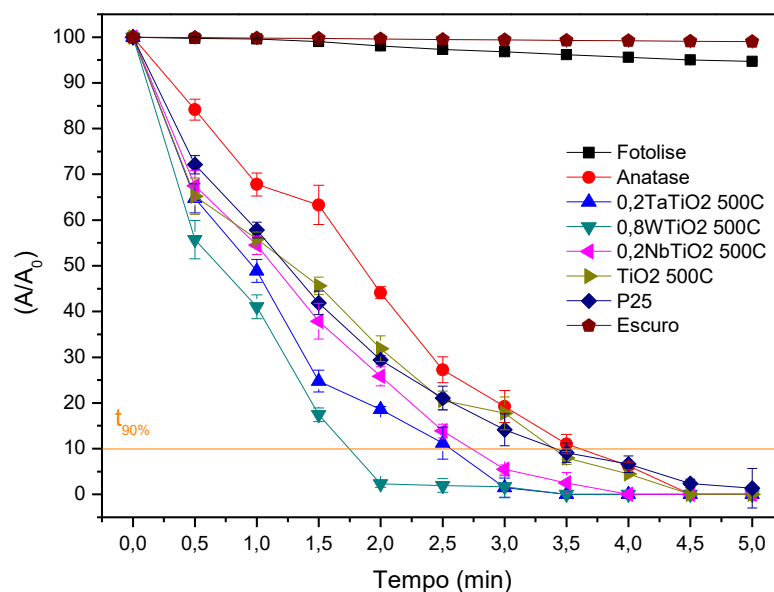


Figura 55 – Curvas dos ensaios de degradação do hormônio EE2 utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

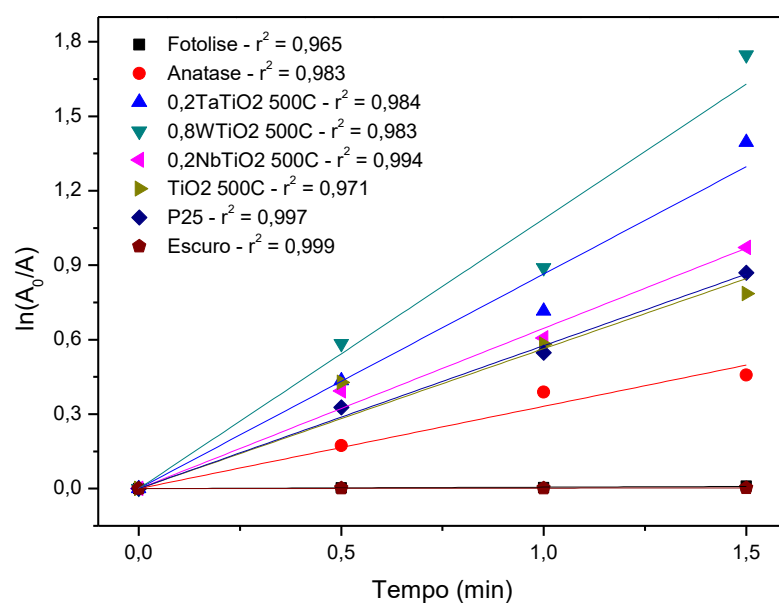


Figura 56 – Curvas do estudo cinético relativo aos ensaios de degradação do hormônio EE2 utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tempos $t_{90\%}$ e as constantes de taxa k obtidos no ensaio de degradação do hormônio EE2 e o estudo cinético, utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos, foram agrupados em ordem crescente de tempo $t_{90\%}$ conforme ilustra a Tabela 12.

Tabela 12 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos pós fotocatalisadores mais ativos na degradação do hormônio EE2.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (min^{-1})
0,8WTiO ₂ 500°C	1,74	1,09
0,2TaTiO ₂ 500°C	2,56	0,86
0,2NbTiO ₂ 500°C	2,73	0,65
P25®	3,42	0,58
TiO ₂ 500°C	3,40	0,56
Anatase Synth®	3,60	0,33
Fotólise	>5	0,006
Escuro	>5	0,002

Fonte: Elaborado pelo autor.

A reação de degradação do hormônio EE2 se processou muito mais rapidamente que a reação de descoloração do corante rodamina B uma vez que em 5 min de reação 100% do hormônio foi degradado por praticamente todos os fotocatalisadores analisados. Comparando-se os desempenhos dos fotocatalisadores sintetizados foi observado o mesmo comportamento relatado na descoloração do corante rodamina B em que o fotocatalisador dopado com W foi o mais ativo degradando 90% do hormônio em 1,74 min seguidos pelos fotocatalisadores dopados com Ta e Nb com $t_{90\%}$ de 2,56 min e 2,73 min respectivamente, tais performances podem ser justificadas pelas mesmas razões discutidas anteriormente.

Analisando-se a Tabela 12 se observou que os fotocatalisadores mais ativos sintetizados obtiveram atividade catalítica superior aos fotocatalisadores comerciais e ao fotocatalisador sintetizado não dopado TiO₂500°C. Diferentemente dos resultados observados na degradação do corante rodamina B. Este comportamento pode ser justificado pela mudança do ambiente reacional (diferentes analitos) e a maneira que estes diferentes analitos interagem (adsorção) com os diferentes fotocatalisadores analisados além de sua concentração inicial. Algumas moléculas adsorvidas à superfície do fotocatalisador devido ao seu tamanho, podem promover o impedimento estérico de sítios ativos prejudicando a atividade dos mesmos ou podem ainda envenenar ou promover a lixiviação estes sítios ativos. Outro fator a se considerar é a

seletividade dos fotocatalisadores nos quais alguns tipos de catalisadores são mais eficientes que outros em determinadas reações ou podem até agir de forma a prejudicar uma reação.

Assim, nos ensaios de degradação do hormônio EE2 somente os pós fotocatalisadores mais ativos foram testados e resultados foram semelhantes aos observados na descoloração do corante rodamina B em que a dopagem por diferentes metais promoveu uma melhora na atividade catalítica observada superando a atividade dos pós comerciais.

5.3.3 Redução do CO₂ a metanol

O último ensaio realizado com os pós fotocatalisadores foi a redução do CO₂ a metanol. Diferentemente das outras duas reações avaliadas, em que o foco foi a degradação (oxidação), neste o foco foi a produção de metanol. A via pela qual se processaram as reações de degradação do hormônio EE2 e descoloração do corante rodamina B, foi a oxidativa pela reação da lacuna eletrônica h⁺ com a água para a formação do radical hidroxila que era um dos responsáveis pela oxidação dos os analitos. Na via redutiva pelo qual esta reação se processou, os elétrons fotogerados são responsáveis pela redução do CO₂.

Neste ensaio também foram utilizados os fotocatalisadores sintetizados e os resultados comparados com os fotocatalisadores comerciais e o fotocatalisador puro sintetizado.

As curvas de formação de metanol obtidas nos ensaios de redução do CO₂ utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos comparados com os fotocatalisadores comerciais e o TiO₂500°C estão ilustrados na Figura 57.

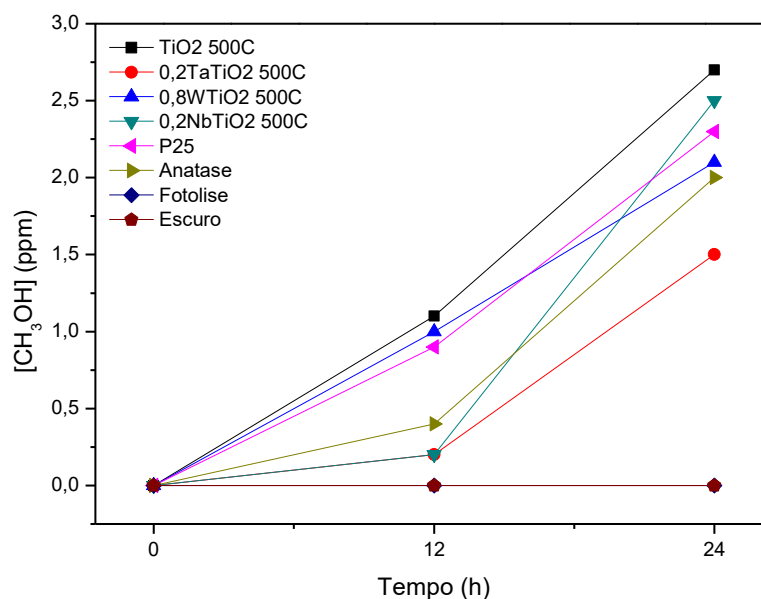


Figura 57 – Curvas dos ensaios de redução do CO₂ utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos sintetizados, comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25®.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As concentrações do metanol formado nos ensaios de redução do CO₂ utilizando-se os fotocatalisadores mais ativos em diferentes tempos de reação comparados com os fotocatalisadores comerciais e o TiO₂500°C estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 – Concentrações de metanol formados nos tempos de reação 12 e 24 horas utilizando-se os pós fotocatalisadores mais ativos nos ensaios de redução do CO₂ a metanol.

Fotocatalisador	[CH ₃ OH] em 12 h (ppm)	[CH ₃ OH] em 24 h (ppm)
TiO ₂ 500°C	1,1	2,7
0,2NbTiO ₂ 500°C	0,2	2,5
P25®	0,9	2,3
0,8WTiO ₂ 500°C	1,0	2,1
Anatase Synth®	0,4	2,0
0,2TaTiO ₂ 500°C	0,2	1,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise da Tabela 13 foi constatado que os fotocatalisadores dopados sintetizados obtiveram desempenhos catalíticos inferiores ao fotocatalisador puro não dopado TiO₂500°C ao final de 24 horas de reação, entretanto o fotocatalisador

0,2NbTiO₂500°C apresentou atividade superior aos fotocatalisadores comerciais atingindo, após 24 horas de reação, uma concentração de metanol formado de 2,5 ppm.

Neste caso particular a dopagem pelos metais se provou prejudicial na formação do metanol, mas estes resultados observados podem ser explicados não só pela capacidade de formar metanol, mas também pela capacidade de degradação do metanol formado. Apesar das condições reacionais empregadas nesta reação fotocatalítica favorecerem a via redutiva para formação do metanol, a contribuição da via oxidativa, pela reação da água com a lacuna eletrônica h^+ para a formação do radical hidroxila, não pode ser desconsiderada. Uma vez formado o metanol, mesmo em pequenas quantidades como observado, existe a probabilidade deste metanol formado pela via redutiva venha a ser oxidado pela lacuna (h^+) ou pelo radical hidroxila formado pela via oxidativa mas como a via redutiva foi favorecida pelas condições reacionais ela acaba prevalecendo frente à via oxidativa no qual a formação de metanol é maior que sua degradação. Assim, levando-se em consideração estes fatos, é de se esperar que os fotocatalisadores mais ativos observados na degradação do corante rodamina B e do hormônio EE2 possuam menores taxas de produção de metanol e os fotocatalisadores menos fotoativos na oxidação tenham uma fotoatividade de redução maior.

