



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Gabriela Bonfanti Vieira

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 DOPADO COM
CÉRIO E NEODÍMIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTENDO POLUENTES ORGÂNICOS**

**FLORIANÓPOLIS
2018**

Gabriela Bonfanti Vieira

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO₂ DOPADO COM
CÉRIO E NEODÍMIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTENDO POLUENTES ORGÂNICOS**

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Santa Catarina, para a
obtenção do grau de Doutora em
Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Regina de
Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Michael
Peterson

**FLORIANÓPOLIS
2018**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vieira, Gabriela Bonfanti

Obtenção, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com cério e neodímio no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos / Gabriela Bonfanti Vieira ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Michael Peterson – Florianópolis, SC, 2017.

189 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise. 3. Dopagem. 4. Terras raras. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Peterson, Michael. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Gabriela Bonfanti Vieira

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO₂ DOPADO COM
CÉRIO E NEODÍMIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTENDO POLUENTES ORGÂNICOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 19 de fevereiro de 2018.

Prof.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Michael Peterson, Dr.
Coorientador
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Humberto Jorge José, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Vanessa Zanon Baldissarelli, Dr.^a
Instituto Federal Catarinense

Prof.^a Jaqueline Suave, Dr.^a
Instituto Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

À professora Regina pelos preciosos ensinamentos e pela dedicação e confiança na orientação deste trabalho.

Ao professor Michael Peterson pelo apoio e contribuição na coorientação.

Ao professor Pedro Alvarez pelo apoio durante a realização de doutorado sanduíche no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental na Rice University, Houston/TX.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PosENQ) pela oportunidade e infraestrutura oferecida.

Aos professores do PosENQ pelo compartilhamento de seus valiosos conhecimentos.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), especialmente as colegas Adrielle e Gidiane, pelo convívio e amizade estabelecida durante o transcorrer destes anos.

Ao Edevilson, secretário do PosENQ, pela enorme prestatividade.

Aos meus pais Claudete e Luiz Carlos e meu marido Pablo pelo imenso incentivo e compreensão ao longo destes anos.

Às amigas do coração, Débora, Schaiane e Julia Pavanelo pelo apoio e amizade.

À CAPES e CNPq pelo suporte financeiro ao Projeto MEC/MCTI/CAPES/CNPq/FAPs N^o 71/2013 – Linha 1 e pela concessão da bolsa de estudos.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta tese.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê.”*

Arthur Schopenhauer

RESUMO

A fotocatalise vem mostrando resultados satisfatórios na remoção de vários poluentes orgânicos e inorgânicos presentes nas águas, com boa eficiência na degradação de poluentes persistentes. O dióxido de titânio TiO_2 é o semicondutor mais usado em aplicações fotocatalíticas, porém melhorias na sua atividade com a dopagem de terras raras e alterações morfológicas têm sido propostas na literatura como alternativas tanto para aumentar a atividade fotocatalítica sob luz UV, quanto para ampliar a faixa espectral da ativação para a região da luz visível. Neste trabalho, TiO_2 P25 foi dopado com cério (Ce) ou neodímio (Nd) pelo método hidrotérmico em condições altamente alcalinas. O objetivo geral da tese é fornecer evidências experimentais da importância da dopagem de Ce e Nd nas modificações da atividade fotocatalítica e da capacidade de adsorção do TiO_2 , além de esclarecer o mecanismo de degradação dos compostos orgânicos. A atividade fotocatalítica e a capacidade de adsorção dos fotocatalisadores produzidos foram avaliados através da fotodegradação do corante azul de metileno (AM), do polímero polivinilpirrolidona (PVP) e pela degradação de água residuária colorida (EC), sob luz UV e visível. As caracterizações mostraram que o método hidrotérmico produz alterações morfológicas, que resultam em aumento na capacidade de adsorção e, conseqüentemente, na atividade fotocatalítica. Sendo que maior a área superficial, maior a adsorção do AM pelos fotocatalisadores preparados. As maiores constantes de velocidade na fotodegradação do AM encontradas foram de $0,242 \text{ min}^{-1}$ sob luz UV e $0,180 \text{ min}^{-1}$ sob luz visível para os fotocatalisadores dopados com 0,5 % de Ce e de Nd, respectivamente, juntamente com uma alta capacidade de adsorção ($34,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Sob luz UV, quanto maior a capacidade de adsorção de AM, menor a constante cinética, deixando mascarada a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores. Enquanto que sob luz visível, a fotodegradação do AM aumenta com o aumento da capacidade de adsorção, indicando uma fotocatalise sensibilizada. Foi observada uma baixa fotodegradação de PVP ($5,21 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), e este resultado pode ser conseqüência da falta de interação superficial e/ou efeitos estéricos que permitissem a adsorção do polímero. Uma concentração ideal de 0,5 % em massa de dopante foi encontrada. A fotodegradação de EC teve uma velocidade mais lenta do que do corante AM em solução aquosa, porém os fotocatalisadores dopados apresentaram maior capacidade de degradação e redução de toxicidade do que o TiO_2 puro.

Palavras Chave: Método hidrotérmico. Dopagem. Adsorção. Espécies reativas de oxigênio. Fotocatálise sensibilizada.

ABSTRACT

The photocatalysis has been showing satisfactory results in the removal of several organic and inorganic pollutants present in the waters, with good efficiency in the degradation of persistent pollutants. TiO_2 is the most used semiconductor in photocatalytic applications, but improvements in its activity with rare earth doping and morphological changes have been proposed in the literature as alternatives both to increase the photocatalytic activity under UV light and to extend the spectral range of activation to the region of visible light. In this work, TiO_2 -P25 was doped with cerium (Ce) and neodymium (Nd) by the hydrothermal method under highly alkaline conditions. The main goal of the thesis is to provide experimental evidence of the importance of the doping of Ce and Nd in the modifications of the photocatalytic activity and of the adsorption capacity of TiO_2 , besides clarifying the mechanism of degradation of the organic compounds. The photocatalytic activity and the adsorption capacity of the photocatalysts produced were evaluated by photodegradation of the methylene blue (MB), polyvinylpyrrolidone polymer (PVP) and by the degradation of colored wastewater (EC), under UV and visible light. The characterization showed that the hydrothermal method produces morphological changes, which result in an increase in the adsorption capacity and, consequently, in the photocatalytic activity. The greater the surface area, the greater the adsorption of the MB by the prepared photocatalysts. The highest kinetic constant in the MB photodegradation were 0.242 min^{-1} under UV light and 0.180 min^{-1} under visible light for 0.5 % Ce and Nd doped photocatalysts along with a high adsorption capacity ($34.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Under UV light, the higher the adsorption capacity of MB, the lower the kinetic constant, leaving the photocatalytic activity of the photocatalysts to be masked. While under visible light, MB photodegradation increases with increasing adsorption capacity, indicating a sensitized photocatalysis. A low PVP photodegradation ($5.21 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) was observed, and this result may be a consequence of the lack of surface interaction and / or steric effects permitting the adsorption of the polymer. An ideal concentration of 0.5 % in mass of dopant was found. The photodegradation of EC had a slower speed than that of MB dye in aqueous solution, but the doped photocatalysts had a greater capacity of degradation and reduction of toxicity than TiO_2 undoped.

Key-words: Hydrothermal method. Doping. Adsorption. Reactive oxygen species. Photosensitized photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Mecanismo de degradação fotocatalítica do anel de pirrolidona da PVP..... 66
- Figura 2 - Fluxograma das metodologias aplicadas. 71
- Figura 3 - Modelo autoclave utilizada no método hidrotérmico. 73
- Figura 4 - Ilustração do reator fotocatalítico utilizado nos experimentos. 80
- Figura 5 - Análises térmicas do (a) CeO_2 ; (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; (c) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$; (d) TiO_2 -P25 e do (e) TiO_2 preparado e não dopado (atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 88
- Figura 6 - Análises térmicas dos fotocatalisadores dopados com Ce: (a) $0,15\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$; (b) $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$; (c) $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$; (d) $0,15\text{Ce}-\text{TiO}_2$; (e) $0,5\text{Ce}-\text{TiO}_2$ e (f) $1\text{Ce}-\text{TiO}_2$ (atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 89
- Figura 7 - Análises térmicas dos fotocatalisadores dopados com Nd: (a) $0,15\text{Nd}-\text{TiO}_2$; (b) $0,5\text{Nd}-\text{TiO}_2$ e (c) $1\text{Nd}-\text{TiO}_2$ (atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 90
- Figura 8 - Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, TiO_2 -450, $0,15\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -450, $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -450 e $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -450. Os símbolos \bullet e \blacklozenge indicam a fase anatase e a fase rutilo, respectivamente, do TiO_2 93
- Figura 9 - Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 -450, $0,15\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -450, $0,5\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -450 e $1\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -450. O símbolo \bullet indica a fase anatase do TiO_2 . Os símbolos \spadesuit e \clubsuit indicam a presença do composto NaCl e do titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, respectivamente. 94
- Figura 10 - Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 -600, $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -600, $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -600, $0,5\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -600 e $1\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -600. O símbolo \bullet indica a fase anatase do TiO_2 . Os símbolos \spadesuit e \clubsuit indicam a presença do composto NaCl e do titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, respectivamente. 95
- Figura 11 - Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 -450, $0,15\text{Nd}-\text{TiO}_2$ -450, $0,5\text{Nd}-\text{TiO}_2$ -450 e $1\text{Nd}-\text{TiO}_2$ -450. O símbolo \bullet indica a fase anatase do TiO_2 . Os símbolos \spadesuit e \clubsuit indicam a presença do

composto NaCl e do titanato de sódio Na ₂ Ti ₉ O ₁₉ , respectivamente.	96
Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores não dopados: (a) TiO ₂ -P25; (b) TiO ₂ -450 e (c) TiO ₂ -600.....	99
Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores dopados com Ce: (a) 0,5Ce*-TiO ₂ -450; (b) 0,5Ce*- iO ₂ -600; (c) 1Ce*-TiO ₂ -450; (d) 1Ce*-TiO ₂ -600; (e) 0,5Ce-TiO ₂ -450; (f) 0,5Ce-TiO ₂ -600; (g) 1Ce-TiO ₂ -450 e (h) 1Ce-TiO ₂ -600.....	100
Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores dopados com Nd: (a) 0,5Nd-TiO ₂ -450 e (b) 1Nd-TiO ₂ -450.....	101
Figura 15 - Espectros UV-Vis para os fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico: (a) espectros de absorbância para os fotocatalisadores de TiO ₂ puro e dopados com Ce, a partir do CeO ₂ ; (b) espectros de transmitância para os fotocatalisadores de TiO ₂ puro e dopados com Ce, a partir do Ce(NO ₃) ₃ ; (c) espectros de refletância para TiO ₂ -450, 0,5Ce-TiO ₂ -450 e 0,5Nd-TiO ₂ -450.	104
Figura 16 - Análise de potencial zeta para TiO ₂ -P25 e os fotocatalisadores preparados e dopados com Ce (a partir do Ce(NO ₃) ₃) e os dopados com Nd.....	108
Figura 17 - Análise de FT-IR do TiO ₂ -P25; TiO ₂ -450; 0,5Ce-TiO ₂ -450 e 0,5Nd-TiO ₂ -450.....	110
Figura 18 - XPS da amostra TiO ₂ -450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p e (c) espectro em alta resolução para O 1s.....	112
Figura 19 - XPS da amostra 5Ce*-TiO ₂ -450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p e (c) espectro em alta resolução para O 1s.....	113
Figura 20 - XPS da amostra 5Ce-TiO ₂ -450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p, (c) espectro em alta resolução para O 1s e (d) espectro em alta resolução para Ce 3d.	114

- Figura 21 - XPS da amostra 5Nd-TiO₂-450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p e (c) espectro em alta resolução para O 1s..... 115
- Figura 22 - Espectros de fotoluminescência do TiO₂-450; 0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450 utilizando (a) 280 nm, (b) 300 nm e (c) 330 nm como comprimento de onda de excitação. O dióxido de titânio puro foi apresentado para comparação. O * indica a dispersão do suporte de amostra sólida..... 118
- Figura 23 - Análise termogravimétrica dos fotocatalisadores de TiO₂ preparados não dopados com pH final diferentes: ácido, básico e neutro..... 120
- Figura 24 - Adsorção do azul de metileno e atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores TiO₂-300; TiO₂-450 e TiO₂-600 sob luz UV. (C₀=20 mg·L⁻¹; C_{cat.}=0,5 g·L⁻¹)..... 121
- Figura 25 - Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores de TiO₂ não dopados e dopados com Ce, a partir do (a) óxido de cério e do (b) nitrato de cério. (C₀=20 mg·L⁻¹; C_{cat.}=0,5 g·L⁻¹)..... 122
- Figura 26 - Quantidade de AM adsorvido pelos fotocatalisadores de TiO₂ não dopados e dopados com Ce, a partir do a) óxido de cério e do b) nitrato de cério. (C₀=20 mg·L⁻¹; C_{cat.}=0,5 g·L⁻¹)..... 122
- Figura 27 - (a) Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores de TiO₂ não dopados e dopados com Ce e Nd, a partir de seus nitratos; e (b) Quantidade de AM adsorvido pelos fotocatalisadores de TiO₂ não dopados e dopados com neodímio. (C₀=20 mg·L⁻¹; C_{cat.}=0,5 g·L⁻¹)..... 124
- Figura 28 - Relação entre a capacidade de adsorção com o aumento da área superficial BET para os fotocatalisadores dopados com Ce (a) a partir do CeO₂ e (b) a partir do Ce(NO₃)₃ e os (c) dopados com Nd. Relação entre (d) densidade de carga superficial e (e) densidade x área com a capacidade de adsorção..... 127
- Figura 29 - Cinética de descolorização do AM, sob luz UVA, pelos fotocatalisadores dopados com Ce, a partir do CeO₂, e calcinados a (a) 450 °C e (b) 600 °C; pelos dopados com Ce, a partir do Ce(NO₃)₃, e calcinados a (c) 450 °C e (d) 600 °C; e pelos dopados (e) com Nd. (C₀=20 mg·L⁻¹; C_{cat.}=0,5 g·L⁻¹, pH=6,0)..... 129