Assim, nos ensaios de redução do CO₂ a metanol foi observada uma inversão na atividade dos pós como relatada nos ensaios anteriores em que os pós dopados obtiveram uma atividade maior. Neste ensaio o pó não dopado TiO₂500°C obteve taxas de formação de metanol superiores aos pós dopados resultados justificados pelo favorecimento da via redutiva que é menos acentuada em pós com atividades catalíticas de oxidação maiores como os pós dopados provaram ser.

Terminada a avaliação do desempenho dos pós fotocatalisadores nas reações de descoloração do corante rodamina B, degradação do hormônio EE2 e redução do CO₂ a metanol, o próximo passo foi sintetizar os filmes fotocatalisadores utilizando-se as composições mais fotoativas de cada dopante observadas na reação de descoloração do corante rodamina B. Antes dos ensaios um estudo das médias das massas depositadas em cada camada constituinte destes filmes foi realizado e em seguida os mesmos foram caracterizados por MEV-EDS e fotoluminescência.

5.4 Caracterização dos filmes fotocatalisadores

5.4.1 Estudo das massas depositadas em cada camada dos filmes

Como descrito na parte de metodologia estes filmes foram sintetizados pelo método drop-coating e as modificações na superfície do filme com platina metálica por sputtering visaram melhorar a atividade destes filmes. Como as camadas de SnO_2 e XTiO_2 foram depositadas por partes (repetindo-se o procedimento de deposição por 10 vezes), se fez necessário um controle das massas depositadas de cada constituinte destas camadas para garantir a reprodutibilidade do método. Para tal, foi realizado um estudo das quantidades depositadas em cada camada e os resultados estão listados na Tabela 14.

Tabela 14 – Média de massas depositadas em cada camada constituinte dos filmes multicamadas sintetizados.

Filme fotocatalisador	Massa placa Ti (g)	Massa camada SnO_2 (g)	Massa camada Pt intermed. (g)	Massa camada XTiO_2 (g)	Massa camada dots Pt• (g)	Massa total do filme (g)
(Ti/ SnO_2 /Pt/ TiO_2)	15,86320	0,16363	0,00019	0,21630	-	16,2433
(Ti / SnO_2 / Pt / 0,2Nb TiO_2)	15,78630	0,16915	0,00017	0,20963	-	16,1653
(Ti / SnO_2 / Pt / 0,2Ta TiO_2)	15,65230	0,16135	0,00022	0,21038	-	16,0243
(Ti / SnO_2 / Pt / 0,8W TiO_2)	15,71360	0,16024	0,00017	0,22148	-	16,0955
(Ti / SnO_2 / Pt / TiO_2 / Pt•)	15,80694	0,16003	0,00018	0,22256	0,00002	16,1897
(Ti / SnO_2 /Pt /0,2Nb TiO_2 /Pt•)	15,79363	0,15896	0,00018	0,21996	0,00002	16,1728
(Ti/ SnO_2 / Pt/ 0,2Ta TiO_2 / Pt•)	15,88649	0,16556	0,00017	0,22088	0,00001	16,2731
(Ti/ SnO_2 / Pt/ 0,8W TiO_2 / Pt•)	15,69864	0,16278	0,00021	0,21256	0,00002	16,0742
Média	15,77514	0,16271	0,00019	0,21672	0,00002	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar na Tabela 14 que as placas de Ti metálico utilizadas (que foram cortadas aproximadamente nas mesmas dimensões) possuem uma diferença de massa de no máximo 0,11 g sendo que a média de massa de cada placa foi de aproximadamente 15,77 g.

O ganho de massa a cada aplicação (2 mL cada), das resinas de Sn e da mistura de Ti com as resinas dos dopantes (Nb, Ta e W), utilizadas na síntese das camadas de SnO_2 e XTiO_2 foram em média respectivamente de 0,016 g e 0,021 g (após o tratamento térmico e decomposição dos precursores orgânicos) e ao fim da décima deposição o ganho total médio foi de aproximadamente 0.163 g para a camada de SnO_2 e de 0,217 g para a camada de TiO_2 dopado.

Estas diferenças entre as massas depositadas em cada uma das duas camadas analisadas se justificam pelas diferenças de viscosidade entre as resinas precursoras de Sn e Ti que foram sintetizadas de formas distintas.

A camada intermediária de Pt depositada por sputtering gerou um ganho médio de massa de 0,00019 g e na camada superficial decorada por dots de Pt o ganho médio de massa foi 0,00002 g comparativamente menor que a massa depositada na camada intermediária justificado pelo uso da máscara que deixava exposta somente aproximadamente 13% da superfície do filme.

Uma vez que as massas depositadas em cada camada foram próximas entre si, confirma-se a reprodutibilidade dos métodos de síntese por drop-coating e sputtering utilizados.

5.4.2 Caracterização por FEG-SEM e EDS

As micrografias dos perfis transversais dos filmes fotocatalisadores ampliadas 50 vezes e as respectivas análises por EDS estão ilustradas nas Figuras 58 e 59.

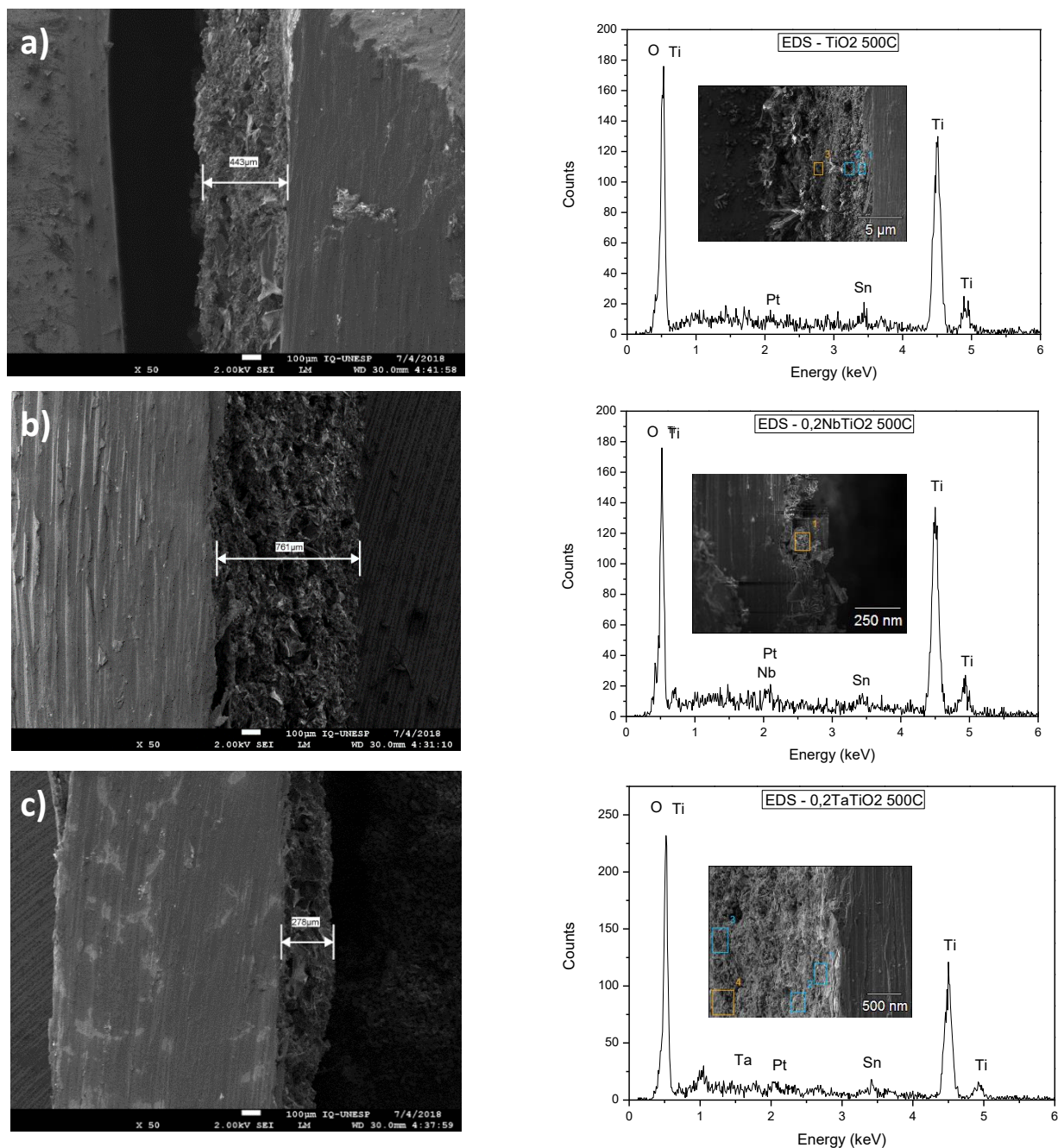


Figura 58 - Micrografias eletrônicas de varredura magnificadas 50 vezes e seus respectivos EDS dos perfis transversais dos filmes fotocatalisadores: a) (Ti / SnO₂ / Pt / TiO₂ 500°C / Pt•) ; b) (Ti / SnO₂ / Pt / 0,2NbTiO₂ 500°C / Pt•); e c) (Ti / SnO₂ / Pt / 0,2TaTiO₂ 500°C / Pt•).

Fonte: Elaborado pelo autor.