- Figura 30 - Relação entre as constantes cinéticas sob luz UV com o aumento da capacidade de adsorção para os fotocatalisadores dopados com Ce (a) a partir do CeO_2 e (b) a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e os dopados (c) com Nd. 132
- Figura 31 - (a) Cinética de descolorização do AM sob luz UVB e (b) Quantidade de AM removido pelos fotocatalisadores preparados e dopados com Ce e Nd, a partir de seus nitratos. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=6,0$)..... 133
- Figura 32 - Cinética de descolorização do AM, sob luz visível, pelos fotocatalisadores dopados com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, e calcinados a (a) $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $600 \text{ }^\circ\text{C}$; e pelos dopados (e) com Nd. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,0$)..... 135
- Figura 33 - Relação entre as constantes cinéticas sob luz visível com o aumento da capacidade de adsorção para os fotocatalisadores dopados (a) com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, e os dopados (b) com Nd. 137
- Figura 34 - Cinética de descolorização do AM pelos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ em única etapa (adsorção + fotocatalise) sob luz (a) UV e (b) visível. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,0$) 138
- Figura 35 - Testes de reuso dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ na degradação do AM em única etapa, sob luz visível. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=6,0$) 140
- Figura 36 - Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM por $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ na presença de sequestrantes de ERO sob luz (a) UV e (b) visível. (C_0 é o último ponto de adsorção para cada reação; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{seq}}=5 \text{ mM}$; $\text{pH}=6,0$)..... 142
- Figura 37 - (a) Degradação fotocatalítica do PVP sob luz UV e visível e (b) Constantes cinética de pseudo-primeira ordem na degradação do PVP na presença de sequestrantes de ERO, sob luz UV para os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$. ($C_0 = 0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{seq}} = 5 \text{ mM}$; $t_{\text{reação}} = 4 \text{ h}$; $\text{pH}=6,0$)..... 145
- Figura 38 - (a) Quantidade de EC adsorvido e fotodegradado sob luz UV e visível e (b) Constantes cinética de pseudo-primeira ordem na degradação de EC em única etapa, para $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$,

0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450, sob UV e visível. (t_{reação} = 4h; C_{cat} = 0,5 g·L⁻¹; pH=6,0) 146

Figura 39 - Porcentagens de inibição de bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* em função do tempo de fotodegradação do EC pelos fotocatalisadores TiO₂-P25, TiO₂-450, 0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450, sob luz UV. (t_{reação} = 4h; C_{cat} = 0,5 g·L⁻¹)..... 148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Semicondutores utilizados como fotocatalisadores, energia de band gap e comprimento de onda correspondente ao band gap (nm).....	36
Tabela 2 - Estudos sobre a influência do cério nas propriedades físicas e químicas e na atividade fotocatalítica do TiO ₂	46
Tabela 3 - Estudos sobre a influência do neodímio nas propriedades físicas e químicas e na atividade fotocatalítica do TiO ₂	52
Tabela 4 - Estudos realizados sobre a determinação de espécies reativas de oxigênio na fotocatalise.....	58
Tabela 5- Dados técnicos das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos.....	72
Tabela 6 - Nomenclatura dos fotocatalisadores preparados neste trabalho.	74
Tabela 7 - Valores de diâmetro médio dos cristaltos dos fotocatalisadores e materiais precursores calculados pela equação de Scherrer.	97
Tabela 8- Área superficial BET e volume de poros para TiO ₂ -P25 e fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico.....	103
Tabela 9 - Valores de energia de band gap para TiO ₂ -P25 e os fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico.....	106
Tabela 10 - Ponto de carga zero, potencial zeta e pH de solução para TiO ₂ -P25 e os fotocatalisadores preparados e dopados com Ce (a partir do Ce(NO ₃) ₃) e os dopados com Nd.....	109
Tabela 11 - Análise química por FRX do TiO ₂ -450; 5Ce*-TiO ₂ -450; 5Ce-TiO ₂ -450 e 5Nd-TiO ₂ -450.....	117
Tabela 12 - Capacidade de adsorção e constantes de pseudo-primeira ordem obtidas para a degradação do azul de metileno por TiO ₂ -300; TiO ₂ -450 e TiO ₂ -600.	121
Tabela 13 - Comparação entre área superficial BET e densidade de carga com a capacidade de adsorção do TiO ₂ -P25 e dos fotocatalisadores preparados.....	125

Tabela 14 - Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem na degradação do AM pelos fotocatalisadores, sob luz UVA.	130
Tabela 15 - Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem na degradação do AM pelos fotocatalisadores, sob luz UVB.	134
Tabela 16 - Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a degradação do AM pelos fotocatalisadores preparados não dopados e dopados com Ce e Nd, sob luz visível.	136
Tabela 17 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, TiO ₂ -450, 0,5Ce-TiO ₂ -450 e 0,5Nd-TiO ₂ -450, na degradação do AM em única etapa (adsorção + fotocátalise), sob luz UV e visível.	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	azul de metileno
BC	banda de condução
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BV	banda de valência
C ₀	concentração inicial de azul de metileno
C _{cat}	concentração de catalisador
CMC	carboximetilcelulose
COT	carbono orgânico total
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difração de raios X
e ⁻	elétron
EC	água residuária colorida
ERD	espectroscopia de refletência difusa
ERO	espécies reativas de oxigênio
FRX	fluorescência de raios X
FTIR	infravermelho por transformada de Fourier
h ⁺	lacuna
LED	diodo emissor de luz
MET	microscopia eletrônica de transmissão
PAM	poliacrilamida
PEO	poli(óxido de etileno)
PLA	poliácido láctico
POA	processos oxidativos avançados
PVA	poli(álcool vinílico)
PVDF	poli(flúoreto de vinilideno)
PVP	polivinilpirrolidona
PZ	potencial zeta
TGA	análise termogravimétrica
TR	terra rara
UV	ultravioleta
UVA	ultravioleta A
UVB	ultravioleta B
Vis	visível
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	31
1.1 OBJETIVOS.....	33
1.1.1 Objetivo Geral	33
1.1.2 Objetivos Específicos.....	33
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	35
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	35
2.1.1 Fotocatálise heterogênea	35
2.2 ELEMENTOS DE TERRAS RARAS.....	42
2.2.1 Cério	43
2.2.2 Neodímio	44
3. ESTADO DA ARTE.....	45
3.1 CATALISADORES CONTENDO TERRAS RARAS.....	45
3.1.1 Dióxido de titânio dopado com cério	45
3.1.2 Dióxido de titânio dopado com neodímio	51
3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES DE TiO ₂ DOPADOS COM TERRAS RARAS.....	55
3.3 AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO NA FOTOCATÁLISE.....	56
3.4 INFLUÊNCIA DA ETAPA DE ADSORÇÃO NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	60
3.5 FOTOCATÁLISE SENSIBILIZADA POR CORANTE.....	61
3.6 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	63
3.6.1 Polivinilpirrolidona	64
4. ASPECTO INOVADOR E ORIGINAL DESTA TESE.....	69
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
5.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	71

5.2 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	72
5.2.1 Alteração morfológica do TiO ₂ -P25 através do método hidrotérmico	72
5.2.2 Dopagem do TiO ₂ -P25 com cério e neodímio através do método hidrotérmico	74
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	75
5.3.1 Análises térmicas (TGA/DTA).....	75
5.3.2 Difração de raios X (DRX)	75
5.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	76
5.3.4 Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (ERD).....	76
5.3.5 Medida da área superficial (BET)	77
5.3.6 Medida de potencial zeta	77
5.3.7 Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	77
5.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)..	78
5.3.9 Fluorescência de raios X (FRX).....	78
5.3.10 Análise de fotoluminescência	78
5.3.11 Análise do efeito de levagem durante a síntese: pH.....	78
5.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	79
5.4.1 Testes fotocatalíticos em única etapa: adsorção e fotocatalise ocorrendo simultaneamente.....	81
5.4.2 Testes de reuso dos fotocatalisadores com maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do azul de metileno.....	81
5.4.3 Determinação das espécies reativas de oxigênio (ERO) pelos fotocatalisadores com maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do azul de metileno	82

5.5	FOTODEGRADAÇÃO DO POLÍMERO POLIVINILPIRROLIDONA (PVP) PELOS FOTOCATALISADORES COM MAIOR ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	82
5.5.1	Determinação das espécies reativas de oxigênio (ERO) pelos fotocatalisadores com maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do PVP	83
5.6	FOTODEGRADAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA COLORIDA (EC) PELOS FOTOCATALISADORES COM MAIOR ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA: REAÇÕES EM ÚNICA ETAPA.....	84
5.6.1	Análise de toxicidade do EC após fotodegradação	85
6.	RESULTADOS.....	87
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	87
6.1.1	Análises térmicas dos fotocatalisadores.....	87
6.1.2	Difração de raios X e tamanho de cristalito	92
6.1.3	Microscopia eletrônica de transmissão.....	98
6.1.4	Área superficial BET	102
6.1.5	Análise de refletância difusa e medidas de band gap	104
6.1.6	Potencial zeta	107
6.1.7	Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	109
6.1.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	111
6.1.9	Fluorescência de raios X (FRX)	117
6.1.10	Análise de fotoluminescência.....	117
6.1.11	Análise do efeito de levagem durante a síntese: pH	119
6.2	TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SÍNTESE.....	120
6.3	ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO PELOS FOTOCATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO.....	122

6.3.1 Capacidade de adsorção de AM sobre os fotocatalisadores dopados com cério e não dopados.....	122
6.3.2 Capacidade de adsorção de AM sobre os fotocatalisadores dopados com neodímio	123
6.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ UV NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	128
6.4.1 Análise da atividade fotocatalítica sob luz UVA	128
6.4.2 Análise da atividade fotocatalítica sob luz UVB.....	133
6.5 ATIVIDADE DOS FOTOCATALISADORES SOB LUZ VISÍVEL NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	134
6.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS EM ÚNICA ETAPA: ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE OCORRENDO SIMULTANEAMENTE.....	137
6.7 REUSO DOS FOTOCATALISADORES.....	139
6.8 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO (ERO) NA FOTODEGRADAÇÃO DO AM.....	141
6.9 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ UVA E VISÍVEL E DETERMINAÇÃO DAS ERO NA FOTODEGRADAÇÃO DO PVP.....	144
6.10 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ UV E VISÍVEL NA FOTODEGRADAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA COLORIDA: REAÇÕES EM ÚNICA ETAPA.....	146
6.10.1 Análise de toxicidade do EC após fotodegradação.....	147
7. CONCLUSÕES.....	149
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	151
REFERÊNCIAS.....	153
APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	175

APÊNDICE B – IMAGENS OBTIDAS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	177
APÊNDICE C - EXPERIMENTOS RELIZADOS DURANTE O DOUTORADO SANDUÍCHE.....	181
APÊNDICE D – PUBLICAÇÕES.....	189

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, a intensificação da atividade agrícola e o desenvolvimento tecnológico e industrial, surgiram diversos problemas ambientais que não podem ser desprezados. Novas substâncias químicas, que não são facilmente degradadas por métodos convencionais de tratamento, encontram-se presentes nas águas residuárias industriais. Entre os tratamentos de efluentes líquidos industriais usuais estão os tratamentos biológicos, devido aos baixos custos de implantação e operação e a possibilidade de tratar grandes volumes. Porém, sua eficiência é restrita quando se precisa tratar determinadas classes de efluentes com elevada toxicidade (WU *et al.*, 2015).

Várias tecnologias avançadas têm sido recentemente estudadas para o tratamento de efluentes e águas industriais. Os processos oxidativos avançados (POAs) têm merecido destaque, apresentando resultados satisfatórios na remoção de diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Um desses processos oxidativos avançados é a fotocatalise heterogênea, que se baseia na ativação de um catalisador através da luz visível ou UV para produzir radicais oxidantes. O semicondutor mais usual é o TiO_2 , devido ao seu baixo custo, não toxicidade, estabilidade química entre outras características. Porém, o TiO_2 possui diversas limitações para sua aplicação em larga escala, pois ainda não é ativo o suficiente para tratar grandes volumes de efluentes líquidos, além de ser pouco ativo quando irradiado por luz visível, o que pode tornar o processo inviável do ponto de vista econômico.

Diversas estratégias de modificação do TiO_2 pela adição de metais e/ou não metais, além das modificações morfológicas, têm sido propostas na literatura. Entretanto, ainda não existe um consenso sobre os fatores que realmente conduziriam à maior atividade, tais como a redução do band gap, a eficiente separação de cargas (elétron/lacuna), a maior capacidade de adsorção, etc.

O uso de terras raras (TR) como dopantes tem se destacado em aplicações fotocatalíticas com algumas vantagens em relação a outros dopantes. Nesse caso, o dopante pode atuar como um mediador e aumentar a eficiência fotocatalítica ou pode atuar como centro de recombinação e diminuir a atividade fotocatalítica. Na verdade, o real papel dos lantanídeos (La, Ce, Nd, Pr) no mecanismo das reações fotocatalíticas ainda não é totalmente esclarecido. Inúmeros fatores levam a grandes divergências, incluindo os inúmeros métodos utilizados na dopagem (que produzem sólidos com diferentes propriedades físico-

químicas), as diferentes condições experimentais sob as quais as reações fotocatalíticas são realizadas (intensidade da irradiação UV ou visível, geometria do reator) e os diferentes métodos de análise da concentração do poluente alvo.

Com o objetivo de aprofundar e esclarecer o efeito da dopagem do TiO_2 com terras raras nas características físico-químicas e na atividade fotocatalítica, neste trabalho serão preparados fotocatalisadores de TiO_2 dopados com cério ou neodímio. O método de síntese a ser utilizado é a rota hidrotérmica, que tem se destacado por proporcionar uma alta área superficial e fotocatalisadores com boa atividade fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos.

Estima-se que as reservas de minérios de terras raras no Brasil possam alcançar 3,5 bilhões de toneladas, contendo 52,6 milhões de toneladas de óxidos desses elementos químicos, principalmente cério e lantânio (*Em Discussão!*, 2013).

Em alguns casos, como encontrado na Mina do Guaju (PB), os elementos de terras raras estão presentes nos rejeitos da mineração da ilmenita (de onde se extrai o TiO_2) (FERREIRA, SABEDOT e SAMPAIO, 2007). O concentrado de ilmenita contém a monazita na forma de partículas liberadas no concentrado da ilmenita, em baixa concentração. O fato das partículas encontrarem-se liberadas do concentrado é uma indicação que os metais de terras raras podem ser facilmente recuperadas do concentrado.

Os fotocatalisadores serão aplicados na degradação de poluentes orgânicos complexos em fase aquosa, inicialmente utilizando o corante azul de metileno como modelo para determinação dos melhores fotocatalisadores, posteriormente o polímero solúvel polivinilpirrolidona (PVP) e água residuária colorida (EC) preparada utilizando um corante comercial bastante utilizado em tingimento de tecidos.

Além disso, pretende-se também adicionar conhecimento novo e relevante para explicar a importância de cada etapa das reações fotocatalíticas e os mecanismos de degradação, através dos radicais oxidantes presentes no meio. Espera-se que os resultados alcançados possam contribuir para tornar essa tecnologia aplicável ao tratamento de efluentes líquidos de forma mais eficiente, através do uso de luz visível para ativação do fotocatalisador.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é preparar fotocatalisadores de dióxido de titânio dopados com cério ou neodímio, via método hidrotérmico, e correlacionar a atividade fotocatalítica sob luz UV/visível com as características físico-químicas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar fotocatalisadores de dióxido de titânio dopados com cério ou neodímio, em diferentes concentrações, utilizando o método hidrotérmico;
- Avaliar o efeito dos parâmetros operacionais de síntese (pH e temperatura de calcinação) nas características físico-químicas dos sólidos dopados;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores preparados na degradação do corante orgânico azul de metileno em reator batelada;
- Comparar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores preparados na degradação do azul de metileno sob luz UVA, UVB e visível;
- Avaliar a influência da adsorção na reação fotocatalítica, determinando o mecanismo de adsorção do composto orgânico pelos fotocatalisadores;
- Avaliar a reutilização dos melhores fotocatalisadores preparados na oxidação fotocatalítica do azul de metileno;
- Determinar as espécies reativas de oxigênio (ERO) geradas pelos fotocatalisadores preparados;
- Estudar o método de degradação de matrizes complexas, como o polímero PVP, pelos melhores fotocatalisadores preparados através da análise das ERO presentes no meio;
- Estudar a fotodegradação de água residuária colorida preparada pelo corante comercial pelos melhores fotocatalisadores preparados, analisando a toxicidade da solução antes, durante e após a degradação.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho sobre fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes líquidos e gasosos. Porém, foi em 1973 que a expressão “Tecnologias de Oxidação Avançada” foi utilizada pela primeira vez (GALVÉZ *et al.*, 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes capazes de mineralizar a matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. O mecanismo geral de degradação de compostos orgânicos frequentemente envolve a adição de um átomo de hidrogênio à dupla ligação do composto orgânico ou a abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA *et al.*, 2010).

Os radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser formados através de reações que resultam da combinação de oxidantes (ozônio, peróxido de hidrogênio, etc.) com uma fonte de irradiação (ultravioleta ou visível) e/ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores). Atualmente estas tecnologias estão sendo estudadas por grupos de pesquisa no mundo inteiro a fim de contornar suas limitações para aplicação em escala industrial, como os altos custos de operação, a formação de subprodutos tóxicos em alguns casos, dentre outros. Esse entendimento é necessário para provar que os poluentes originais são efetivamente reduzidos a um nível aceitável e que os intermediários são praticamente inócuos ou que a completa mineralização pode ser alcançada (ACEITUNO *et al.*, 2002), se as condições operacionais puderem ser efetivamente controladas.

2.1.1 Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea consiste na produção de radicais livres através das reações redox na superfície irradiada de um semicondutor na presença de água (ARCONADA *et al.*, 2009). As aplicações da fotocatalise heterogênea à purificação do ar estão num nível de comercialização muito mais avançada do que no tratamento de água. Essas aplicações incluem superfícies auto-limpantes, ação

antiembaçamento de vidro, esterilização de equipamentos médicos, desodorização, aplicação em construção civil, entre outros.

Alguns aspectos são fundamentais para o entendimento deste POA. Os fotocatalisadores existentes, como eles são ativados para produzir os radicais oxidantes, como reagem quando em contato com algum composto e os fatores que influenciam a sua atividade fotocatalítica serão discutidos nas próximas seções.

2.1.1.1 Fotocatalisadores

Óxidos como TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , BiO_3 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 e os sulfetos CdS , MoS_2 e ZnS são utilizados como fotocatalisadores (TAYADE, NATARAJAN e BAJAJ, 2009). Quando irradiados pela luz UV ou visível, seus elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução, produzindo cargas superficiais (h^+/e^-). Cada fotocatalisador possui um valor de energia necessária para que ocorra essa excitação, chamada de energia de *band gap* (Tabela 1).

Tabela 1 - Semicondutores utilizados como fotocatalisadores, energia de band gap e comprimento de onda correspondente ao band gap (nm).

Material	Band-gap (eV)	Comprimento de onda correspondente ao band-gap (nm)
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
Fe_2O_3	2,2	565
SnO_2	3,9	318
SrTiO_3	3,4	365
TiO_2 anatase	3,2	390
WO_3	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

Fonte: Adaptado de Bhatkhande, Pangarkar e Beenackers (2001).

Algumas características são essenciais para que um sólido seja considerado um bom fotocatalisador para as aplicações ambientais (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004):

- a) Fotoestabilidade;
- b) Ser química e biologicamente inerte;
- c) Disponibilidade fácil e baixo custo;
- d) Alta atividade catalítica sob ativação por luz.

Dentre os fotocatalisadores listados acima, o mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes líquidos é o dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas características como (ADÁN *et al.*, 2009; ZHAO e YANG, 2003):

- a) Baixo custo, atóxico e muito estável, apresentando alta eficiência fotocatalítica;
- b) Promove oxidação das principais classes de poluentes em temperatura ambiente;
- c) Degrada completamente uma ampla gama de poluentes sob moderadas condições de operação;
- d) Sua atividade fotocatalítica pode ser melhorada pela adição de um dopante.

O TiO_2 é um pó branco existente em três formas cristalográficas: anatase, rutilo e brookita. A fase anatase (tetragonal) é a mais ativa fotocataliticamente, o rutilo (tetragonal) é menos ativo e a fase brookita (ortorrômbica) é incomum (FOX e DULAY, 1993).

Existem diferenças na estrutura dos retículos cristalinos nas fases anatase e rutilo, que proporcionam uma baixa densidade e uma maior energia de band gap na fase anatase (3,2 - 3,3 eV) quando comparada ao rutilo (3,0 - 3,1 eV). Isso se deve ao fato de que na fase anatase a distância entre Ti-Ti é maior e a distância entre Ti-O é menor do que na fase rutilo (CHEN e MAO, 2007). Por ter um valor de band gap maior, o comprimento de onda da radiação para ativação da fase anatase é menor do que para a fase rutilo. Na verdade, o TiO_2 na fase anatase é fotoativado na faixa de comprimento de onda de 300-388 nm (GAYA e ABDULLAH, 2008).

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Evonik, denominado TiO_2 P25 (70-80% anatase e 30-20% rutilo), é o mais amplamente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparada à de outras fontes. Suas principais características são a área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e sua microestrutura cristalina resultante do método de preparação, que promove melhor separação de cargas (OHTANI *et al.*, 2010).

Nas aplicações fotocatalíticas, o TiO_2 tem sido usado em uma ampla gama de áreas de investigação, incluindo as aplicações ambientais e de energias renováveis, como a purificação de ar e água, a produção de vidros antiembaçamento, em aparelhos elétricos como refrigeradores e lâmpadas fluorescentes, em tintas e vidros autolimpantes, em remédios para tratamento de câncer, para conversão de energia em células solares, na geração de hidrogênio a partir da água, dentre outros (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

Porém, o TiO_2 não possui uma aplicação satisfatória sob luz solar, pois apesar de ter todas as propriedades que um fotocatalisador deve possuir, tem baixa atividade sob luz no comprimento de onda da luz visível (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004), e apenas 3-5% da radiação solar natural é desencadeada pela radiação UV (OHTANI, 2010).

2.1.1.2 Mecanismos de ativação dos fotocatalisadores e reações fotocatalíticas

Os fotocatalisadores são caracterizados pela existência de uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), nas quais os elétrons podem se movimentar quando irradiados por fótons com energia igual ou superior à necessária. Na presença de um aceptor de elétrons (como o oxigênio do ar) e um doador de elétrons (como a água) no meio, ocorrem diversas reações redox para a produção dos radicais livres (como os radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2\cdot^-$) que são altamente reativos e capazes de degradar, de forma não seletiva, inúmeros compostos orgânicos.

Porém, a recombinação do par e^-/h^+ é extremamente rápida (na faixa de picossegundos), e a transferência interfacial do elétron é cineticamente competitiva apenas quando há pré-adsorção do doador ou aceptor. Assim, a adsorção preliminar parece ser um pré-requisito importante para uma maior eficiência no processo oxidativo. Muitos compostos orgânicos podem ser adsorvidos na superfície do catalisador para auxiliar na fotogeração de lacunas (h^+), quando a ativação pela luz não é suficientemente energética, ou essas podem ser fotogeradas através da intermediação de radicais hidroxil na superfície (FOX e DULAY, 1993), porém os mesmo compostos que não são adsorvidos na superfície do fotocatalisador podem ser fotocataliticamente oxidados.

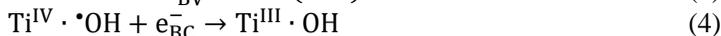
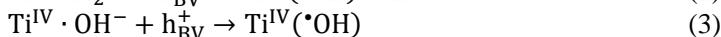
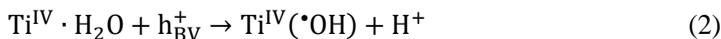
Existem diversas espécies radicalares, porém os mais importantes para as aplicações ambientais da fotocatalise são as espécies reativas de oxigênio. Por possuir dois elétrons desemparelhados em orbitais da sua camada externa, o oxigênio é suscetível à formação de radicais

(SCHWITZGEBEL *et al.* 1995), tais como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e o superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). São estes os radicais formados durante a ativação de um fotocatalisador quando irradiado por fótons que excitam os elétrons da banda de valência para a banda de condução formando os pares e^-/h^+ e que irão realizar a degradação oxidativa do composto (HOFFMANN *et al.*, 1995; LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995).

Para se chegar aos produtos finais de uma fotodegradação completa, ou seja, a mineralização do composto orgânico formando CO_2 e H_2O , o mecanismo inicial é a ativação do semicondutor puro e isolado, conforme Equações 1 a 8 (HOFFMANN *et al.*, 1995). A degradação do composto na superfície do catalisador, usando o TiO_2 como exemplo, acontece primeiramente com a excitação do semicondutor:



Após a excitação, ocorre a manutenção das cargas:



Por fim, depois de serem excitadas, pode ocorrer a recombinação das cargas:



onde:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

A segunda etapa da degradação do composto orgânico é a oxidação do composto orgânico, que pode ocorrer via mecanismo direto, mecanismo indireto, mecanismo envolvendo ambas as espécies ou pelo

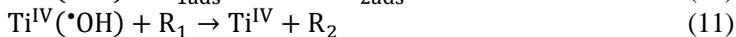
mecanismo via espécies O_2^- e O_2^{-2} , porém os mais conhecidos e utilizados são os mecanismos direto e indireto.

Segundo Ziolli e Jardim (1998), o mecanismo de oxidação direta (Equação 9) ocorre devido à presença da lacuna fotogerada na banda de valência (antes que ela seja captada na superfície do TiO_2), embora o potencial de oxidação para degradar muitos compostos orgânicos esteja acima do potencial da banda de valência do TiO_2 anatase, que é a fase mais ativa do material.



Nesse mecanismo para ocorrer degradação é necessário que o poluente esteja adsorvido na superfície do semicondutor. Os processos de adsorção e dessorção em sistemas aquosos são determinados pelas propriedades do adsorvente e do soluto (adsorbato). Vários fatores da estrutura do soluto são relevantes, entre eles, o comprimento da cadeia, estrutura do anel aromático e grupos polares. Além das características do adsorvente e do adsorbato, as condições operacionais também afetam os processos de adsorção e reação, tais como o pH, a temperatura e a agitação.

O mecanismo de oxidação indireta (Equações 10 a 13) ocorre devido a presença do radical hidroxila na superfície do catalisador. Este é o mecanismo mais aceito pelos pesquisadores.



Publicações mais recentes (KONOVALOVA, LAWRENCE e KISPert, 2004; CANTAU *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2015; ZHANG, DING e TANG, 2015) têm mostrado que espécies como oxigênio singlete ou ânion superóxido podem ser as principais responsáveis pelas reações de degradação fotocatalíticas. Outro ponto em discussão é a fase em que ocorre a fotooxidação: se em solução, nas vizinhanças do catalisador ou na superfície do semicondutor. Há divergências ainda com relação ao envolvimento ou não de água no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos, inclusive quanto à origem do radical hidroxila envolvido na fotomineralização de substratos orgânicos (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

2.1.1.3 Fatores que influenciam a cinética de reações fotocatalíticas heterogêneas

Para Herrmann (2010), cinco parâmetros governam a cinética das reações fotocatalíticas heterogêneas: a concentração de catalisador, o comprimento de onda emitido pela fonte luminosa, a concentração inicial de reagente, a temperatura e o fluxo radiante da fonte de luz.

Seus estudos mostram que a taxa inicial de reação é diretamente proporcional a massa de catalisador m . No entanto, acima de um certo valor de m , a velocidade de reação torna-se independente da massa do fotocatalisador, pois todas as partículas devem ser igualmente iluminadas e com altas dosagens de fotocatalisador podem existir restrições à incidência da luz, dependendo da geometria e das condições operacionais no reator.