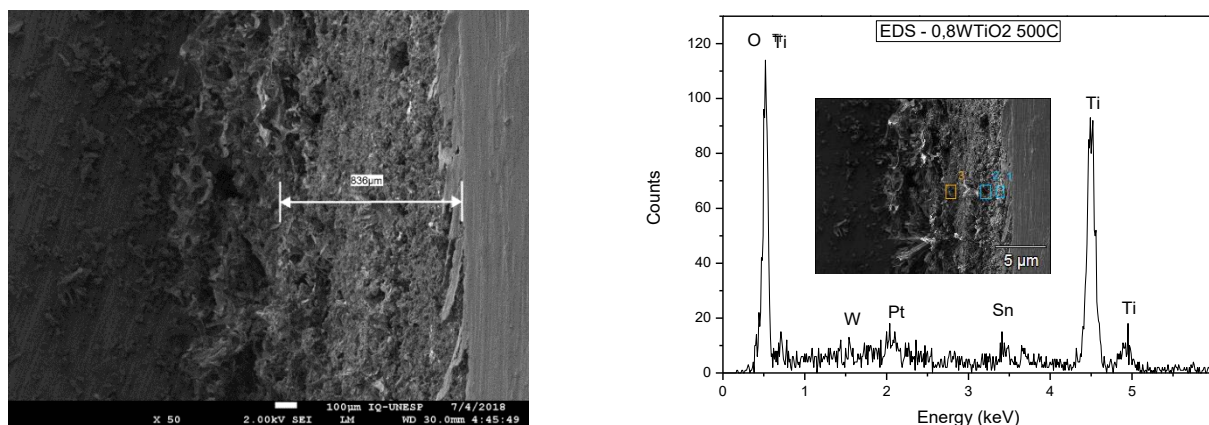


Figura 59 - Micrografia eletrônica de varredura magnificada 50 vezes e seu respectivo EDS do perfil transversal do filme fotocatalisador (Ti / SnO₂ / Pt / 0,8WTiO₂500°C / Pt●).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelas das micrografias ilustradas nas Figuras 58 e 59 relativas aos perfis transversais dos filmes fotocatalisadores pode-se observar que a espessura dos filmes variou de 278 μm para o filme (Ti / SnO₂ / Pt / 0,2TaTiO₂500°C / Pt●) a até 836 μm no filme (Ti / SnO₂ / Pt / 0,8WTiO₂500°C / Pt●), apesar de terem sido adotados os mesmos procedimentos de síntese em todos os filmes. Por se tratar de um filme espesso e irregular estas medidas podem variar ao longo do comprimento do filme. A camada intermediária de Pt não pôde ser visualizada devido sua pequena espessura (100 nm) e a irregularidade da superfície da camada prévia de SnO₂ em que foi depositada mas, sua presença tanto na camada intermediária quanto superficial (dots), foi detectada por EDS assim como os sinais relativos a cada dopante Nb, Ta e W. A diferenciação entre as camadas de SnO₂ e do fotocatalisador XTiO₂ é tênue no qual a camada de SnO₂ se apresenta mais compacta e a interface (SnO₂ / Pt / XTiO₂) pode ser visualizada aproximadamente à metade da altura dos filmes.

5.4.3 Caracterização por fotoluminescência (PL)

Os espectros de fotoluminescência relativos aos filmes fotocatalisadores modificados superficialmente pela deposição de dots de Pt depositados por sputtering sintetizados estão ilustrados na Figura 60.

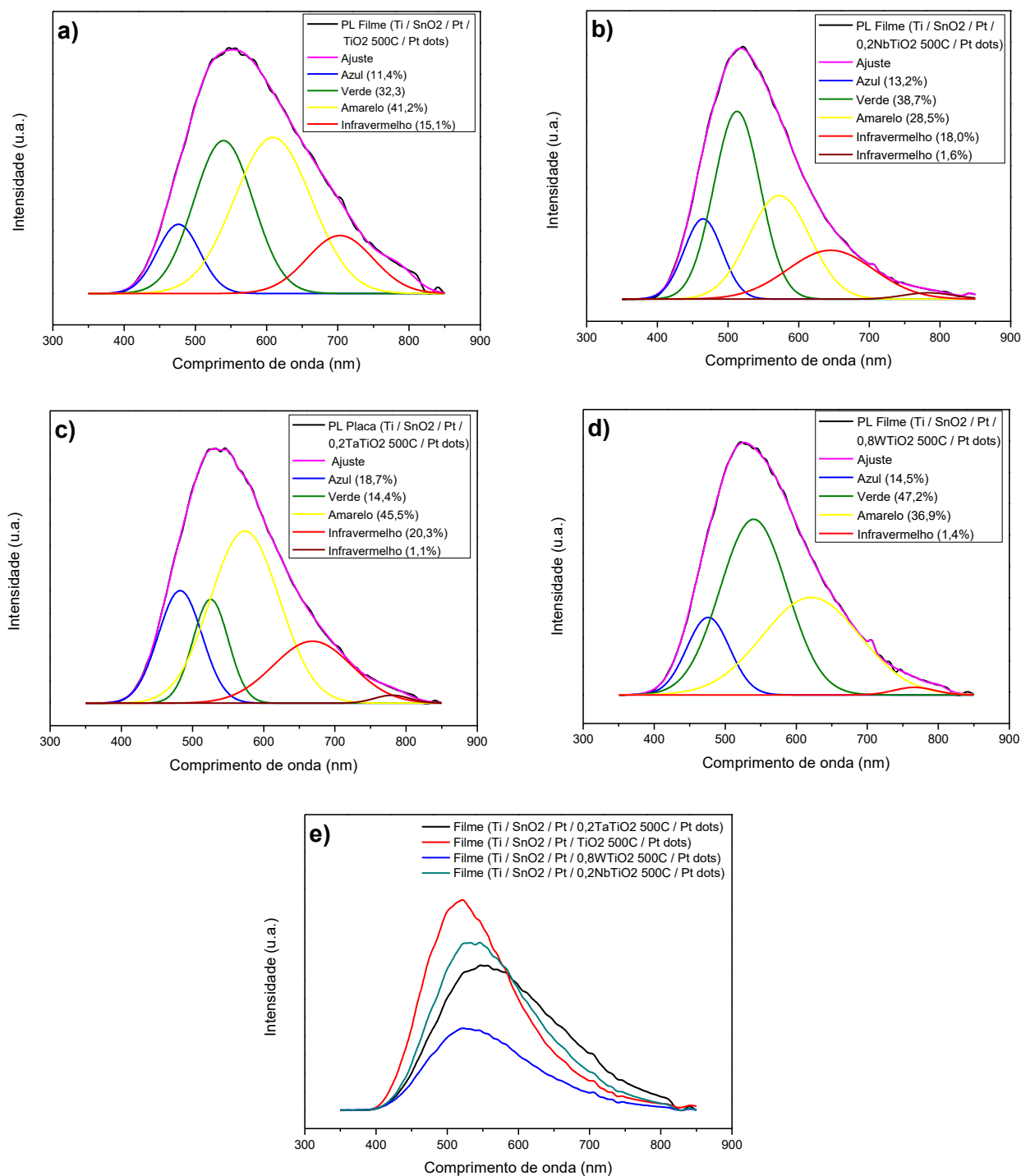


Figura 60 - Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos filmes fotocatalisadores:

- a) (Ti / SnO₂ / Pt / TiO₂500°C / Pt●); b) (Ti / SnO₂ / Pt / 0,2NbTiO₂500°C / Pt●);
 c) (Ti / SnO₂ / Pt / 0,2TaTiO₂500°C / Pt●); d) (Ti / SnO₂ / Pt / 0,8WTiO₂500°C / Pt●)
 e e) espectros sobrepostos de todos os filmes sintetizados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos espectros de fotoluminescência deconvoluídos podemos observar para todos os filmes fotocatalisadores a formação dos três tipos de defeitos

característicos ao TiO_2 . Nos pós fotocatalisadores dopados com Nb ocorreu somente a formação de defeitos relacionados a vacâncias de oxigênio e nos pós fotocatalisadores dopados com Ta, em sua maioria, a ocorrência dos defeitos de distorção da rede anatase e vacâncias de oxigênio e somente os pós dopados com W foi observado a ocorrência dos três defeitos. Assim, pela melhor distribuição da concentração dos defeitos gerados que promovem o aumento no tempo de recombinação do par elétron/lacuna, há a possibilidade no aumento da atividade catalítica a ser observada nos testes fotocatalíticos utilizando-se os filmes sintetizados a seguir.

Assim, a partir das concentrações mais fotoativas os filmes fotocatalisadores multicamadas foram sintetizados pelos métodos drop-coating e sputtering, diferenciados pelo tipo de dopante e pela presença ou não de dots metálicos de Pt depositados na superfície dos filmes. Os filmes foram submetidos a um estudo para avaliar a quantidade média de massa depositada em cada camada constituinte no qual foi constatada a reprodutibilidade do método de deposição. Pela caracterização dos filmes por MEV foi constatado que as espessuras variaram entre 278 μm e 836 μm justificados pela irregularidade das camadas dos filmes ao longo de suas extensões, por EDS constatou-se a presença dos elementos constituintes de cada camada e por PL a formação de todos os defeitos característicos do TiO_2 .

5.5 Ensaios fotocatalíticos dos filmes

Com os filmes devidamente caracterizados por MEV e fotoluminescência o próximo passo foi testá-los nos ensaios de descoloração do corante rodamina B, degradação do hormônio EE2 e redução do CO_2 a metanol.

Uma vantagem dos filmes se encontra na facilidade de recuperação e reutilização dos mesmos uma vez que os filmes, diferente dos pós, não se dispersam pelo meio reacional por estarem imobilizados em um substrato. Já uma desvantagem reside na área superficial específica menor em comparação aos pós e a possibilidade dos resultados de fotoatividade a serem observados sejam inferiores.

Os filmes que foram testados se diferem nas duas últimas camadas (terceira e quarta camada) em que a terceira camada se constitui pelo filme fotocatalisador dopado com a mesma concentração dos pós fotocatalisadores mais ativos observados nos ensaios de descoloração do corante rodamina B e a presença ou não da última camada relativa a decoração superficial por dots de platina metálica depositada por sputtering. Estes testes fotocatalíticos visaram principalmente analisar a contribuição na melhora da atividade catalítica gerada pela deposição de platina metálica na camada intermediária que facilita a condução dos elétrons foto gerados para a camada de SnO_2 e da platina depositada em forma de dots na superfície que agem como antenas que captam os elétrons foto gerados (PERAZOLLI et al., 2010) ambos contribuindo para o aumento no tempo de recombinação do par elétron/lacuna.

5.5.1 Descoloração do corante rodamina B

O primeiro ensaio realizado com os filmes foi o de degradação do corante rodamina B. As curvas de decaimento de absorbância relativa obtidos nos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando os filmes fotocatalisadores sem a modificação superficial por dots de Pt depositados por sputtering com seu respectivo estudo cinético estão ilustrados nas Figuras 61 e 62.