A respeito do comprimento de onda da luz, o fator limitante está relacionado com o valor de band gap do fotocatalisador. Para o dióxido de titânio, como exemplo, somente fótons com comprimento de onda igual ou menor do que 390 nm são absorvidos e promovem a fotoativação do semiconductor, que tem o band gap de 3,2 eV. Assim, para fotoativar o catalisador, deve-se garantir que os reagentes não absorvam luz (HERRMANN, 2010).

A cinética de degradação fotocatalítica frequentemente obedece ao mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004). Dessa forma, o aumento na concentração dos contaminantes pode resultar em um decréscimo da taxa de reação, pois interfere na absorção de luz e conseqüentemente na geração dos radicais $\cdot\text{OH}$ (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Os sistemas fotocatalíticos não requerem calor e podem ser operados em temperatura ambiente, o que mostra que são adequados para a descontaminação de efluentes (HERRMANN, 2010). Estudos relatam que a temperatura ideal está na faixa de 20 a 80 °C, pois acima de 80°C ocorre um aumento da taxa de recombinação do par e^-/h^+ e de dessorção das espécies adsorvidas, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica (SAIEN, DELAVARI e SOLYMANI, 2010; MALATO *et al.*, 2009; CHONG *et al.*, 2010).

A velocidade de reação é proporcional ao fluxo luminoso, devido aos fotocatalisadores serem fotoativados. No entanto, para o TiO_2 , fluxos acima de $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ tornam a taxa de reação proporcional ao fluxo elevado a $1/2$, e em altas intensidades de radiação a taxa de reação não é influenciada pelo fluxo luminoso (HERRMANN, 2010).

Outros parâmetros como a natureza do fotocatalisador e do poluente, o pH, a concentração de oxigênio dissolvido, a presença de oxidantes adicionais e a presença de íons inorgânicos também são avaliados em estudos de fotocatalise.

2.2 ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

A produção de metais de terras raras tem aumentado significativamente ao longo dos últimos dez anos, sendo aplicados em muitas novas tecnologias, como catalisadores de automóveis e também muito estudado como dopante de TiO_2 (BINGHAM e DAOUD, 2011).

O Brasil possui a segunda maior reserva mundial de terras raras perdendo somente para China, com a incorporação de expressivas reservas em Minas Gerais (MG) e Goiás (GO) detendo, ao final de 2012, cerca de 16% do total mundial. A produção de terras raras no Brasil é atualmente da ordem de 600 toneladas anuais, mas novos projetos irão propiciar uma substancial elevação em termos quantitativos e qualitativos. Em 2012, as importações de terras raras no Brasil foram da ordem de US\$ 36 milhões e, com os novos projetos, o país se tornará exportador, além de vivenciar um salto de domínio de tecnologias ao longo de toda cadeia produtiva (INTHEMINE, 2016).

Ao contrário do nome, metais de terras raras não são tão raros. A abundância desses metais na crosta terrestre varia de 60 ppm para cério a 0,5 ppm para túlio e lutécio, sendo maior do que a ocorrência da prata. Há 17 elementos de terras raras, todos eles exibem propriedades químicas semelhantes, devido à capacidade de apresentar um estado de oxidação 3+. Porém, outros estados de oxidação como 4+ para o Ce, Pr e Tb e 2+ para Sm, Eu e Yb também são encontrados (PUCHE *et al.*, 2000).

As propriedades das terras raras estão diretamente relacionadas às suas configurações eletrônicas. A propriedade mais relevante dos elementos terras raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Ainda que os orbitais 5p e 5s sejam mais externos que os 4f por terem uma extensão radial maior, as camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas (CACCIOTTI *et al.*, 2011).

Segundo Reszczyńska *et al.* (2015), as terras raras podem oferecer certas vantagens como dopantes em fotocatalisadores:

- Aumento da capacidade de adsorção dos poluentes na superfície do semiconductor devido à capacidade de formar complexos com várias bases de Lewis, como aminas, aldeídos e álcoois, utilizando os grupos funcionais e os orbitais f incompletos;
- Diminuição da energia de band gap e aumento da absorção de luz na região do visível, pois criam subníveis de energias facilitando a excitação dos elétrons;
- Inibição da recombinação dos pares e^-/h^+ , pois funcionam também como receptores de elétrons.

A excitação direta dos íons de terras raras puros não produz o efeito de fotoluminescência devido ao fato de as transições $f-f$ serem proibidas. Sendo assim, estas vantagens se tornam viáveis somente quando as terras raras são usadas como dopantes em um fotocatalisador mais ativo, como o TiO_2 por exemplo (WANG *et al.*, 2009).

Com diversos estudos de dopagem de TiO_2 com terras raras, ainda não existe um consenso sobre os fatores que realmente conduziriam à um aumento da atividade fotocatalítica do semiconductor, podendo o metal atuar como um mediador e aumentar a eficiência fotocatalítica ou como centro de recombinação, diminuindo a atividade. Inúmeros fatores levam a grandes divergências, incluindo os inúmeros métodos de dopagem, as diferentes condições experimentais e os diferentes métodos de análise da concentração do poluente alvo.

Apesar de o cério estar entre os elementos de terras raras mais estudados na dopagem de TiO_2 , ainda há resultados conflitantes. O neodímio ainda é pouco avaliado pelos pesquisadores. Estes dois metais possuem características semelhantes, porém podem proporcionar vantagens diferentes quando dopantes, por isso foram escolhidos para este trabalho.

2.2.1 Cério

O Cério foi descoberto por Cronsted, um famoso mineralogista, em 1751, porém propriamente analisado em 1803 por Jöns Jakob Berzelius e William Hisinger. Hoje é considerado a terra rara mais abundante na crosta terrestre, na ordem de $8 \cdot 10^{-5} \text{ g.g}^{-1}$ da crosta terrestre. Sendo encontrado na proporção de 44% e 50% nos minerais monazita e bastnasita, respectivamente (ABRÃO, 1994).

Entre os compostos de cério, o óxido de cério IV (CeO_2) é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita. Tal estrutura confere a este óxido uma estabilidade maior que o óxido de cério III

(Ce₂O₃), que possui estrutura hexagonal (MONGENSEN, SAMMES e TOMPSET, 2000).

Segundo Tsai (2004) e Mori *et al.* (2004), as nanopartículas de cério têm gerado um grande interesse em estudos fotocatalíticos devido a alta capacidade de absorção na região UV, baixo índice de refração conferindo transparência à luz visível, alta estabilidade em elevadas temperaturas, alta dureza e reatividade como catalisador.

2.2.2 Neodímio

O neodímio foi descoberto em Viena, no ano de 1885, pelo barão Carl Auer von Welsbach, um químico austríaco, que isolou o metal do mineral didímio através de análise espectroscópica (WELSBACH, 1885). Atualmente, o neodímio é obtido por um processo de troca iônica da areia monazita ((Ce,La,Th,Nd,Y) PO₄), um material rico em elementos terra raras e através da eletrólise dos seus sais haletos (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

O neodímio representa cerca de 18% dos metais do grupo terra rara. Ele possui brilho metálico e é um dos metais mais reativo entre os lantanídeos. Entretanto, escurece rapidamente quando em contato com ar formando um óxido (LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY, 2016).

O metal é bastante utilizado como componente de luzes e refletores para iluminação, como componente de ligas metálicas juntamente com magnésio para proporcionar maior resistência, na fabricação de lasers de corte preciso, além de seu óxido ser usado como componente refratário, apresentando maior resistência térmica em relação aos outros lantanídeos (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2016). Além de estudos atuais utilizarem o neodímio como dopante de semicondutores com o intuito de aumentar atividade fotocatalítica (XU *et al.*, 2009; BOKARE, PAI e ATHAWALE, 2013; DU *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2015).

3. ESTADO DA ARTE

3.1 CATALISADORES CONTENDO TERRAS RARAS

3.1.1 Dióxido de titânio dopado com cério

A dopagem com cério atraiu atenção dos pesquisadores devido às propriedades ópticas e catalíticas associadas ao par redox de Ce^{+3}/Ce^{+4} , além de sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio, provocando vacâncias de oxigênio, as quais conferem propriedades de oxidação e redução, favorecem a adsorção e aumentam a condutividade do TiO_2 (CONTRERAS-GARCÍA *et al.*, 2014).

Alguns estudos (RAPSOMANIKIS *et al.*, 2014; VERMA, SAMDARSHI e SINGH, 2015; WANG *et al.*, 2015) relatam que a presença de CeO_2 em TiO_2 provoca um aumento da estabilidade retardando a transformação de fase de anatase para rutilo e, conseqüentemente, a produção de um fotocatalisador com área de superfície elevada. Porém, muitas vezes a área superficial não é avaliada. Neste caso, nenhum efeito seria esperado para CeO_2/TiO_2 dopado para modificação da atividade fotocatalítica. A dopagem com Ce^{+3} tem sido explorada por alguns grupos de pesquisa (Tabela 2) devido as diversas alterações que ela pode proporcionar no semicondutor, além de retardar o crescimento do grão de TiO_2 .

Analisando criticamente os trabalhos citados na Tabela 2, observa-se que algumas metodologias são utilizadas para a dopagem de TiO_2 com cério, mas o método sol-gel continua sendo o mais explorado, o qual proporciona diferentes morfologias para os materiais preparados/sintetizados, influenciando na capacidade de adsorção e, conseqüentemente, na atividade fotocatalítica.

Os estudos mostrados na Tabela 2 indicam que a quantidade de Ce influencia significativamente na atividade fotocatalítica. O teor de dopagem não deve ser excessivamente elevado. Alguns trabalhos mostram que o ideal seria de 0,5 a 1% em massa de Ce, pois o espaço da região de carga torna-se estreito e a profundidade de penetração da luz excede a camada de carga espacial. Assim, a recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados torna-se mais fácil, diminuindo a atividade fotocatalítica quando o óxido de cério está presente em concentração superior a 1% em massa.

Tabela 2 - Estudos sobre a influência do cério nas propriedades físicas e químicas e na atividade fotocatalítica do TiO₂.

% Ce	Método de síntese	Poluente degradado	Resultados			Referência	
			Área Superficial	Band Gap	Morfologia		
0,25-9 % razão mássica	Sol-gel	Corante azul de metileno	-	3,1-2,4 eV; Maior a % de Ce, menor o band gap	Nanopartículas de 10-50 nm de diâmetro e agregados de até 1 µm.	Melhor atividade para aquele dopado com 1 % de Ce sob luz UV e visível, com degradação em 90 min. Presença e ação dos dois óxidos de Ce (CeO ₂ e Ce ₂ O ₃). Capacidade de adsorção segue TiO ₂ >0,25%Ce>2%Ce>9%Ce.	Magesh <i>et al.</i> , 2009.
0,5-5 % razão molar	Processo solvotermal.	Corantes azul de metileno e rodamina B	4,73-32,53 m ² .g ⁻¹ ; Maior área para aquele dopado com 1 % de Ce.	3,1-2,5 eV; Maior a % de Ce, menor o band gap e maior a absorção de luz no visível.	Microesferas.	Degradação de 85% em 3 h, sob luz visível para aquele dopado com 1 % de Ce.	Xie <i>et al.</i> , 2010.
0,1-0,5 % razão molar	Processo hidrotérmal com dopagem via impregnação	Glifosfato	Maior a temperatura de calcinação, menor a área superficial.	Maior a % de Ce, maior a absorção de luz na região do visível.	Nanotubos até 400 °C, acima desta temperatura observou-se formação de nanofios e nanopartículas, nesta ordem.	Sob luz UV, degradação de 80% em 60 min. Melhor atividade para aquele dopado com 0,15 % de Ce, com presença de Ce ³⁺ e Ce ⁴⁺ , e menor taxa de recombinação dos pares e ⁻ /h ⁺ .	Xue <i>et al.</i> , 2011.
0,05-0,2% razão molar	Sol-gel	Vários corantes orgânicos aniónicos	15-37 m ² .g ⁻¹ ; Maior a % de Ce, maior a área superficial.	3,26-2,64 eV; Maior a % de Ce, menor o band gap.	Nanopartículas	Ce age como armadilha de e ⁻ em luz UV e também como sensibilizador em luz visível. Rápida fotodegradação em pH ácido e uma maior resistência em pH básico devido a tendência do material em adsorver o corante. A pré adsorção é vital para uma	Devi e Kumar, 2012.

0,25-2 % razão molar	Sol-gel	Corante azul de metileno	8,6-22,1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Maior % Ce, menor a área.	3,1-2,5 eV; Maior a % de Ce, menor o band gap.	Nanopartículas	Degradação de 80% para aquele dopado com 0,5% de Ce, em 2 h, sob luz visível. O cértro impede o crescimento do cristalito, a transformação de fase e evita a recominação dos pares e^-/h^+ .	Jaimy <i>et al.</i> , 2012.
3% razão mássica	Coprecipitação	Corante vermelho congo	-	3,29-3,15 eV	Nanocristais esféricos de 6-10 nm de diâmetro.	Adsorção de 100% em 60min. Possibilidade de ter boa atividade fotocatalítica.	Zuas e Hamim, 2013.
0,1-2 % razão molar	Processo hidrotermal	Corante rodamina B	-	3,08-2,89 eV; Diminui band gap, mas não aumenta absorção no visível.	Nanofolhas	Degradação de 90% do corante em 180 min, sob luz UV-vis, para aquele dopado com 0,5 % de Ce. Sob luz visível não houve melhora na atividade fotocatalítica dos materiais dopados. Maior a % de Ce, menor a atividade.	Liu <i>et al.</i> , 2013.
1-15 % razão molar	Deposição eletroforética	-	-	2,98-2,62 eV; 5 % Ce possui menor band gap.	Filme homogêneo de nanopartículas de $\text{CeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ menores que 100 nm.	Análise das propriedades ópticas indicam que os filmes podem ser excitados por luz visível.	Contreras- García <i>et al.</i> , 2014.
0,5-12 % razão mássica	Sol-gel	Corante azul básico 41	121-164 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Aumento de área com a dopagem.	3,3-2,7 eV; Menor o tamanho de cristalito, maior o band gap.	Filme homogêneo de nanopartículas de $\text{CeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ com 7-12 nm.	Sob luz UV: maior a % de Ce, menor a degradação. Sob luz visível: presença de Ce aumenta a atividade fotocatalítica, com uma % ótima de 1 % de Ce.	Rapsomanikis <i>et al.</i> , 2014.