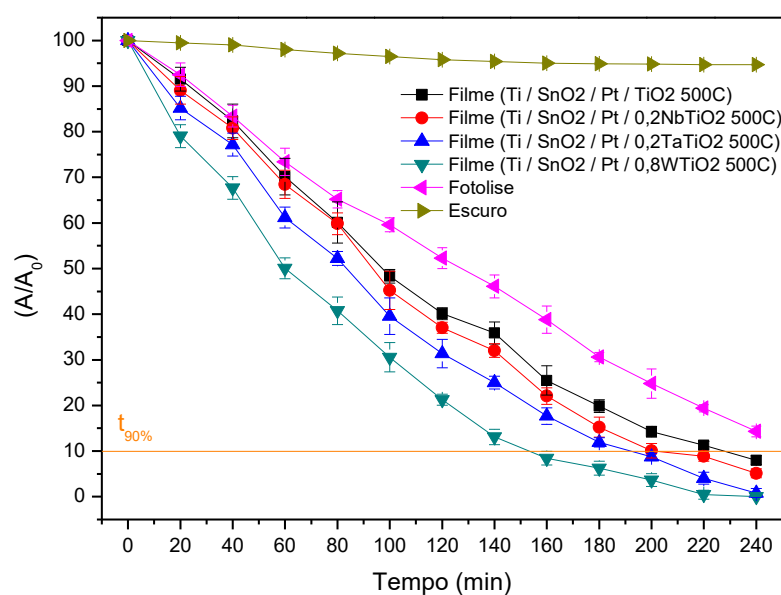


Figura 61 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados sem a decoração superficial por dots de platina metálica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

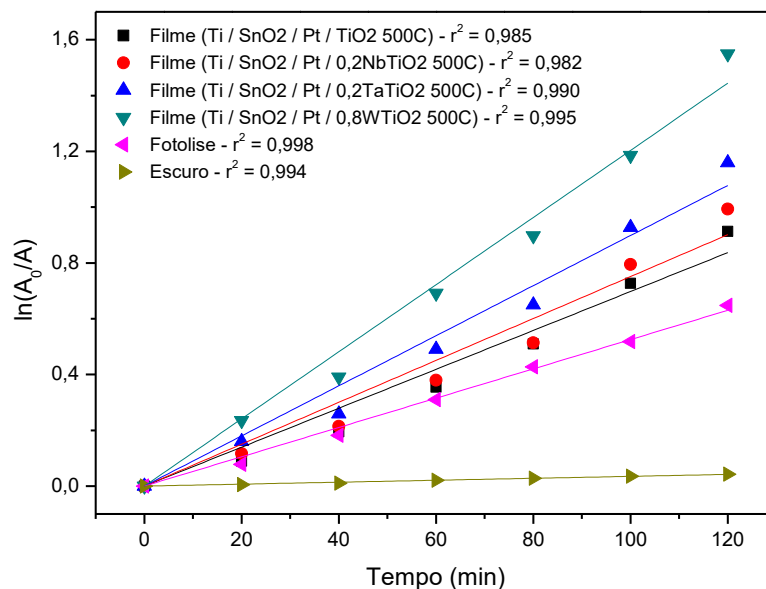


Figura 62 – Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados não modificados superficialmente pela deposição de dots metálicos de Pt por sputtering.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos destes ensaios de descoloração do corante rodamina B e o estudo cinético foram listados em ordem decrescente de tempo $t_{90\%}$ como ilustra a Tabela 15.

Tabela 15 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos filmes fotocatalisadores sintetizados não modificados pela deposição de dots Pt● metálica por sputtering utilizados na descoloração do corante rodamina B.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C)	153	1,20
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C)	192	0,90
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C)	200	0,75
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C)	227	0,70
Fotólise	>240	0,53
Escuro	-	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise da Figura 61 foi observado que a reação de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores não modificados

superficialmente pela deposição de Pt metálica por sputtering se processa em torno de 240 min. Este tempo é superior ao observado na mesma reação utilizando os pós fotocatalisadores que se processa em torno de 70 min. Esta diferença observada se justifica pela menor área superficial específica dos filmes frente aos pós que afeta diretamente a atividade fotocatalítica.

Quanto à composição dos filmes se observou o mesmo comportamento relatados nos pós em que o filme dopado com W alcançou a maior atividade ($t_{90\%} = 153$ min) seguido pelos filmes dopados por Ta ($t_{90\%} = 192$ min) e Nb ($t_{90\%} = 200$ min) e o filme não dopado ($t_{90\%} = 227$ min), justificados estes resultados pelos mesmos motivos já relatados anteriormente. Os ensaios de descoloração do corante rodamina B não foram comparados com os fotocatalisadores comerciais Anatase Synth® e P25® devido a impossibilidade de imobilizar estes fotocatalisadores pelo método drop-coating tornando assim esta comparação sem sentido.

No segundo ensaio foram utilizados os filmes fotocatalisadores modificados superficialmente por dots de Pt depositados por sputtering. As curvas de degradação e o respectivo estudo cinético relativos a estes filmes estão ilustrados nas Figuras 63 e 64.

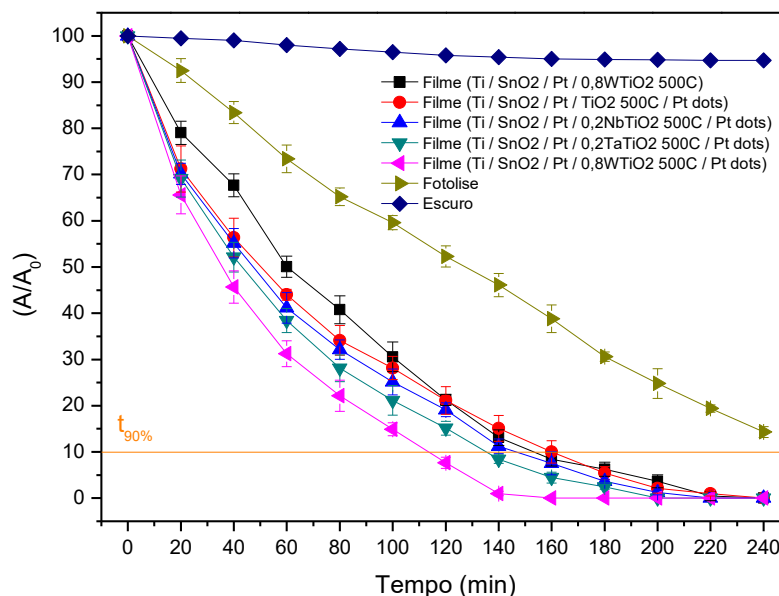


Figura 63 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados com a decoração superficial por dots de platina metálica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

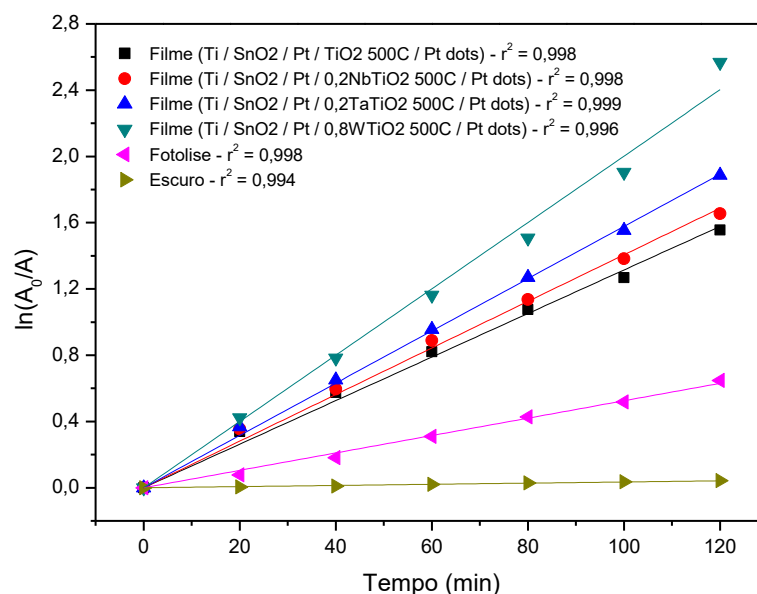


Figura 64 – Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados modificados superficialmente pela deposição de dots metálicos de Pt por sputtering.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos destes ensaios de descoloração do corante rodamina B e o estudo cinético foram listados em ordem decrescente de tempo $t_{90\%}$ como ilustra a Tabela 16.

Tabela 16 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k dos filmes fotocatalisadores sintetizados modificados superficialmente pela deposição de dots Pt● metálica por sputtering utilizados na descoloração do corante rodamina B.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C / Pt●)	113	2,00
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C / Pt●)	135	1,58
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C / Pt●)	147	1,41
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C / Pt●)	160	1,31
Fotólise	>240	0,53
Escuro	-	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise da Figura 63 foi observado que a modificação superficial pela decoração com dots de Pt metálica depositadas por sputtering agiu de forma a

aumentar a atividade fotocatalítica frente aos mesmos filmes que não sofreram esta modificação. Este aumento de atividade se justifica pela ação de captação dos elétrons fotogerados pelos dots de Pt metálica que funcionam como antenas aumentando o tempo de recombinação de cargas.

Neste ensaio, o filme dopado com W modificado com os dots de Pt, alcançou a maior atividade ($t_{90\%} = 113$ min) seguido pelos filmes dopados por Ta ($t_{90\%} = 135$ min) e Nb ($t_{90\%} = 147$ min) e o filme não dopado ($t_{90\%} = 160$ min), resultados justificados pelos motivos já relatados similares aos pós (discutidos previamente) com o adicional efeito promovido pelos dots de Pt.

Para um melhor entendimento do efeito dos dots de Pt metálicos, os resultados dos dois conjuntos de filmes analisados foram agrupados e tabelados e podem ser visualizados nas Figuras 65 e 66 e Tabela 17.

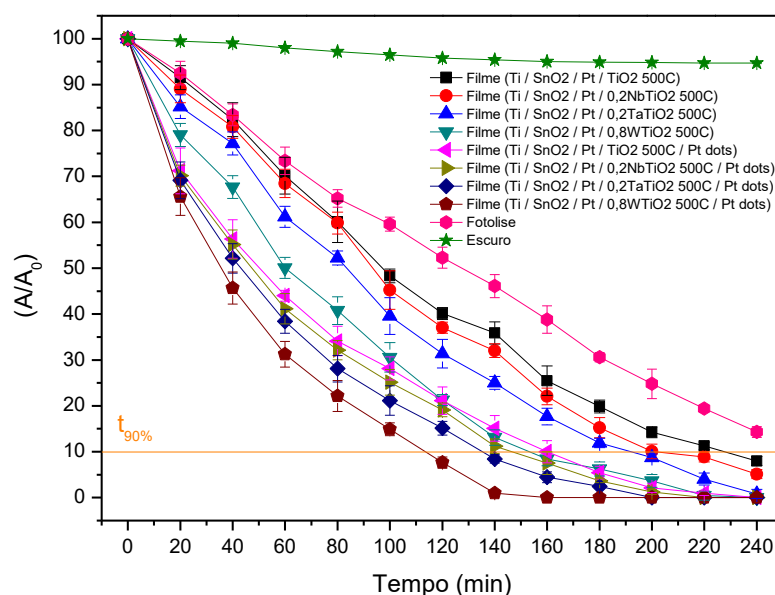


Figura 65 – Curvas dos ensaios de descoloração do corante rodamina B comparativas utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