9-32 % razão mássica	Oxidação anódica com dopagem via redução eletroquímica	-	3,15-2,92 eV	Nanotubos de 50 nm de diâmetro e até 2 µm de comprimento.	Os materiais dopados mostraram melhores respostas sob luz UV e visível, os quais são fortemente dependentes da quantidade de Ce depositado.	Tan, Zhang e Liang, 2014.
20 % razão atômica	Processo de aerossol por chama líquida	Acetonitrila	3,08-3-13 eV; Presença do Ce aumentou o band gap.	Aerossol de nanopartículas	A dopagem com Ce não alterou as propriedades e sua atividade fotocatalítica permaneceu necessitando de luz UV para conseguir degradar o composto.	Inturi <i>et al.</i> , 2014.
0,28-10 % razão molar	Sol-gel	Gás carbônico	3,19-2,64 eV; Maior a % de Ce, menor o band gap.	Nanopartículas	Diminuir o band gap foi crucial para alcançar uma redução de CO ₂ . Para aquele dopado com 0,28 % de Ce os pares e ⁻ /h ⁺ possuem maior potencial de redução. Acima dessa porcentagem a atividade diminui.	Matejová <i>et al.</i> , 2014.
1,5 % razão mássica	Processo hidrotermal	Corante azul de metileno	2,65 eV	Nanobastões com 50-200 nm de diâmetro e 1-2 µm de comprimento.	Degradação total de 10 mg.L ⁻¹ em 240 min sob luz visível.	Pei <i>et al.</i> , 2015.
0,05-0,1 % razão mássica	Sol-gel	Corante azul de metileno	2,84-3,12 eV; Maior a % de Ce, maior o band gap.	Nanopartículas	Degradação total de 1 mM do corante em 60 min para aquele dopado com 0,2 % de Ce sob luz UV. Sob luz visível a dopagem não aumentou a atividade. Precisa de uma razão ótima de anatase e rutilo.	Verma, Samdarshi e Singh, 2015.

0,5-1 % razão molar	Sol-gel	Corante rodamina B	Dopagem não alterou a área superficial, porém diminui o tamanho de cristalito e evitou a transformação de fase.	3,0-2,7 eV; A dopagem proporcionou maior capacidade de absorção de luz no visível.	Nanopartículas de até 0,3 µm de diâmetro.	A presença do Ce reduziu a recombinação dos pares e ⁻ /h ⁺ . A maior degradação obtida foi de 90% em 300 min, sob luz solar simulada, para o material dopado com 1 % de Ce, enquanto o TiO ₂ puro degradou somente 20 % no mesmo intervalo de tempo.	Wang <i>et al.</i> , 2015.
5 % razão molar	Sol-gel	Ácido oxálico	75-118 m ² ·g ⁻¹	3,1-2,43 eV	Nanopartículas	A dopagem com Ce aumentou a área superficial, aumentou a quantidade de OH na superfície e melhorou a eficiência de separação de cargas, além de aumentar a atividade fotocatalítica sob luz UV e visível.	Tomova <i>et al.</i> , 2015.
1-5 % razão mássica	Processo hidrotermal	Ácido fórmico	Presença do Ce aumenta área. Maior temperatura de calcinação, menor a área.	3,2-2,5 eV; Presença do Ce aumenta a absorção de luz no visível. Maior a temperatura de calcinação, maior o band gap.	Nanotubos	O Ce limita o crescimento de cristalito; estabiliza a fase anatase; aumenta os defeitos de superfície, aumentando a capacidade de captura de e ⁻ e diminuindo a recombinação dos pares fotogerados.	Meksi <i>et al.</i> , 2015.
20 % razão mássica	Processo solvotermal e hidrotermal	Rodamina B	-	3,01-2,62 eV	Heteroestruturas: TiO ₂ tipo flor e nanobastões de	A % ideal encontrada foi de 1 % de Ce. Maior a temperatura de calcinação, menor a constante de velocidade fotocatalítica e maior a taxa de adsorção para os materiais dopados.	Fan <i>et al.</i> , 2016.

		CeO ₂		50%.
(cálculo teórico)				
0,25-20 % razão mássica	Sol-gel com dopagem via rota coloidal	Corante rodamina B e fenol	218 m ² .g ⁻¹ para aquele com 0,5% de Ce.	3,2-2,87 eV; Menor band gap para aquele dopado com 0,5 % de Ce.
			Pó com heteroestruturas	A presença do Ce diminuiu o tamanho de cristalito e o band gap. A % ideal encontrada foi de 0,3, até este valor a atividade sob luz visível aumentou, acima disso o Ce passa a agir como centro de recombinação.
0,1 % razão atômica	Sol-gel	Fenol	27,68 m ² .g ⁻¹	2,8 eV
			Nanopartículas	Material dopado pode ser usado para degradar fenol sob luz solar. A adição de oxidantes aumenta a degradação do composto.
1-30 % razão mássica	Processo hidrotermal	-	-	3,15-2,54 eV
			Nanopartículas e nanofolhas	A presença do Ce causou mudanças na morfologia, diminuiu o band gap e aumentou a absorção de luz na região do visível.

Fonte: próprio autor.

Belver *et al.*,
2016.

Martin *et al.*,
2016.

Cheng *et al.*,
2016.

Segundo a Tabela 2, o fotocatalisador $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ pode ter seu band gap alterado (aumentado ou diminuído) dependendo da quantidade de Ce dopado e do método de síntese utilizado. Então, as propriedades ópticas permitiriam excitar o fotocatalisador com luz visível. No entanto, alguns dos estudos indicam que os efeitos positivos da presença de CeO_2 sobre o fotocatalisador TiO_2 não correspondem a um aumento da atividade fotocatalítica.

Os trabalhos resumidos na Tabela 2 mostram que a principal e mais importante mudança de reatividade para os fotocatalisadores de TiO_2 dopados com cério provém da diminuição da recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, disponibilizando uma maior quantidade de radicais oxidantes. Outras propriedades como baixo band gap e alta área superficial ainda são tópicos conflitantes nos estudos.

3.1.2 Dióxido de titânio dopado com neodímio

A dopagem com neodímio ainda é pouco estudada e os trabalhos encontrados se concentram em alguns grupos de pesquisas. Porém o assunto vem atraindo a atenção devido às propriedades ópticas e catalíticas associados ao metal, já que o neodímio é considerado um dos lantanídeos mais reativos (GANJALI *et al.*, 2016).

A Tabela 3 apresenta alguns estudos relacionados com a dopagem de TiO_2 com neodímio. A maioria dos autores cita que a dopagem com neodímio produz as mesmas alterações que o cério: inibe o crescimento do cristalito, aumenta a área superficial do TiO_2 e aumenta a absorção de luz na região do visível, porém nem sempre diminui a energia de band gap. O método sol-gel é o mais utilizado, porém outros métodos, como a precipitação, produzem nanomateriais com ótimas propriedades físicas e químicas.

Assim como nos catalisadores dopados com cério, a mudança de reatividade para os fotocatalisadores de TiO_2 dopados com neodímio provém da diminuição da recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, disponibilizando uma maior quantidade de radicais oxidantes. Esta característica é influenciada pelo teor de neodímio presente, pois uma alta porcentagem de neodímio facilita a recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, diminuindo a eficiência de degradação (WANG *et al.*, 2010; DU *et al.*, 2015; YILDIRIM *et al.*, 2016.). Nesta área, o valor de baixo band gap e o tamanho da área superficial ainda são tópicos que precisam ser mais discutidos.

Tabela 3 - Estudos sobre a influência do neodímio nas propriedades físicas e químicas e na atividade fotocatalítica do TiO₂.

% Nd	Resultados				Referência	
	Método de síntese	Poluente degradado	BET	Morfologia		
0,05-2 % razão molar	Sol-gel com dopagem via processo hidrotérmal.	Alaranjado de metila	-	Nanotubos com 10-20 nm de diâmetro e 100-300 nm de comprimento.	Ótima atividade para 0,3 % de Nd, com degradação total em 20 min; Para uma % maior de Nd a atividade diminui; Nd evita transformação de fase.	Xu <i>et al.</i> , 2009.
1-6 % razão atômica	Sol-gel	Vermelho reativo brilhante X-3B	-	Esferas com diâmetro menor que 230 nm.	Foi possível degradar 56% do composto em 100 min sob luz visível; A % ideal encontrada foi de 3 % de Nd.	Wang <i>et al.</i> , 2010.
0,5 % razão mássica	Sol-gel e precipitação	Remazol preto B	Sol-gel: 3,7-53,1 m ² .g ⁻¹ ; Precipitação: 81-127,1 m ² .g ⁻¹ .	Nanopartículas; Sol-gel: 29,4<D<100 nm; Precipitação: 12<D<19 nm.	Independente do método, o Nd influencia nas propriedades físicas e químicas do TiO ₂ ; Nd aumenta área superficial, retarda transição de fase; 0,5% de Nd é suficiente para aumentar a atividade em 16% comparado ao TiO ₂ puro.	Hewer <i>et al.</i> , 2011.
0,5-6 % razão atômica	Microondas	Fenol e Rodamina B	229-341 m ² .g ⁻¹ ; Maior % de Nd, menor a área superficial.	Nanopartículas com diâmetro menor que 10 nm.	Degradação total para os dois compostos em 2 h com o catalisador dopado com 0,5 % de Nd; A % de Nd e a capacidade de adsorção estão envolvidos no aumento da atividade fotocatalítica.	Gomez <i>et al.</i> , 2012.

1 % razão mássica	Sol-gel com eletrospinning	Rodamina 6G	-	3,48-3,1 eV; Dopagem diminui band gap e aumenta absorção na região do visível.	Nanofibras; Sem Nd: D=250 nm; Com Nd: D=340 nm.	Dopagem aumentou 40% a degradação do corante em 60 min, sob luz UV; Nd aumenta a atividade devido a maior absorção de luz e fótons.	Hassan <i>et al.</i> , 2012.
0,2-2 % razão molar	Sol-gel	Alaranjado de metila	72,6-76,1 m ² .g ⁻¹ ; Maior % de Nd, maior a área; Maior a temperatura de calcinação, menor a área.	3,1-2,9 eV; Maior a % de Nd, menor o band gap e maior a absorção de luz na região do visível.	Monolito (pedra) poroso.	Nd diminui band gap, aumenta separação e/h ⁺ e aumenta área superficial; % ideal de Nd igual a 0,5 %, com degradação total em 15 min; Acima desta % a atividade diminui.	Du <i>et al.</i> , 2013.
0-5 % razão molar	Sol-gel	Alaranjado de metila	108,25-123,56 m ² .g ⁻¹ .	Sem alteração considerável no band gap, porém a dopagem aumentou a absorção de luz no visível.	Nanopartículas com 5-14 nm de diâmetro.	Nd aumenta estabilidade na fase anatase, aumenta a área superficial e a absorção de luz; 1 % de Nd é ideal, com aumento de 40% na degradação. Acima disso, a atividade diminui.	Bokare, Pai e Athawale, 2013.
1 % razão molar	Sol-gel	Bactérias	108,25-123,56 m ² .g ⁻¹ ; Nd diminui tamanho de cristalito e aumenta área superficial.	3,2-3,15 eV; Não diminui consideravelmente o band gap, mas aumenta a absorção de luz na região do visível.	Nanopartículas com 8-9 nm de diâmetro.	A alta área superficial e o baixo band gap resulta em maior formação de radicais oxidantes sob luz solar, o que proporcionou um aumento na destruição das bactérias.	Bokare <i>et al.</i> , 2013.
0,1-0,9 % razão mássica	Sol-gel catalizado por ácido	Azul de metileno	-	Não altera o band gap, mas aumenta a absorção no visível.	Filmes homogêneos	Degradação de 92% em 6 h de reação para aquele dopado com 0,1 % de Nd; Nd inibe transição de fase, retarda crescimento do cristalito, aumenta a absorção de luz, produz mais radicais oxidantes e	Du <i>et al.</i> , 2015.

0,125-1 % razão atômica	Sol-gel	Azul de metileno	42,73-53,74 m ² .g ⁻¹ para aquele com 0,25% Nd	Muda pouco o band gap e aumenta consideravelmente a absorção de luz no visível; 0,25 % Nd teve o menor band gap.	Nanopartículas	Nd inibe crescimento de cristalito e aumenta estabilidade da fase anatase; Uso de luz visível para a degradação se torna possível com a dopagem; % ideal encontrada de 0,25 % de Nd.	Sun <i>et al.</i> , 2015.
0,3-0,7 % razão molar	Processo hidrotermal	Azul de metileno e 4-Clorofenol	145,3-167,4 m ² .g ⁻¹ ; Maior % de Nd, maior a área superficial.	3,22-2,85 eV; Nd aumenta a absorção de luz no visível.	Nanopartículas com diâmetro menor que 8 nm.	Com a dopagem, o uso da luz solar para degradar os compostos foi possível em 60 min; A % ideal foi de 0,5 % de Nd, acima desta % a atividade diminui.	Thomas, Radhika e Yoon, 2016.
0,5 % razão molar	Pirólise de pulverização de chama	-	-	-	Nanopartículas; A dopagem fez com que aumentasse os aglomerados (30-100 nm).	Testes de luminescência indicam que o TiO ₂ dopado com Nd exibe emissões na região do visível e próximo ao infravermelho, mostrando que o fotocatalisador pode ser utilizado com luz solar. A % ideal foi de 0,4 % de Nd.	Yildirim <i>et al.</i> , 2016.
0-0,4 % razão atômica	Método de Stöber	Vermelho Congo	67,7-113,6 m ² .g ⁻¹ Maior % de Nd, maior a área superficial.	3,01-2,94 eV; Nd aumenta a absorção de luz no visível.	Nanopartículas	A inserção do dopante resultou em uma melhor estabilidade estrutural dos nanocristais, que aumentou sua transferência de carga e eficiência fotocatalítica.	Trujillo-Navarrete <i>et al.</i> , 2017.

Fonte: próprio autor.