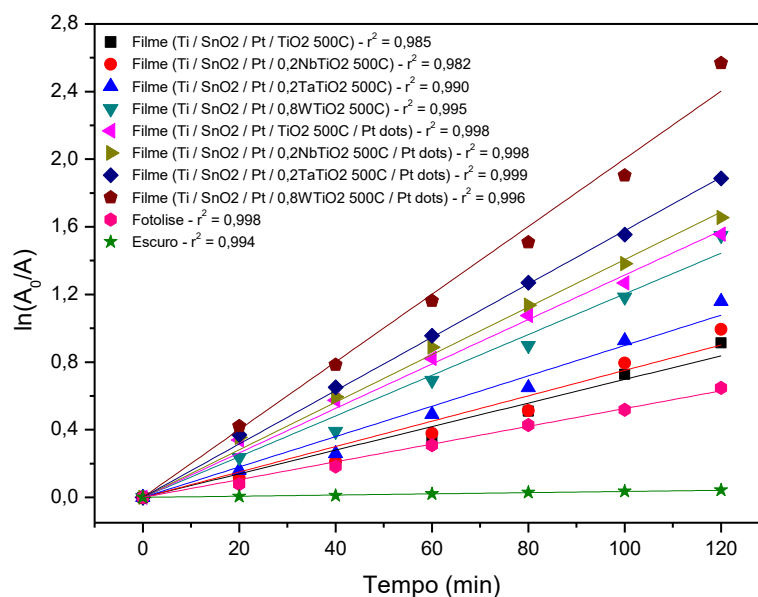


Figura 66 – Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de descoloração do corante rodamina B utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k de todos os filmes fotocatalisadores sintetizados utilizados na descoloração do corante rodamina B.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C / Pt●)	113	2,00
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C / Pt●)	135	1,58
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C / Pt●)	147	1,41
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C)	153	1,20
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C / Pt●)	160	1,31
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C)	192	0,90
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C)	200	0,75
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C)	227	0,70
Fotólise	>240	0,53
Escuro	-	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos resultados listados na Tabela 17 o efeito da modificação superficial por dots de Pt metálica fica evidente como pode ser observado, por exemplo, comparando-se os filmes (Ti / SnO₂ / Pt / 0,8WTiO₂500°C) e (Ti / SnO₂ / Pt /

0,8WTiO₂500°C / Pt●), em que o único diferencial são os dots de Pt e esta decoração foi responsável pela redução do tempo $t_{90\%}$ de descoloração de 153 min para o filme (Ti / SnO₂ / Pt / 0,8WTiO₂500°C) para 113 min no filme (Ti / SnO₂ / Pt / 0,8WTiO₂500°C / Pt●). Todos os filmes modificados superficialmente por dots de Pt obtiveram atividades fotocatalíticas superiores aos seus pares não modificados nos quais se notou um ganho na diminuição do tempo $t_{90\%}$ médio observado da ordem de 30% comprovando-se a efetividade desta modificação.

5.5.2 Degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2)

O segundo ensaio realizado com os filmes sintetizados foi o de degradação do hormônio EE2.

As curvas de degradação obtidas nos ensaios de degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2) utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados e seu estudo cinético estão ilustrados nas Figuras 67 e 68.

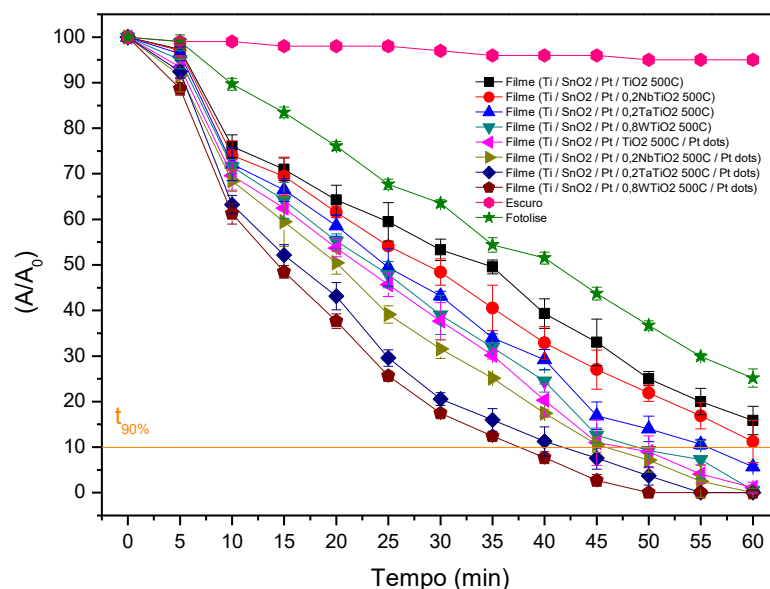


Figura 67 – Curvas dos ensaios de degradação do hormônio EE2 comparativas utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

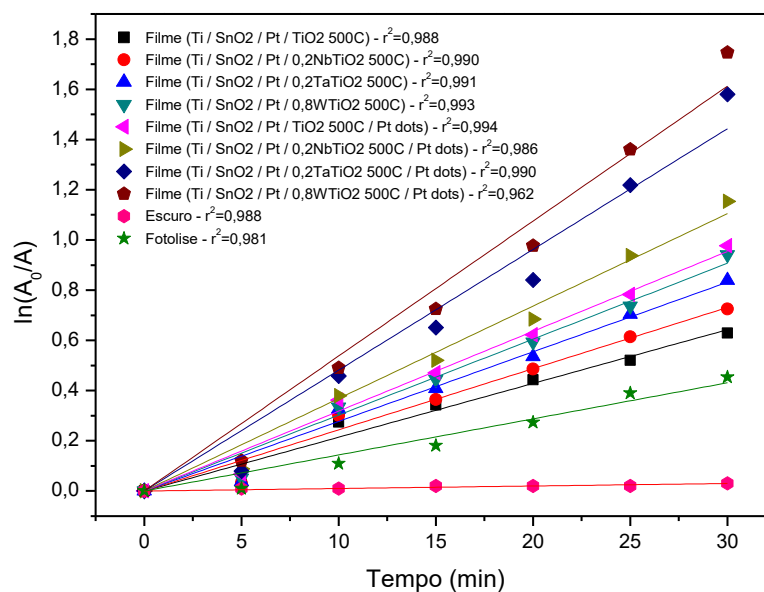


Figura 68 – Curvas relativas ao estudo cinético dos ensaios de degradação do hormônio EE2 utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos destes ensaios de degradação do hormônio EE2 e o estudo cinético foram listados em ordem decrescente de tempo $t_{90\%}$ como ilustra a Tabela 18.

Tabela 18 – Tempos $t_{90\%}$ e constantes de taxa k de todos os filmes fotocatalisadores sintetizados utilizados na degradação do hormônio EE2.

Fotocatalisador	$t_{90\%}$ (min)	k (10^{-2} min^{-1})
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C / Pt●)	37	5,38
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C / Pt●)	42	4,81
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C / Pt●)	46	3,68
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C / Pt●)	47	3,18
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C)	49	3,02
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C)	56	2,78
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C)	>60	2,43
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C)	>60	2,14
Fotólise	>60	1,44
Escuro	-	0,10

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise da Figura 67 se observa um tempo maior de reação para a degradação do hormônio EE2 (em torno de 60 min) comparado com o mesmo teste utilizando-se os pós fotocatalisadores (5 min). Assim como observado com os filmes nos testes de descoloração do corante rodamina B tais tempos se devem as áreas superficiais específicas menores nos filmes em relação aos pós.

Com respeito ao efeito dos dopantes foi observado também o mesmo comportamento observado nos pós em que os filmes dopados com W apresentaram atividades superiores frente aos filmes dopados com Nb e Ta.

E a ação dos dots no aumento da fotoatividade dos filmes também se faz evidente uma vez que todos os filmes modificados obtiveram resultados superiores aos seus pares não modificados.

Nesta reação o ganho médio na diminuição do tempo $t_{90\%}$ observado, assim como na descoloração do corante rodamina B, também foi da ordem de 30% comprovando-se mais uma vez a eficácia dos dots de Pt.

Assim, os filmes foram analisados na descoloração do corante rodamina B e na degradação do hormônio EE2 e os resultados obtidos para os filmes não decorados com dots de Pt metálica por sputtering foram similares aos pós fotocatalisadores correspondentes só que com atividade inferior justificado pela área superficial específica dos filmes que é menor que nos pós. Já os filmes que foram sintetizados com a deposição de dots de Pt metálica por sputtering foi observado um aumento na atividade destes filmes justificado pela ação dos dots que funcionam como antenas que captam os elétrons fotogerados aumentando o tempo de recombinação do par elétron/lacuna.

5.5.3 Redução do CO₂ a metanol

Por fim a última reação fotocatalítica no qual os filmes fotocatalisadores foram testados foi na reação de redução do CO₂ a metanol. Os resultados obtidos destes ensaios de redução do CO₂ estão ilustrados nas Figuras 69 e 70.

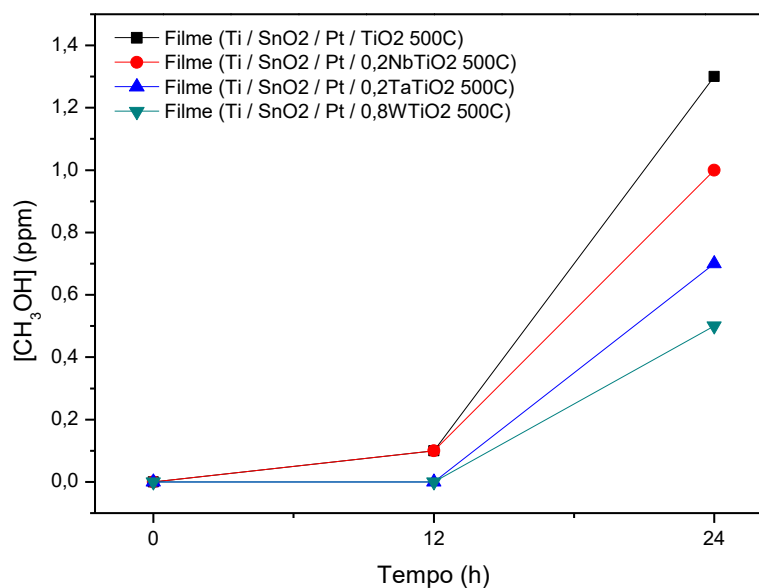


Figura 69 – Curvas de formação de metanol nos ensaios de redução do CO₂ utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados não modificados superficialmente pela deposição de dots de Pt metálica por sputtering.

Fonte: Elaborado pelo autor.

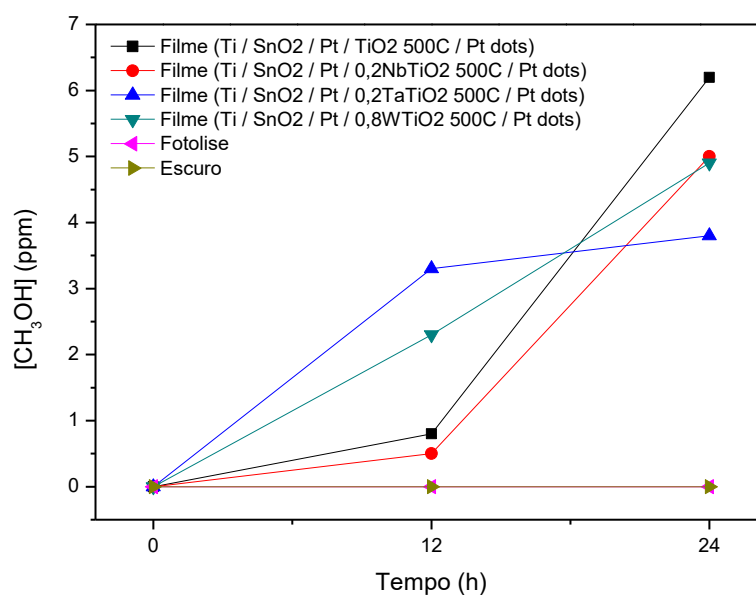


Figura 70 – Curvas de formação de metanol nos ensaios de redução do CO₂ utilizando-se os filmes fotocatalisadores sintetizados modificados superficialmente pela deposição de dots de Pt metálica por sputtering.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos nos ensaios de redução do CO₂ a metanol foram listados explicitando-se a formação de metanol nos tempos de reação de 12 e 24 horas conforme ilustra a Tabela 19.

Tabela 19 – Concentrações de metanol formados nos tempos de reação 12 e 24 horas utilizando-se todos os filmes fotocatalisadores sintetizados nos ensaios de redução do CO₂ a metanol.

Fotocatalisador	[CH ₃ OH] em 12 h (ppm)	[CH ₃ OH] em 24 h (ppm)
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C / Pt●)	0,8	6,2
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C / Pt●)	0,5	5,0
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C / Pt●)	2,3	4,9
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C / Pt●)	3,3	3,8
(Ti / SnO ₂ / Pt / TiO ₂ 500°C)	0,6	1,3
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2NbTiO ₂ 500°C)	0,2	1,0
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,8WTiO ₂ 500°C)	0,0	0,5
(Ti / SnO ₂ / Pt / 0,2TaTiO ₂ 500°C)	0,1	0,7
Fotólise	-	-
Escuro	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos dados da Tabela 19, o efeito positivo no aumento da fotoatividade pela modificação superficial dos filmes com dots de Pt metálica é evidenciado. Assim como observado nos outros testes fotocatalíticos os resultados obtidos nos ensaios de redução do CO₂ a metanol pelos filmes modificados com dots foi superior aos filmes análogos não modificados.

O diferencial observado no comportamento das atividades fotocatalíticas se refere ao efeito dos dopantes, que assim como relatado e discutido anteriormente com os pós fotocatalisadores, neste teste agiram de forma a prejudicar a atividade dos filmes. A justificativa para estes resultados segue a mesma justificativa relatada para os pós análogos no qual a via redutiva e o favorecimento da reação de redução são os responsáveis pela menor atividade apresentada pelos filmes dopados e maior atividade apresentada pelos filmes não dopados.

O destaque maior a ser relatado está no fato de que os filmes modificados com dots metálicos de Pt alcançaram formações de metanol superiores até que os pós fotocatalisadores mesmo com uma área de superficial específica menor o que demonstra definitivamente a vantagem deste tipo de modificação.

6. DISCUSSÃO FINAL

Primeiramente, foram sintetizadas resinas precursoras de Nb, Sn, Ta, Ti e W pelo método Pechini.

Em seguida, pós fotocatalisadores dopados com W foram sintetizados em concentrações que variaram entre 0,0 a 10,0% em massa de W, calcinados nas temperaturas de 500 °C e 750 °C.

Em um estudo prévio, foram avaliadas as atividades catalíticas dos pós dopados com W calcinados a 500 °C e 750 °C na descoloração do corante rodamina B e caracterizados por MEV e DRX no qual foi estabelecido que a temperatura de calcinação de 500 °C e a faixa de concentração de dopante entre 0,0 e 0,8% em massa como os parâmetros ideais para síntese dos demais fotocatalisadores.

Os pós fotocatalisadores dopados com Nb, Ta e W foram sintetizados nas concentrações em % mássica de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; e 0,8 calcinados a temperatura de 500 °C.

Pela caracterização por difração de Raios X e Rietveld foi constatado que os pós fotocatalisadores se constituem por uma mistura das fases cristalinas anatase e rutilo do TiO_2 e que a dopagem por metais aumenta o tamanho médio dos cristalitos anatase e rutilo além de promover uma variação no volume das celas unitárias pela substituição átomos de Ti pelos átomos dos dopantes comprovando-se a efetiva ocorrência da dopagem.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura FEG-SEM / EDS revelou que os pós fotocatalisadores se apresentam por placas irregulares com bordas arredondadas com tamanhos que variam de 1 a 20 μm . Pela visualização ampliada 200.000 vezes destas placas se constatou que elas são constituídas por aglomerados de partículas arredondadas de tamanhos que variam entre 10 e 30 nm, que estão em acordo com os resultados obtidos por Rietveld.

Pela caracterização por S_{BET} se observou que a dopagem pelos metais Nb, Ta e W agiram de forma a aumentar a área de superfície dos pós fotocatalisadores no qual foi constatado um aumento de até 40,6% na área superficial específica para o fotocatalisador $0,8\text{WTiO}_2/500^\circ\text{C}$ ($51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparado com o pó

fotocatalisador não dopado TiO_2 500°C ($36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Estes resultados estão de acordo com as micrografias nos quais os tamanhos de partículas apresentadas nos pós fotocatalisadores se refletem em suas áreas de superfície.

Pela caracterização por refletância difusa foi observada a diminuição do valor dos band gaps ópticos justificados pela dopagem que promoveu a formação de níveis doadores entre a banda de valência e a banda de condução dos fotocatalisadores.

A caracterização dos pós fotocatalisadores por XPS indicou a formação de defeitos como a formação de vacâncias de oxigênio. Quanto ao estado de oxidação da matriz e dos dopantes foi observado os números de oxidação $\text{Ti}^{4+} / \text{W}^{6+}$, $\text{Ti}^{4+} / \text{Nb}^{5+}$, e $\text{Ti}^{4+} / \text{Ti}^{3+} // \text{Ta}^{3+} / \text{Ta}^{4+}$ comprovando-se a efetividade da dopagem (assim como constatado por Rietveld) que contribuiu para formação de níveis no band gap e formação de heteroestruturas que aumentam a atividade fotocatalítica.

Pela caracterização por PL foi avaliada a formação de defeitos como vacâncias de oxigênio e distorções nas redes do TiO_2 anatase e rutilo. A presença e distribuição destes defeitos influi diretamente na atividade fotocatalítica observada pelo aumento do tempo de recombinação do par elétron/lacuna e a ocorrência de todos estes defeitos foram constatados somente nos pós fotocatalisadores dopados com W que apresentaram a maior atividade entre os pós sintetizados.

Pela análise da atividade dos pós fotocatalisadores sintetizados na descoloração do corante rodamina B, foi constatada a superioridade dos pós fotocatalisadores dopados com W frente aos demais justificado pelos resultados obtidos na caracterização dos pós. Os melhores pós fotocatalisadores sintetizados foram respectivamente 0,8W TiO_2 500°C; 0,2Ta TiO_2 500°C e 0,2Nb TiO_2 500°C sendo que o pó fotocatalisador 0,8W TiO_2 500°C alcançou atividades semelhantes ao fotocatalisador comercial P25® na descoloração do corante rodamina B.

Nos ensaios de degradação do hormônio EE2 somente os pós fotocatalisadores mais ativos foram testados e resultados semelhantes aos observados na descoloração do corante rodamina B foram observados com o diferencial que os pós fotocatalisadores sintetizados alcançaram atividades superiores aos obtidos pelos pós comerciais.

Nos ensaios de redução do CO₂ a metanol foi observada uma inversão na atividade dos pós como relatada nos ensaios anteriores em que os pós dopados obtiveram uma atividade maior. Neste ensaio o pó não dopado TiO₂500°C obteve taxas de formação de metanol superiores aos pós dopados resultados justificados pelo favorecimento da via redutiva que é menos acentuada em pós com atividades catalíticas de oxidação maiores como os pós dopados provaram ser.

A partir das concentrações mais fotoativas os filmes fotocatalisadores multicamadas foram sintetizados pelos métodos drop-coating e sputtering, diferenciados pelo tipo de dopante e pela presença ou não de dots metálicos de Pt depositados na superfície dos filmes.

Os filmes foram caracterizados por MEV no qual foi constatado pelas imagens do perfil transversal dos filmes tamanhos que variaram entre 278 e 836 µm justificados pela superfície irregular destes filmes em que a espessura varia ao longo dos mesmos. Por EDS foi constatada a presença dos elementos constituintes de cada camada e por PL a formação de todos os defeitos característicos do TiO₂.

Estes filmes foram então analisados na descoloração do corante rodamina B e degradação do hormônio EE2 e os resultados obtidos para os filmes não decorados com dots de Pt metálica por sputtering foram similares aos pós fotocatalisadores correspondentes só que com atividade inferior justificado pela área de superficial específica dos filmes que é menor que nos pós. Já os filmes que foram sintetizados com a deposição de dots de Pt metálica por sputtering foi observado um aumento na atividade destes filmes justificado pela ação da platina na camada intermediária que auxilia na condução dos elétrons para a camada de SnO₂ e da platina dos dots na superfície que funcionam como antenas que captam os elétrons fotogerados ambas, aumentando o tempo de recombinação do par elétron/lacuna.

Nos ensaios de redução do CO₂ a metanol utilizando-se estes filmes foi observado a mesma inversão de atividades relatada com os pós devido ao favorecimento da via redutiva e o filme (Ti / SnO₂ / Pt / TiO₂500°C / Pt●) foi o que alcançou a maior produção de metanol chegando a formar 6,2 ppm de metanol em 24 horas de reação.

7.CONCLUSÕES

Pelos métodos Pechini, drop-coating e sputtering foram sintetizados pós e filmes fotocatalisadores. Os parâmetros ideais de síntese dos fotocatalisadores foram determinados por um pré-estudo que apontou a temperatura ideal de calcinação 500 °C e a faixa mais fotoativa de concentração de dopantes entre 0,0 e 0,8% em massa.

Entre os pós fotocatalisadores sintetizados, os pós dopados com W se apresentaram os mais fotoativos comparativamente aos pós dopados com Nb e Ta justificados pela sua composição (mistura de fases anatase/rutilo com concentrações de rutilo superiores a 10% aumentando-se a formação de heteroestruturas), menor tamanho de cristalitos (anatase 16,1 nm e rutilo 18,7 nm) que leva a uma maior área de superficial específica ($51,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e a presença de todos os defeitos característicos do TiO_2 como vacâncias de oxigênio e defeitos distorção de rede das fases anatase e rutilo que contribuem para o aumento no tempo de recombinação do par elétron/lacuna. O efeito positivo da combinação de todas estas características no aumento da fotoatividade se fez notada principalmente no fotocatalisador 0,8WTiO₂500°C que alcançou atividade similar ao P25® no ensaio de descoloração do corante rodamina B.