3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES DE TiO_2 DOPADOS COM TERRAS RARAS

Diferentes rotas de síntese de catalisadores de dióxido de titânio dopados com terras raras são reportadas na literatura. Dentre elas, destacam-se as rotas sol-gel, hidrotérmica e deposição em fase líquida.

A rota sol-gel tipicamente envolve a formação de uma suspensão coloidal (o “sol”) seguida pela hidrólise e polimerização dos precursores, os quais são, em geral, sais de metais inorgânicos, como tetracloreto de titânio (KOO *et al.*, 2006), ou compostos orgânicos metálicos, como o isopropóxido de titânio (SUN *et al.*, 2014) e butóxido de titânio (YU *et al.*, 2005). A polimerização e a evaporação do solvente transformam o “sol” em um gel rígido, o qual é usualmente endurecido por meio de processos de secagem e tratamentos térmicos (LEARY e WESTWOOD, 2011).

A síntese hidrotérmica é amplamente utilizada, envolvendo uma reação sob temperatura e/ou pressão controlada em um meio aquoso. Ela é geralmente realizada em autoclaves de aço (ZHANG *et al.*, 2010; MIN *et al.*, 2012)

A deposição em fase líquida é um método capaz de formar filmes finos e homogêneos do óxido/hidróxido metálico na superfície do substrato, o qual é imerso em uma solução aquosa contendo os reagentes. Em geral, a fonte de titânio é o $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, o qual sofre uma hidrólise, produzindo um íon complexo ($[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$) e HF. A adição de H_3BO_3 reage com o HF, deslocando o equilíbrio da primeira reação para a direita, no sentido de formar mais o íon complexo (DEKI e AOI, 1998; PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013).

Nas Tabelas 2 e 3, observa-se que o método mais utilizado para dopagem de TiO_2 com cério e neodímio é o método sol-gel. Esta metodologia proporciona fotocatalisadores esféricos e nanoparticulados, com boa área superficial, na faixa de $100\text{-}150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, e boa atividade fotocatalítica sob luz UV, com degradação de até 90 % entre 3 e 5 horas de reação com o composto orgânico em estudo (BOKARE *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2013; MATEJOVÁ *et al.*, 2014; RAPSOMANIKIS *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2015; VERMA, SAMDARSHI e SINGH, 2015; WANG *et al.*, 2015; MARTIN *et al.*, 2016).

Alguns estudos sintetizam o TiO_2 pelo método sol-gel e utilizam um segundo método para realizar a dopagem com terra rara, a fim de obter outras estruturas morfológicas, como nanofibras e nanotubos (XU

et al., 2009; HASSAN *et al.*, 2012; BELVER *et al.*, 2016). Esta mudança de morfologia se destaca pela alta área superficial, na faixa de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e principalmente pela diminuição da recombinação e^-/h^+ .

O método hidrotermal é menos utilizado, porém proporciona morfologia tubular ou bastões, dependendo do tempo e temperatura de síntese. Este método tem se destacado pelos bons resultados obtidos: alta área superficial, sucesso na dopagem com terra rara e boa degradação de compostos orgânicos (MEKSI *et al.*, 2015; PEI *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2016; THOMAS, RADHIKA e YOON, 2016). Porém, ainda não há consenso se a alta área superficial obtida proporciona uma maior capacidade de adsorção e, conseqüentemente, uma maior atividade fotocatalítica. Assim, esta técnica foi a escolhida para este trabalho, já que traz a vantagem de poder controlar a morfologia do material, aumentando a área superficial e a condutividade, e conseqüentemente diminuindo a recombinação dos pares fotogerados.

Para a caracterização dos fotocatalisadores, várias técnicas são utilizadas, entre as principais estão: a difração de raios X usada para obter informações de composição e cristalinidade; as microscopias eletrônicas, tanto de transmissão quanto de varredura, fornecem imagens para determinar morfologia e, também, tamanho de partícula; a análise termogravimétrica desempenha um papel significativo na caracterização, sendo possível, além das medidas clássicas de temperaturas de eliminação, verificar a reatividade da superfície com a atmosfera escolhida; a espectroscopia de refletância difusa UV-Vis permite descobrir a energia de band-gap do material; e a análise de fisissorção de nitrogênio, cuja técnica permite o cálculo da área superficial BET e do volume de poros através da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio.

3.3 AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO NA FOTOCATÁLISE

Para propor os mecanismos de degradação dos compostos orgânicos, muitos trabalhos da literatura realizam testes fotocatalíticos a fim de determinar as espécies reativas de oxigênio envolvidas na oxidação do composto. Uma breve descrição destes trabalhos é fornecida em Tabela 4.

A principal metodologia utilizada na determinação das espécies reativas de oxigênio é o uso de sequestrantes de radicais. O uso destes

sequestrantes inibe ou retarda a degradação do composto poluente, pois possuem afinidade com os radicais e assim o retiram do meio.

Conforme os estudos citados na Tabela 4, existem sequestrantes para cada espécie de radical. A L-histidina e o nitreto de sódio são utilizados para sequestrar o oxigênio singlete $^1\text{O}_2$; o terc-butanol, o dimetilsulfóxido, a tioureia, o ácido tereftálico, 2,6-di-terc-butil metil fenol podem ser usados para sequestrar o radical hidroxila $^{\bullet}\text{OH}$; o superóxido dismutase é sequestrante de radicais superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$; a vitamina C é utilizada como um sequestrante global, para todas as espécies reativas de oxigênio; e o iodeto de potássio tem afinidade com as lacunas fotogeradas.

Tabela 4 - Estudos realizados sobre a determinação de espécies reativas de oxigênio na fotocatalise.

Fotocatalisador/ Produtor de radicais	Composto poluente	Método de determinação de ROS	Resultados	Referência
Nanopartículas de TiO ₂ sintetizadas	1,5-difenilcarboidrazida	Uso de sequestrantes de radicais	Sob irradiação ultrassônica, a degradação é liderada pelos radicais $\cdot\text{OH}$, porém sob luz solar, o composto é degradado pelas lacunas fotogeradas.	Guo <i>et al.</i> , 2011
TiO ₂ P25 Degussa	1,5-difenilcarboidrazida	Uso de sequestrantes de radicais	O radical $\cdot\text{OH}$ é mais oxidante, mas os radicais $\cdot\text{O}_2$ e lacunas fotogeradas também agem na degradação do composto.	Wang <i>et al.</i> , 2011
Nanotubos de TiO ₂ sintetizados	Laranja de metila e 4-clorofenol	Uso de sequestrantes de radicais	$\cdot\text{OH}$ é o radical mais importante na reação de degradação, porém há uma pequena ação dos radicais $\cdot\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ e lacunas fotogeradas.	Liao <i>et al.</i> , 2013
Nanopartículas de TiO ₂ sintetizadas	-	Espectrometria colorimétrica assistida por sondas	Método validado que determina e quantifica as ERO fotogeradas por TiO ₂ em suspensão.	Kim <i>et al.</i> , 2013
H ₂ O ₂ e Rosa bengala	Matéria natural orgânica, fosfatos e fármacos	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	$\cdot\text{OH}$ possui maior poder oxidante, porém é mais propenso a perda de eficiência em complexos aquosos. $\cdot\text{O}_2$ é mais seletivo e menos afetado na	Brame <i>et al.</i> , 2014

presença de matéria orgânica.	
TiO ₂ P25 Aeroxide	<p>Uso de sequestrantes de radicais</p> <p>-</p> <p>Degradação realizada pelas lacunas fotogeradas.</p> <p>Turolla <i>et al.</i>, 2015</p>
TiO ₂ dopado com carbono	<p>Uso de sequestrantes de radicais</p> <p>Ciinoxinas, gosto da água e compostos de odor</p> <p>O principal radical é o O₂^{•-}, com menor ação dos radicais [•]OH e ¹O₂</p> <p>Fotiou <i>et al.</i>, 2016</p>
TiO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ , SiO ₂ , CuO	<p>Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)</p> <p>TiO₂ produz mais ¹O₂; ZnO e Fe₂O₃ produzem mais O₂^{•-}; CeO₂ produz somente O₂^{•-}; SiO₂ produz somente ¹O₂; CuO não produz ERO.</p> <p>Li <i>et al.</i>, 2016</p>

Fonte: próprio autor.

3.4 INFLUÊNCIA DA ETAPA DE ADSORÇÃO NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Sabe-se que a adsorção é uma etapa no processo de fotocatalise, a qual é determinada pelas propriedades do adsorvente (fotocatalisador) e do adsorbato/soluto (composto a ser degradado). Além das características do adsorvente e do adsorbato, fatores externos afetam o processo de adsorção tais como o pH, temperatura e agitação.

Dagan e Tomkiewicz (1993) mostraram que a adsorção do ácido salicílico ocasiona uma mudança de cor da superfície do TiO_2 para amarelo brilhante e sob iluminação o amarelo muda gradualmente para marrom escuro, indicando que a degradação do contaminante ocorre na superfície do fotocatalisador e que a taxa de degradação é uma função da concentração de contaminante adsorvido.

Hsieh *et al.* (2009) sintetizaram nanotubos de TiO_2 dopados com Co e avaliaram sua atividade fotocatalítica na degradação do corante violeta BV10. Os autores observaram que a constante de taxa de adsorção tem uma ordem superior à constante de velocidade fotocatalítica, refletindo que a fotocatalise do corante básico é a etapa determinante de velocidade durante o processo de adsorção/fotocatalise. Adicionalmente verificaram que as capacidades de adsorção e fotocatalise sob luz visível são funções crescentes com a área superficial do fotocatalisador, mostrando que a fotodegradação do corante ocorre na superfície do material.

A relação entre a adsorção e a fotodegradação do composto farmacêutico gluconato de clorexidina por TiO_2 foi estudada por Sarkar, Bhattacharjee e Curcio (2015). Os autores realizaram testes extras de adsorção durante 60 min para poder definir a quantidade que foi adsorvida da quantidade que foi realmente degradada nos testes fotocatalíticos. Verificou-se que a adsorção ocorre mais rapidamente que a reação fotocatalítica, indicando que esta última é a etapa controladora do processo. Fatores como concentração de catalisador e concentração inicial do poluente, pH e temperatura de reação foram avaliados na etapa de adsorção. Os resultados obtidos mostraram que quanto maior a quantidade adsorvida, maior a atividade fotocatalítica.

Dávila-Jiménez *et al.* (2016) realizaram testes de adsorção do herbicida isoproturão em nanopartículas de TiO_2 dopadas com carbono durante 10 horas. Os testes fotocatalíticos confirmaram que quanto maior a área superficial do fotocatalisador, maior a taxa de adsorção e, consequentemente, maior a atividade fotocatalítica do material.

Alguns autores têm se dedicado a estabelecer correlações entre a capacidade de adsorção com a atividade fotocatalítica. Entre os trabalhos realizados com TiO_2 dopado com Ce ou Nd encontram-se os seguintes:

Xie, Yuan e Li (2005a) sintetizaram nanopartículas de Nd^{3+} - TiO_2 e avaliaram sua capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica na fotodegradação do corante vermelho brilhante X-3B sob luz visível. Os autores concluíram que a presença do Nd aumentou a afinidade entre o corante e a superfície do fotocatalisador, o que fez aumentar a capacidade de adsorção. Essa maior capacidade de adsorção proporcionou o aumento da degradação do corante, ou seja, aumentou a atividade fotocatalítica do TiO_2 sob luz visível.

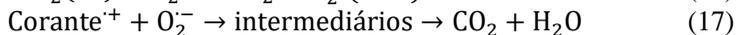
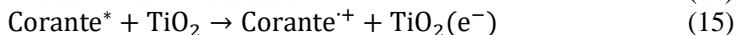
Magesh *et al.* (2009) trabalharam com nanopartículas de CeO_2 - TiO_2 na degradação do corante azul de metileno sob luz UV e visível, onde verificaram que a atividade fotocatalítica não é proporcional e quantidade de corante adsorvido, pois o catalisador que adsorveu mais não teve a maior atividade fotocatalítica. Isto pode estar associado a presença do cério, que é um metal que possui alta reatividade, porém modifica a estrutura do TiO_2 . Testes extras e análises realizadas confirmam que a reação ocorre na superfície do fotocatalisador.

Devi e Kumar (2012) exploraram a dependência crítica da adsorção de vários corantes na taxa de degradação usando TiO_2 dopado com La, Ce ou Gd sob luz UV e luz solar. Concluíram que a pré-adsorção de poluentes na superfície do fotocatalisador é vital para alcançar uma maior eficiência na fotocatalise heterogênea mediada por titânio.

3.5 FOTOCATÁLISE SENSIBILIZADA POR CORANTE

Sabe-se que quando um fotocatalisador é ativado por fótons com energia maior ou igual a sua energia de band gap seu elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução, criando os pares e^-/h^+ fotogerados, os quais produzem os radicais oxidantes causadores da oxidação/redução dos compostos poluentes presentes no meio. Porém, quando não há fótons com energia suficiente para a ativação do fotocatalisador, outros mecanismos de degradação podem ser criados. A fotocatalise sensibilizada é um mecanismo bastante comum quando o fotocatalisador é iluminado por luz visível, cujos fótons possuem baixa energia. Este mecanismo se baseia na ativação de uma molécula adsorvida na superfície do semiconductor capaz de absorver fótons de

menor energia, o qual transferirá seu elétron excitado para a banda de condução do fotocatalisador, o qual se tornará capaz de produzir o radical oxidante oxigênio singleto (ROCHKIND, PASTERNAK e PAZ, 2015). Os corantes são moléculas capazes de absorver intensamente radiação em região do visível, mesmo em pequenas concentrações (PAZ, 2012), e são largamente utilizados como composto modelo para avaliação de atividade fotocatalítica de diversos fotocatalisadores sob luz UV e visível. As Equações 14 a 17 representam a ativação do fotocatalisador através do corante adsorvido na sua superfície, a geração das espécies reativas de oxigênio e a degradação do composto adsorvido.



Observa-se que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura (Tabelas 2 e 3) estudam o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 pela dopagem com cério ou neodímio utilizando corantes como compostos orgânicos a serem degradados. Muitos não apresentam a capacidade de adsorção do fotocatalisador estudado, o que poderia esclarecer se a redução do corante no meio é por adsorção ou mineralização. A capacidade de adsorção também pode indicar se o fotocatalisador estará em contato com a luz incidente, já que uma grande quantidade de corante na superfície do fotocatalisador poderá bloquear a sua absorção de luz.