As camadas SnO₂, Pt (intermediária) e Pt• (dots superfície), agiram de forma a aumentar o tempo de recombinação dos elétrons fotogerados na camada dopada XTiO₂ nos filmes fotocatalisadores sintetizados. Foi observado que a camada Pt• teve atuação na captação e acúmulo dos elétrons fotogerados justificado pelo aumento da atividade catalítica dos filmes quando comparado aos filmes não sintetizados com essa camada. A contribuição no aumento da atividade catalítica gerada por esta modificação superficial foi constatada no filme fotocatalisador (Ti / SnO₂ / Pt / TiO₂500°C / Pt•) que produziu 6,2 ppm de metanol em 24 h de reação, concentração esta, maior que a alcançada pelo fotocatalisador não decorado superficialmente por Pt• (Ti / SnO₂ / Pt / TiO₂500°C) que produziu 1,3 ppm de metanol e maior até que o pó fotocatalisador TiO₂500°C (que possui uma área de superficial específica maior) que alcançou 2,7 ppm ambos também em 24 h de reação.

8. PERSPECTIVAS

Frente aos resultados obtidos se faz necessário um estudo mais aprofundado da síntese dos filmes fotocatalisadores buscando-se um melhor controle da espessura e uma maior resistência mecânica dos mesmos. Para tal, se faz necessário aperfeiçoar a técnica drop-coating ou ainda a utilização de outros métodos de síntese.

Outro parâmetro que pode ser modificado é a utilização de outros dopantes em faixas diferentes de concentração do que as adotadas neste trabalho e ainda a decoração dos pós e filmes com metais diferentes da platina e estudar o comportamento destes na atividade dos.

Por fim testar estes fotocatalisadores na degradação ou formação de outros compostos diferentes dos testados neste trabalho ou adotar outros métodos em conjunto como a fotoeletrocatalise.

REFERÊNCIAS

- ABE, F. R.; SOARES, M. V. M.; OLIVEIRA, D. P.; GRAVATO, C. Toxicity of dyes to zebrafish at the biochemical level: Cellular energy allocation and neurotoxicity. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 255-262, 2018.
- ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, v. 99, p. 107–119, 2017.
- ALLEN, N. S.; MAHDJOUR, N.; VISHNYAKOV, V.; KELLY, P. J.; KRIEK, R. J. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). **Polymer Degradation and Stability**, v. 150, p. 31-36, 2018.
- ANPO, M.; DZWIGAJ, S.; CHE, M.; BRUCE, C. G.; KNOEZINGER, H. Advances in Catalysis. 1. Ed. New York: Academic Press, 2009. 326 p.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Processos nas superfícies sólidas**. In: Físico-química. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, cap. 25, p. 322-368.
- BAPAT, S. A.; JASPAL, D. K. Parthenium hysterophorus: Novel adsorbent for the removal of heavy metals and dyes, **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 2, n. 2, p.135-144, 2016.
- BAZIN, I.; HASSINE, A. H.; HAMOUDA, H.; MNIF, W.; BARTEGI, M.; LOPEZ-FARBER, M.; DE WAARD, M.; GONZALEZ, C. Estrogenic and anti-estrogenic activity of 23 commercial textile dyes, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 85, p.131-136, 2012.
- BERNAREGGI, M.; CHIARELLO, G. L.; WEST, G.; RATOVA, M.; FERRETI, A. M.; KELLY, P.; SELLI, E. Cu and Pt clusters deposition on TiO₂ powders by DC magnetron sputtering for photocatalytic hydrogen production. **Catalysis Today**, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.011>.
- BBOUARIOUA, A.; ZERDAOUI, M. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1565-1574, 2017.
- CALDWELL, D. J.; MASTROCCO, F.; NOWAK, E.; JOHNSTON, J.; YEKEL, H.; PFEIFFER, D.; HOYT, M.; DUPLESSIE, B. M.; ANDERSON, P. D. An assessment of potential exposure and risk from estrogens in drinking water, **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 3, p. 338-344, 2010.
- CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.
- CASANOVA-NAKAYAMA, A.; WENGER, M.; BURKI, R.; EPPLER, E.; KRASNOV, A.; SEGNER, H. Endocrine disrupting compounds: can they target the immune system of fish? **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, n. 5, p. 412-416, 2011.

CESAR, A.; LIA, L. R. B.; PEREIRA, C. D. S.; SANTOS, A. R.; CORTEZ, F. S.; CHOUERI, R. B.; DE ORTE, M. R.; RACHID, B. R. F. Environmental assessment of dredged sediment in the major Latin American seaport (Santos, São Paulo - Brazil): an integrated approach. **Science of the Total Environment**, v. 497-498, p. 679-687, 2014.

CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 131-140, 2015.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91-112, 2016.

DIMESSO, L. **Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications**. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A.; Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 1. ed. Switzerland: Springer, Cham, 2016. 22 p.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, p. 36-73, 2013.

DI AK, M.; GRABOWSKA, E.; ZALESKA, A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of noble metal-modified TiO₂ nanosheets with exposed {0 0 1} facets. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 275-285, 2015.

ELANGO, G.; ROOPAN, S. M. Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 155, p. 34-38, 2016.

ETACHERI, V.; DI VALENTIN, C.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1-29, 2015.

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

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, p. 35-47, 2000.

GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 221-257, 2018.

GONG, Y.; FU, C.; TING, L.; CHENU, J.; ZHAO, Q.; LI, C. Exploring the effect of boron and tantalum codoping on the enhanced photocatalytic activity of TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 746-752, 2015.

HASHIMOTO, K.; HIRAMOTO, M.; SAKATA, T. Photo-induced electron transfer from adsorbed rhodamine B to oxide semiconductor substrates in vacuo: Semiconductor dependence. **Chemical Physics Letters**, v. 148, n. 2-3, p. 215-220, 1988.

HERNÁNDEZ, J. V.; COSTE, S.; MURILLO, A. G.; ROMO, F. C.; KASSIBA, A. Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 710, n. 5, p. 355-363, 2017.

HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; MOZZANEGA, M. N.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: in situ photoconductivity study of TiO₂ during oxidation of isobutane into acetone. **Journal of Catalysis**, v. 60, p. 369-377, 1979.

HERRMANN, J. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 85-93, 2010.

HOROVITZ, I.; AVISAR, D.; BAKER, M. A.; GRILLE, R.; LOZZI, L.; DI CAMILLO, D.; MAMANE, M. Carbamazepine degradation using a N-doped TiO₂ coated photocatalytic membrane reactor: Influence of physical parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 98-107, 2016.

HUFSCHIMIDT, D.; BAHNEMANN, D.; TESTA, J. J.; EMILIO, C. A.; LITTER, M. I. Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p. 223-231, 2002.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, p. 159-172, 2000.

KOSTICH, M.; FLICK, R.; MARTINSON, J. Comparing predicted estrogen concentrations with measurements in US waters. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 271-277, 2013.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and purification Technology**, v. 84, p. 3-8, 2012.

JANUSZ, J. M.; BERSON, J. A. Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid – new kolbe reaction pathway. **Journal of American Chemical Society**, v. 100, p. 2239-2240, 1978.

JIA, C.; ZHANG, X.; YANG, P. Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 457-465, 2018.

JOBLING, S.; CASEY, D.; RODGERS-GRAY, T.; OEHLMANN, J.; PAWLOWSKI, S.; BAUNBECK, T.; TURNER, A. P.; TYLER, C. R. Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent. **Aquatic Toxicology**, v. 66, n. 2, p. 207-222, 2004.

KHAIRY, M.; ZAKARIA, W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, n. 4, p. 419-426, 2014.

KESSELMAN J. M.; SHREVE, G. A.; HOFFFMANN, M. R.; LEWIS, N. S. Flux-matching conditions at TiO₂ photoelectrodes: Is interfacial electron-transfer to O₂ rate-limiting in the TiO₂-catalyzed photochemical degradation of organics?.

Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 50, p. 13385-13395, 1994.

KERNAZHITSKY, L.; SHYMANOVSKA, V.; GAVRILKO, T.; NAUMOV, V.; KSHNYAKIN, V.; BARAN, J. Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 199-204, 2014.

LAGORIO, M. G. Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color and particle size. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 11, p. 1607-1611, 2004.

LAIS, A.; GONDAL, M. A.; DESTAGEER, M. A.; AL-ADEL, F. F. Experimental parameters affecting the photocatalytic reduction performance of CO₂ to metanol: A review. **Internacional Jornal of Energy Research**. v. 42, p. 2031-2049, 2018.

LANGUER, M. P.; SCHEFFNER, F. R.; FEIL, A. F.; BAPTISTA, D. L.; MIGOWSKI, P.; MACHADO, G. J.; DE MORAES, D. P.; DUPONT, J.; TEIXEIRA, S. R.; WEIBEL, D. E. Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. **Internacional Jornal Hidrogen Energy**. v. 38, p. 14440-14450, 2013.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012.

LEE, H.; HONG, M.; BAE, S.; LEE, H.; PARK, E.; KIM, K. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2626-2632, 2003.

LEME, D. M.; OLIVEIRA, G. A. R.; MEIRELES, G.; BRITO, L. B.; RODRIGUES, L. B.; OLIVEIRA, D. P. Eco- and genotoxicological assessments of two reactive textile dyes. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 78, p. 287-300, 2015.

LI, H.; SHEN, X. LIU, Y.; WANG, L.; LEI, J.; ZHANG, J. Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 380-386, 2015.

LIN, H-L.; YANG, T-S.; HSI, C-S.; WANG, M-C.; LEE, K-C. Optical and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped TiO₂ thin films prepared by a sol-gel spin coating. **Ceramics Internacional**, v. 40, n. 7, p. 10663-10640, 2014.

LIN, H-Y.; SHIH, C-Y. Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M = Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO₂ for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 128-137, 2016.

LIU, E.; QI, L.; BIAN, J.; CHEN, Y.; HU, X.; FAN, J.; LIU, H.; ZHU, C.; WANG, Q. A facile strategy to fabricate plasmonic Cu modified TiO₂ nano-flower films for photocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **Materials Research Bulletin**, v. 68, p. 203-209, 2015.

LOW, J.; CHENG, B.; YU, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 658-686, 2017.

LUO, Z.; POYRAZ, A. S.; KUO, C-H.; MIAO, R.; MENG, Y.; CHEN, S-Y.; JIANG, T.; WENOS, C.; SUIB, S. L. Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 6-17, 2015.

LUTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZIL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, 2014, <https://doi.org/10.1038/srep04043>.

MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. C. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. **Journal of Material Science**, v. 46, p. 3669–3686, 2011.

MATSUOKA, M.; SAITO, M. **Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts**. 2. Vol. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 1182 p.

MENDONÇA, V. R.; LOPES, O. F.; FREGONESI, R. P.; GIRALDI, T. R.; RIBEIRO, C. TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 298, p. 182-191, 2014.

MOSRSELLA, M.; D`ALESSANDRO, N.; LANTERNA, A. E.; SCAIANO, J. C. Improving the sunscreen properties of TiO₂ through na understanding of its catalytic properties. **ACS Omega**, v. 1, p. 464-469, 2016.

MOTSCHI, H. Assessment and management of environmental exposure to colorants. In: RICHARDSON, M. **Chemical safety: international reference manual**. Weinheim: VCH, p 329, 1994.

NIKOLERIS, L.; HULTIN, C. L.; HALLGREN, P.; HANSSON, M. C. 17 α -Ethinylestradiol (EE2) treatment of wild roach (*Rutilus rutilus*) during early life development disrupts expression of genes directly involved in the feedback cycle of estrogen. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v. 180, p. 56–64, 2016.

NOGUEIRA, M. V.; LUSTOSA, G. M. M. M.; KOBAYAKAWA, Y.; KOGLER, W.; RUIZ, M.; MONTEIRO FILHO, E. S.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L. A. Nb-doped TiO₂ photocatalysts used to reduction of CO₂ to metanol. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/7326240>.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOTZ, D.; STROEVE, J. Observed arctic sea-ice loss directly follows anthropogenic CO₂ emission. **Science**, v. 354, n. 6313, p. 747-750, 2016.

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

PALLOTTI, D. K.; PASSONI, L.; MADDALENA, P.; DI FONZO, F.; LETTIERI, S. Photoluminescence mechanisms in anatase and rutile TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 9011-9021, 2017.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1–20, 2013.

PERAZOLLI, L.; PEGLER, G. F.; SILVA, M. R. A.; INGINO, R. A. F.; VARELA, J. A. High activity photocatalyst powder formed by three ceramic oxides. **Advances in Science and Technology**, v. 65, p. 184-193, 2010.

PEREIRA, C. D. S.; MARANHO, L. A.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; SANTOS, A. R.; RIBEIRO, D. A.; CESAR, A.; GUIMARÃES, L. L. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, v. 548/549, p. 148-154, 2016.

PINTO, A. B.; PAGNOCCA, F. C.; PINHEIRO, M. A. A.; FONTES, R. F. C.; DE OLIVEIRA, A. J. F. C. Heavy metals and TPH effects on microbial abundance and diversity in two estuarine areas of the southern-central coast of São Paulo State, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1-2, p. 410-417, 2014.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos Avançados**, v. 31, n. 89, p. 271-283, 2017.

QAMAR, M.; ALHOOSHANI, K.; AHMED, M. I.; AZAD, A. M.; MERZOUGUI, B. Amelioration in the visible-light-driven photocatalysis by <002> faceted WO₃ nanocuboids. **Catalysis Communications**, v. 70, p. 21-25, 2015.

ROCHA, M. L. F.; DIAS, J. F.; BOUFLEUR, L. A.; SANTOS, C. E. I.; DIAS, J. F. Metal concentration in muscle of two species of flatfish from Santos Bay, Southeastern Brazilian coast. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 318, pt. A, p. 88-93, 2014.

SEMICORE Equipment, Inc. What is DC Sputtering? Livermore, 2016. (News & Articles). Disponível em: <<http://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering>>. Acesso em: 24 jul. 2018.

SHRESTHA, S. L.; CASEY, F. X. M.; HAKK, H.; SMITH, D. J.; PADMANABHAN, G. Fate and transformation of an estrogen conjugate and its metabolites in agricultural soils. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 11047-11053, 2012.

SILVA, C. G.; JUÁREZ, R.; MARINO, T.; MOLINARI, R.; GARCÍA, R. Influence of excitation wavelength (uv or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. **Journal of American Chemical Society**, v. 133, p. 595-602, 2011.

SILVA JUNIOR, E.; LA PORTA, F. A.; LIU, M. S.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A relationship between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO₂ nanomaterials. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 3159-3175, 2015.

SOTELO-VAZQUEZ, C.; QUESADA-CABRERA, R.; LING, M.; SCANLON, D. O.; KAFIZAS, A.; THAKUR, P. K.; LEE, T-L.; TAYLOR, A.; WWATSON, G. W.; PALGRAVE, R. G.; DURRANT, J. R.; BLACKMAN, C. S.; PARKIN, I. P. Evidence and effect of photogenerated charge transfer for enhanced photocatalysis in WO₃/TiO₂ heterojunction films: a computational and experimental study. **Advanced Function Materials**, 2017, <https://doi.org/10.1002/adfm.201605413>.

SPAGNOL, P. D.; VARELA, J. A.; BERTOCHI, M. A. Z.; STOJANOVIC, B. D.; TEBCHERANI, S. M. Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ thin films. **Thin Solid Films**, v. 410, n. 1/2, p. 177-182, 2002.

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

SRINIVASAN, N. R.; BANDYOPADHYAYA, R. Highly accessible SnO₂ nanoparticle embedded SBA-15 mesoporous silica as a superior photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, n. 1, p. 166-171, 2012.

STEVANOVIC, A.; BUTTNER, M.; ZHANG, Z.; YATES JR, T. Photoluminescence of TiO₂: effect of uv light and adsorbed molecules on surface band structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 324-332, 2015.

VAN DRIEL, B. A.; KOOYMAN, P. J.; VAN DEN BERG, K. J.; SCHIMIDT-OTT, A.; DIK, J. A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO₂ pigments – From lab to conservation studio!. **Microchemical Journal**, v. 126, p. 162-171, 2016.

TESTONI, G. O.; AMORES, R. A. C.; LUSTOSA, G. M. M. M.; COSTA, J. P. C.; NOGUEIRA, M. V.; RUIZ, M.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L. A. Increased photocatalytic activity induced by TiO₂/Pt/SnO₂ heterostructured films. **Solid State Science**, v. 76, p. 65-73, 2018.

TSENG, I.; CHANG, W.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 37-48, 2002.

VASILAKI, E.; GEORGAKI, I.; VERNARDOU, D.; VAMVAKAKI, M.; KATSARAKIS, N. Ag-loaded TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 865-872, 2015.

VINODGOPAL, K.; BEDJA, I.; KAMAT, P. V. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite systems and its role in photocatalytic degradation of textile azo dye. **Chemical Materials**, v. 8, p. 2180-2187, 1996.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-Vinyl sulfone. **Water Research**, v. 27, p. 63-67, 1993.

WEI, Z.; WEI, X.; WANG, S.; HE, D. Preparation and visible-light photocatalytic activity of α-Fe₂O₃/γ-Fe₂O₃ magnetic heterophase photocatalyst. **Materials Letters**, v. 118, n. 1, p. 107-110, 2014.

- WALKER, A.; FORMENTI, M.; MERIAUDEAU, P.; TEICHNER, S. J. Heterogeneous photocatalysis: photo-oxidation of methylbutanols. **Journal of Catalysis**, v. 50, p. 237-243, 1977.
- WANG, C.; CHANG, F.; ZHANG, X.; ZHAN, R.; LIU, Y. Minimization of defects in Nb-doped TiO₂ photocatalysts by molten salt flux. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10249-10257, 2018.
- WANG, C.; SHAO, C.; ZHANG, X.; LIU, Y. SnO₂ Nanostructures-TiO₂ nanofibers heterostructures: controlled fabrication and high photocatalytic properties. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 7261-7268, 2009.
- WANG, F.; GE, W.; SHEN, T.; YE, B.; FU, Z.; LU, Y. The effect of bulk/surface defects ratio change on the photocatalysis of TiO₂ nanosheet film. **Applied Surface Science**, v. 410, n. 15, p. 513-518, 2017.
- WANG, J.; JI, G.; LIU, Y.; GONDAL, M. A.; CHANG, X. Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction to methanol. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 17-21, 2014.
- WANG, M.; LI, Z.; WU, Y.; MA, J.; LU, G. /TiO₂ Inhibition of hydrogen and oxygen reverse recombination reaction over Pt/TiO₂ by F⁻ ions and its impact on the photocatalytic hydrogen formation. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 162-170, 2017.
- WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, p. 19-25, 2007.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- WU, J. C. S. Photocatalytic reduction of greenhouse gas CO₂ to fuel. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 13, n. 1, p. 30-40, 2009.
- XIE, M. Y.; SU, K. Y.; PENG, X. Y.; WU, R. J.; CHAVALI, M.; CHANG, W. C. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO₂-ZnO under visible light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 161-167, 2017.
- XU, T.; WANG, Y.; ZHOU, X.; ZHENG, X.; XU, Q.; CHEN, Z.; REN, Y.; YAN, B. Fabrication and assembly of two-dimensional TiO₂/WO₃·H₂O heterostructures with type II band alignment for enhanced photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 564-571, 2017.
- YADAV, M.; YADAV, A.; FERNANDES, R.; POPAT, Y.; ORLANDI, M.; DASHORA, A.; KOTHARI, D. C.; MIOTELLO, A.; AHUJA, B. L.; PATEL, N. Tungsten-doped TiO₂/reduced Graphene Oxide nano-composite photocatalyst for degradation of phenol: A system to reduce surface and bulk electron-hole recombination. **Journal of Environmental Management**, v. 203, n. 1, p. 364-374, 2017.
- YASUMORI, A.; YANAGIDA, S.; SAWADA, J. preparation of a titania/x-zeolite/porous glass composite photocatalyst using hydrothermal and drop coating processes. **Molecules**, v. 20, n. 2, p. 2349-2363, 2015.

YOUNG, B. J.; LÓPEZ, G. C.; CRISTOS, D. S.; CRESPO, D. C.; SOMOZA, G. M.; CARRIQUIRIBORDE, P. Intersex and liver alterations induced by long-term sublethal exposure to 17 α -ethinylestradiol in adult male *cnesterodon decemmaculatus* (pisces: poeciliidae). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 7, p. 1738–1745, 2017.

ZAKHARENKO, V. S.; PARMON, V. N. Efficiency of sensitization of titanium dioxide by adsorbed acridine yellow in photocatalytic hydrogen Evolution. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 34, n. 2, p. 389-394, 1987.

ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation of ferroelectric bi-layered thin films using the modified polymeric precursor method. **Materials Research**, v. 4, n. 3, p.157–162, 2001.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 20382-20386, 2014.

ZHAO, W.; ZHANG, M.; AI, Z.; YANG, Y.; XI, H.; SHI, Q.; XU, X.; SHI, H. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of SnO₂/rutile TiO₂/anatase TiO₂ heterojunctions modified by Pt. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 23117-23125, 2014.

ZHANG, Y.; MA, H.; YI, M.; SHEN, Z.; YU, X.; ZHANG, X. Magnetron-sputtering fabrication of noble metal nanodots coated TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic performance. **Materials & Design**, v. 125, p. 94-99, 2017.

ZHU, H.; SHAO, H.; ZHAO, Q. Hierarchically structured porous SnO₂/TiO₂ materials with design controllable phases and enhanced photocatalytic activity. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 91, n. 1, p.150–158, 2018.