Xie e Yuan (2003) e Xie, Yuan e Li (2005a e 2005b) estudaram a dopagem de TiO_2 com Ce e Nd e avaliaram a adsorção e a atividade fotocatalítica sob luz visível através da fotodegradação do corante reativo vermelho brilhante. Os autores concluíram que a dopagem com as TR melhora consideravelmente a capacidade de adsorção e a atividade fotocatalítica devido ao pequeno tamanho de partícula e ao efeito das cargas positivas provenientes dos íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e Nd^{3+} presentes na superfície dos fotocatalisadores. Além de proporem mecanismos de fotodegradação de corantes envolvendo fotólise, fotocatalise, fotocatalise fotossensibilizada e fotocatalise entre as bandas de TiO_2 e TR.

Rapsomanikis et al. (2014) avaliaram a modificação da atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 dopados e não dopados com cério

através da fotodegradação do corante azul BB-41 sob luz UV e visível. A performance dos fotocatalisadores dopados com Ce sob luz UV foi menos eficiente do que o TiO_2 não dopado. Enquanto que sob luz visível, a dopagem com Ce aumentou a taxa de degradação do corante, sendo que parte deste aumento é proveniente da fotosensibilização do TiO_2 pela presença do corante na sua superfície.

Rochkind, Pasternak e Paz (2015) afirmam que os corantes são inadequados como compostos modelo para a avaliação da atividade fotocatalítica de novos fotocatalisadores, especialmente sob luz visível. A possibilidade da degradação do corante ocorrer por fotosensibilização, diminui a generalidade exigida de um modelo de contaminante usado para testar um novo fotocatalisador. Por isso, quando a degradação de um corante específico for o objetivo principal da pesquisa, há a alternativa de estudar a geração dos radicais oxidantes pelos fotocatalisadores, o que indicaria o mecanismo de degradação do corante.

3.6 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Os polímeros solúveis em água são usualmente derivados de álcool polivinílico e são produzidos em larga escala e usados em uma variedade de setores industriais e de produtos de consumo, como no fabrico de filmes, devido a sua alta flexibilidade, baixo custo e peso. Como consequência, uma grande quantidade de efluente líquido com resíduos é gerada durante a produção, utilização e eliminação. Por apresentarem uma matriz complexa, muitos desses polímeros não são totalmente biodegradáveis e as técnicas atuais utilizadas para a disposição desses compostos são ineficientes (CHEN *et al.*, 2001; AARTHI, SHAAMA e MADRAS, 2007). Portanto, uma remediação adequada é necessária e a fotocatalise surge como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo polímeros solúveis.

Wang *et al.* (2006) investigaram a degradação da poli(acrilamida) (PAM) presente na água residuária de inundação de campos petrolíferos usando TiO_2 em suspensão. O objetivo era reduzir a alta viscosidade do efluente para favorecer processos de tratamento convencionais posteriores. Os resultados experimentais mostraram que foi possível reduzir a viscosidade acima de 80% dentro de um tempo de irradiação de 90 minutos.

Vijayalakshmi e Madras (2006) estudaram a degradação fotocatalítica de poli(óxido de etileno) (PEO) e PAM utilizando

lâmpadas UV de 125 e 80 W. A degradação do PEO foi observada em ambos os casos, mas a PAM degradou apenas quando exposta à lâmpada de maior potência, indicando que um limiar mínimo de intensidade de luz é necessário para iniciar o processo de degradação.

Hsu, Lee e Lin (2011) estudaram a adsorção e degradação fotocatalítica do álcool polivinílico (PVA) em solução aquosa usando TiO_2 P25, variando o pH, a dosagem de fotocatalisador, a concentração inicial de PVA e a adição de ânions inorgânicos e oxigênio. Os autores conseguiram uma eficiência de remoção de 99% e uma mineralização de 75% de PVA em 270 min de radiação UV. Concluíram que a eficiência de remoção do polímero aumenta com a diminuição de pH e da concentração inicial de PVA e com o aumento da dosagem de TiO_2 . Além disso, a adição de oxigênio aumenta a degradação e a adição de ânions inorgânicos afeta negativamente a fotodegradação.

O uso de TiO_2 P25 e ZnO na degradação de PVA em solução aquosa também foi avaliada sob diferentes condições operacionais. Os resultados experimentais revelaram que a eficiência de remoção de PVA utilizando TiO_2 sob condições ácidas é maior que sob condições alcalinas. O contrário foi observado para o uso de ZnO. Além disso, a eficiência de remoção de PVA aumentou com o aumento da dosagem de ambos os fotocatalisadores, mas diminuiu com o aumento da concentração inicial de PVA. O tipo de radiação afetou ligeiramente a eficiência de remoção usando TiO_2 , porém afetou consideravelmente a remoção utilizando ZnO (LIN e HSU, 2013).

Santonja-Blasco, Ribes-Greus e Alamo (2013) compararam as cinéticas térmicas, biológicas e de fotodegradação do ácido polilático (PLA). Devido a elevada temperatura (220 °C), a degradação térmica foi a mais eficiente, seguida pela fotodegradação. A degradação biológica é a mais lenta dos três processos, alcançando somente 50% de degradação no mesmo intervalo de tempo das amostras fotodegradadas.

3.6.1 Polivinilpirrolidona

O polímero polivinilpirrolidona (PVP) é utilizado em diversos setores industriais, como por exemplo, na indústria de cosméticos como spray para cabelo, na indústria farmacêutica em cápsulas para comprimido, na medicina como extensor do plasma sanguíneo, na indústria de construção civil constituindo material impermeabilizante e até madeira compensada, além de estarem presentes na formulação de adesivos e membranas seletivas. A PVP é um material promissor para a

técnica de eletrospinning, onde um campo elétrico é usado para controlar a deposição das fibras do polímero em um substrato, e possui muitas propriedades desejáveis, incluindo a solubilidade em vários solventes, a compatibilidade fisiológica, inércia química e excelente capacidade de formação de película (ZHANG *et al.*, 2015). Após o uso, dependendo do seu domínio de aplicação, a PVP pode ser descartada para o meio ambiente constituindo uma fonte de poluição.

A polivinilpirrolidona é considerada um composto de matrizes complexas devido a quantidade de anéis aromáticos e massa molecular, a qual leva em consideração a viscosidade cinemática (ANTIC *et al.*, 2011).

Trimpin *et al.* (2001) estudaram a degradação biológica do PVP ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em um bio-reator de leito fixo e avaliaram a concentração do polímero por espectrometria de massa. Após 30 dias de reação não houve oxidação dos grupos terminais e nem alteração nas unidades monoméricas de PVP, indicando a baixa biodegradabilidade deste polímero.

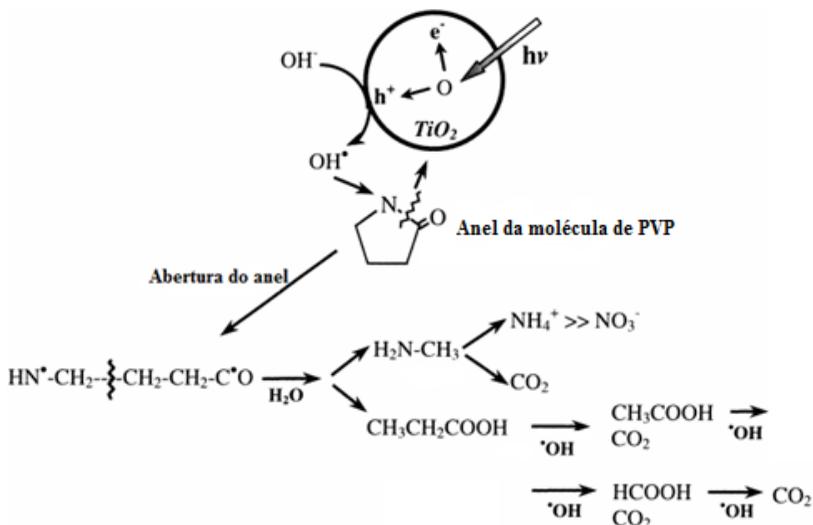
Roy *et al.* (2012) produziram filmes de PVP-CMC como material de embalagens de alimentos e avaliaram a sua biodegradabilidade. A degradação biológica dos filmes alcançou uma perda de massa de apenas 38 % em 8 semanas.

Não se encontram muitos trabalhos na literatura sobre a fotodegradação do PVP por TiO_2 . Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001) utilizaram o processo TiO_2/UV para degradar PVP. Uma solução de PVP ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com TiO_2 em suspensão foi irradiada com uma lâmpada de vapor de mercúrio (75 W). Os resultados mostraram uma redução significativa de massa molecular após 8 horas de reação. Os autores propuseram um mecanismo de degradação fotocatalítica do PVP (Figura 1): primeiramente ocorre a adsorção de PVP nas partículas de TiO_2 através da função N-C=O do grupo lateral (anel pirrolidínico), seguida da fotodegradação dos anéis laterais e formação de amina primária (metilamina) e ácido propanóico como produtos intermediários. Devido à adsorção da cadeia principal de PVP nos agregados de TiO_2 , os sítios ativos do fotocatalisador foram cobertos e não houve degradação dos intermediários, mesmo durante alguns dias de irradiação.

Porém, sabe-se que fatores como pH, concentração de fotocatalisador e PVP, intensidade de irradiação e presença de algum oxidante adicional podem interferir na cinética de degradação da PVP.

Pawar *et al.* (2014) abordaram o tratamento à base de ultrassom para a redução da viscosidade intrínseca de PVP, avaliando o uso de aditivos simples, como TiO_2 e NaCl , a introdução de ar em diferentes taxas de fluxo e a combinação com luz UV. O comportamento de degradação foi caracterizado em termos da mudança na viscosidade da solução aquosa de PVP, a qual diminui até um valor limite, que depende das condições operacionais e uso dos diferentes aditivos. O uso de TiO_2 e luz UV aumentou a degradação em 20% num tempo de 180 min, além de ter aumentado a velocidade inicial de degradação, chegando a uma degradação de 98,44 % em apenas 80 min.

Figura 1 - Mecanismo de degradação fotocatalítica do anel de pirrolidona da PVP.



Fonte: Horikoshi, Hidaka e Serpone (2001).

Suave, José e Moreira (2014 e 2017) avaliaram a influência da adição de H_2O_2 ou O_3 como oxidantes adicionais no sistema fotocatalítico TiO_2/UV para degradar PVP. O processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou um aumento na degradação de 33% do que o processo TiO_2/UV . Já o processo $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ resultou em uma mineralização de cerca de 90% em apenas 60 minutos de reação, concluindo que, apesar da necessidade de um gerador de ozônio, a ozonização fotocatalítica se apresenta como uma alternativa promissora para a degradação de

efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes, como a polivinilpirrolidona.

A partir dos trabalhos citados anteriormente, observa-se que a aplicação da fotocatalise utilizando o TiO_2 como semicondutor no tratamento de PVP é muito mais vantajoso frente aos processos biológicos convencionais: baixo custo, baixas temperaturas de operação e cinética de degradação muito mais rápida, na ordem de horas, enquanto a degradação biológica leva mais de 30 dias.

4. ASPECTO INOVADOR E ORIGINAL DESTA TESE

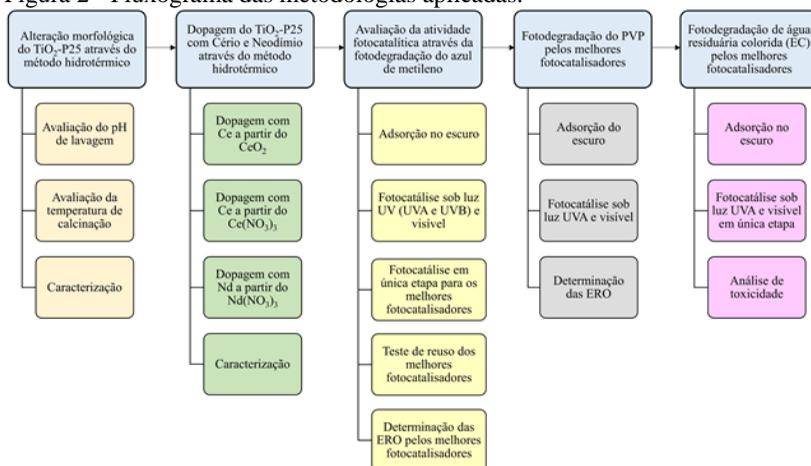
Como visto no item 3 deste trabalho, muitos grupos de pesquisa estudam metodologias de preparo e de dopagem com cério ou neodímio de fotocatalisadores de TiO_2 a fim de aumentar a sua atividade fotocatalítica, tanto sob luz UV quanto luz visível, e muitos alcançaram resultados satisfatórios. Porém, ainda há muitos resultados conflitantes sobre o real papel do dopante e da alteração morfológica no aumento da capacidade de adsorção e no aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 .

Neste sentido, esta tese vem trazer novas informações sobre a ação das terras raras na dopagem de TiO_2 : a TR modifica a energia de band gap? A TR realmente aumenta a capacidade de adsorção ou somente a alteração na morfologia ocasiona este fenômeno? Uma maior capacidade de adsorção aumenta a atividade fotocatalítica? O composto adsorvido é realmente degradado e em seguida liberado deixando o sítio para outra molécula do composto ser degradada? Uma maior área superficial aumenta a adsorção e a atividade fotocatalítica? Os mecanismos de degradação de compostos orgânicos de diferente natureza podem ser iguais na fase adsorvida e na fase líquida?

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada na realização desta tese contempla o objetivo de obter um composto de dióxido de titânio dopado com cério e neodímio, sendo todas as amostras caracterizadas e submetidas à avaliação da atividade fotocatalítica e determinação das espécies reativas de oxigênio, conforme apresentado no fluxograma da Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma das metodologias aplicadas.



Fonte: próprio autor.

5.1 MATERIAIS E REAGENTES

A solução aquosa de NaOH $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizada na preparação dos fotocatalisadores foi preparada a partir de NaOH (Lafan) grau de pureza PA e água destilada. O fotocatalisador usado foi o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fornecido pela empresa Evonik-Degussa (Alemanha).

Para a etapa de lavagem do material obtido usou-se solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ preparada a partir de HCl (Vetec) grau de pureza PA. Na etapa de dopagem do TiO_2 , foi utilizado óxido de cério (CeO_2), da empresa SS Nano com pureza de 99,9%, nitrato de cério (III) hexahidratado, da empresa Vetec com pureza de 99,5%, e nitrato de neodímio (III) hexahidratado, da empresa Neon com pureza de 99,5%.

Para o estudo da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores utilizou-se o corante azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), fornecido pela empresa Lafan e usado em solução de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o polímero solúvel

polivinilpirrolidona ((C₆H₉NO)_n), fornecido pela empresa Vetec, com massa molar média de 40000 g·mol⁻¹ e usado em solução de 0,3 g·L⁻¹ com carbono orgânico total (COT) na média de 205,3 ± 1,6 mg·L⁻¹ e o corante Tingecor Marinho, da marca Guarany, encontrado comercialmente e utilizado para preparar a água residuária colorida (EC), tendo absorvância com pico máximo em 554 nm.

Nos testes para determinação das ERO foram utilizados L-histidina (C₆H₉N₃O₂) da Vetec com grau de pureza PA 99,5%, nitreto de sódio (NaN₃) da Vetec com grau de pureza PA 99%, dimetilsulfóxido (DMSO - C₂H₆OS) da Vetec com grau de pureza PA 99,9% e carbonato de sódio (Na₂CO₃) da Nuclear com grau de pureza PA 99,9%.

A especificação das fontes de radiação UV e visível utilizadas nos testes fotocatalíticos são detalhadas na Tabela 5.

Tabela 5- Dados técnicos das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos.

Tipo de Lâmpada	Marca	Luz emitida	Potência (W)	Tensão (V)	Corrente (A)	Pico (nm)
Vapor de mercúrio	Osram	UVA e visível	80	115	0,8	365 e 550
Monocromática	Philips	UVB	9	60	0,17	318
LED	Brilia	Visível	2	220	0,021	620

Fonte: dados coletados no site das empresas Osram, Philips e Brilia.

5.2 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

5.2.1 Alteração morfológica do TiO₂-P25 através do método hidrotérmico

Os fotocatalisadores foram preparados pelo método hidrotérmico descrito por Zhou e He (2012) e Cai *et al.* (2013), a fim de obter material com morfologia entre nanotubos e nanobastões e, consequentemente aumentar a área superficial do fotocatalisador. O método hidrotérmico foi escolhido para esta tese devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e obtenção de nanoestruturas, permitindo um maior controle morfológico e dimensional conforme o tempo, temperatura e agente direcionador utilizado no processo (FENG e XU, 2001). O NaOH foi utilizado como agente direcionador devido ao seu pH básico que auxilia a formação de estruturas alongadas, como nanotubos e nanobastões (MORGAN *et al.*, 2008).

Foram utilizados 60 mL de solução aquosa de NaOH $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 3 g de TiO_2 P25 como material precursor. A mistura foi submetida a agitação magnética por 1 h para total homogeneização. Em seguida, a mistura foi transferida para autoclave de aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (Teflon) de 100 mL (Figura 3) fechada hermeticamente. A autoclave foi colocada em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Depois de retirada da estufa, as amostras foram lavadas com solução de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e água destilada para obter amostras em três valores de pH final diferentes: ácido, básico e neutro, por fim foram filtradas a vácuo com papel filtro para separar o material sólido. Os materiais foram filtrados a vácuo com papel filtro (marca Millipore de PVDF com porosidade de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$) e secos em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Por fim, cada amostra foi submetida a calcinação sob três temperaturas distintas, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 h, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 3 - Modelo autoclave utilizada no método hidrotérmico.



Legenda: (1) Cápsula interna de politetrafluoretileno; (2) Autoclave de aço inox; (3) Tampa de aço inox que permite fechar a autoclave hermeticamente.

Fonte: www.fornosinti.com.br/

5.2.2 Dopagem do TiO₂-P25 com cério e neodímio através do método hidrotérmico

A dopagem dos fotocatalisadores de TiO₂-P25 com cério e neodímio foi realizada seguindo o método descrito no item anterior, sendo que a adição dos dopantes foi realizada na primeira etapa, juntamente com a solução de NaOH 10 M e o TiO₂-P25. Foram preparadas amostras com 0,15; 0,5 e 1% em massa do metal de TR (Ce ou Nd).

A fim de facilitar a denominação das amostras, a nomenclatura mostrará a porcentagem de dopante, o metal de TR e seu precursor e a temperatura de calcinação, conforme Tabela 6:

Tabela 6 - Nomenclatura dos fotocatalisadores preparados neste trabalho.

Amostra	% TR (massa)	Precursor da TR	Temperatura de calcinação (°C)
TiO ₂ -P25	-	-	-
TiO ₂ -300	-	-	300
TiO ₂ -450	-	-	450
TiO ₂ -600	-	-	600
0,15Ce*-TiO ₂ -450	0,15	Óxido de cério	450
0,15Ce*-TiO ₂ -600	0,15	Óxido de cério	600
0,5Ce*-TiO ₂ -450	0,5	Óxido de cério	450
0,5Ce*-TiO ₂ -600	0,5	Óxido de cério	600
1Ce*-TiO ₂ -450	1	Óxido de cério	450
1Ce*-TiO ₂ -600	1	Óxido de cério	600
0,15Ce-TiO ₂ -450	0,15	Nitrato de cério	450
0,15Ce-TiO ₂ -600	0,15	Nitrato de cério	600
0,5Ce-TiO ₂ -450	0,5	Nitrato de cério	450
0,5Ce-TiO ₂ -600	0,5	Nitrato de cério	600
1Ce-TiO ₂ -450	1	Nitrato de cério	450
1Ce-TiO ₂ -600	1	Nitrato de cério	600
0,15Nd-TiO ₂ -450	0,15	Nitrato de neodímio	450
0,5Nd-TiO ₂ -450	0,5	Nitrato de neodímio	450
1Nd-TiO ₂ -450	1	Nitrato de neodímio	450

O TiO₂-P25 é o precursor de TiO₂ sem tratamento prévio (material comercial) e os fotocatalisadores TiO₂-450 ou TiO₂-600 são fotocatalisadores preparados a partir do TiO₂-P25 pelo método

hidrotérmico e calcinados a 450 °C e 600 °C. Para diferenciar as amostras dopadas com Ce a partir do CeO₂ das dopadas a partir do Ce(NO₃)₃ se usará um asterisco (*) naquelas preparadas com CeO₂.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

5.3.1 Análises térmicas (TGA/DTA)

Para analisar a perda ou ganho de massa da amostra com o aumento da temperatura, os fotocatalisadores foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TGA). Simultaneamente, as amostras foram submetidas a análise térmica diferencial (DTA) que consiste na medida da diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente inerte) em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos do porta-amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno. Essa análise térmica permite avaliar os fenômenos relacionados com a absorção ou liberação de energia na amostra tais como mudança de fase cristalina, evaporação, entre outros.

A TGA e a DTA foram conduzidas simultaneamente utilizando um analisador termogravimétrico DTG-60, da Shimadzu. De modo geral, as análises térmicas foram realizadas por aquecimento das amostras em uma atmosfera de N₂ (50 mL·min⁻¹), numa faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

5.3.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi empregada para quantificação das fases cristalinas e determinação do tamanho dos cristallitos após calcinação e dopagem com as terras raras. O objetivo é avaliar o efeito sobre as fases anatase e rutilo presentes no semicondutor e as consequências da dopagem sobre as dimensões das partículas formadas. As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X, marca Philips X'Pert, à temperatura ambiente, utilizando radiação Cu Ka 40 kV e a 30 mA (geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). O tamanho dos cristallitos foi determinado por meio da equação de Scherrer e das intensidades do principal pico de anatase. As amostras não necessitaram de nenhuma preparação prévia para análise.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (18)$$

onde, D é o diâmetro médio das partículas (\AA), K é a constante dependente da forma das partículas (aqui definidas com valor 1 para tubos), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética ($1,54056 \text{ \AA}$), β é a largura na metade da altura do pico de maior intensidade, θ é o ângulo de difração.

5.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia dos fotocatalisadores e o tamanho das partículas também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão usando um microscópio modelo JEM-2100 TEM, marca JEOL. Para realização da análise, as amostras foram dispersas em solução de etanol em banho ultrassônico para serem adicionadas em suportes de cobre recobertos com carbono. Esta análise gera imagens da microestrutura, sendo possível analisar os efeitos na estrutura dos materiais após dopagem. Este equipamento emite um feixe de elétrons em direção a amostra, interagindo com a mesma enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem.

5.3.4 Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (ERD)

As possíveis alterações no band gap do dióxido de titânio após a dopagem com cério ou neodímio foram avaliadas pela técnica de UV-visível. Estas análises foram realizadas num espectrofotômetro de refletância difusa UV-Vis, marca Perkins Elmer UV/Vis/NIR Lambda 750, empregando os comprimentos de onda num intervalo espectral de 200 a 800 nm. Para a análise, foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com amostras de cada fotocatalisador. Os valores de band gap foram obtidos utilizando a equação de Kubelka-Munk (OHTANI, 2010) através dos dados obtidos pela análise.

Outro equipamento utilizado para detectar as características ópticas dos materiais por refletância difusa UV-Vis foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 com um anexo ISR-2200 Integrating Sphere, da empresa Wako Pure Chemical Industries Ltda, usando BaSO_4 como linha de base. Nessas medidas, as amostras foram tratadas como pó.

Valores de absorvância, transmitância e refletância difusa foram obtidos nestes equipamentos.

5.3.5 Medida da área superficial (BET)

Todos os fotocatalisadores foram submetidos a análise de área superficial e volume de poros através da determinação da isoterma BET de adsorção de nitrogênio a 77 K. Esta metodologia aplica a equação de Brunauer-Emmet-Teller, a qual foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Esta análise foi realizada em um equipamento modelo Autosorb 1, da Quantachrome Instruments. Antes da análise, as amostras foram aquecidas a 100 °C durante 12 horas para remover quaisquer moléculas adsorvidas na amostra.

5.3.6 Medida de potencial zeta

O potencial zeta dos fotocatalisadores preparados e do TiO₂-P25 foram medidos utilizando o analisador Stabino® Particle Charge Mapping, marca Particle Metrix. O potencial zeta é uma medida da repulsão ou atração eletrostática ou das cargas entre as partículas, sendo possível verificar a estabilidade do material em dispersão. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação. Outro dado importante obtido nesta análise é o ponto isoelétrico (PIE) que é o valor de pH onde o fotocatalisador apresenta carga elétrica líquida igual a zero, ou seja, quando há equilíbrio entre as cargas negativas e positivas. Esta característica relaciona-se fortemente com a estabilidade.

5.3.7 Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os modos de vibração das ligações dos compostos de interesse foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro Carry 660 Series FTIR, da Agilent Technologies. Para a análise, foram preparadas pastilhas em formato de disco pela mistura da amostra com brometo de potássio (KBr), sendo posteriormente prensadas. Para cada amostra, foram realizadas uma média de 20 varreduras na faixa de 4000-400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

5.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Para análise de superfície e análise de estado de valência de cério, os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram tomados utilizando um sistema VG ESCA 3000 e utilizando radiação Al K α com resolução de energia global de aproximadamente 0,8 eV. A escala de energia foi calibrada usando o nível de Fermi e pico C1s a 284,5 eV. Os espectros foram normalizados para intensidade máxima após uma subtração de fundo constante.

5.3.9 Fluorescência de raios X (FRX)

Para a análise química quantitativa e qualitativa por fluorescência de raios X (FRX) foi utilizado o equipamento FRX PANalytical Axios^{mAX}. Cada amostra foi fundida em um chip de vidro, os quais foram analisados em curva analítica que realiza a varredura na tabela periódica e com isso identifica todos os possíveis elementos contidos na amostra.

5.3.10 Análise de fotoluminescência

A emissão de fluorescência no estado sólido foi realizada em um espectrofluorômetro Shimadzu RF-5301PC com um suporte para estado sólido. As medidas foram realizadas utilizando fendas de excitação/emissão de 5,0 nm/5,0 nm em uma faixa espectral de 300-700 nm. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

5.3.11 Análise do efeito de lavagem durante a síntese: pH

O pH final da superfície fotocatalisador pode influenciar na estabilidade do material, além de modificar a carga líquida superficial, que é de fundamental importância para a adsorção dos compostos dissolvidos na água. Assim, durante a preparação dos fotocatalisadores, foi avaliado o efeito do pH da lavagem após o tratamento hidrotérmico. Três fotocatalisadores de TiO₂ puros foram preparados pelo método hidrotérmico, com pH diferentes: ácido, básico e neutro, e foram avaliados por termogravimetria para análise de estabilidade.

5.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Inicialmente, a solução de azul de metileno (AM) ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador foram mantidos sob agitação constante até que a adsorção do corante na superfície do material chegasse ao equilíbrio, totalizando um tempo de 70 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para o reator fotocatalítico (Figura 4), equipado com uma das lâmpadas referenciadas na Tabela 5, com temperatura controlada em $20 \text{ }^\circ\text{C}$ através de banho termostatzado (QUIMIS, modelo M25082), agitação magnética de 600 rpm e injeção de oxigênio de $0,168 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Alíquotas foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados. As alíquotas foram filtradas em membrana de PVDF (Durapore) com diâmetro de poro de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$, com correção da adsorção do corante no papel filtro, e posteriormente realizada a leitura de absorbância em espectrofotômetro de UV-Vis (HACH, modelo DR5000), no comprimento de onda de 664 nm, a fim de determinar a concentração do corante. As reações fotocatalíticas foram acompanhadas em um tempo máximo de 90 min.

As porcentagens de remoção de cor do AM foram calculadas de acordo com a Equação 19:

$$\text{Remoção de cor}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (19)$$

onde C_0 e C_t correspondem a concentração de AM em solução inicial e após irradiação em vários intervalos de tempo, respectivamente.

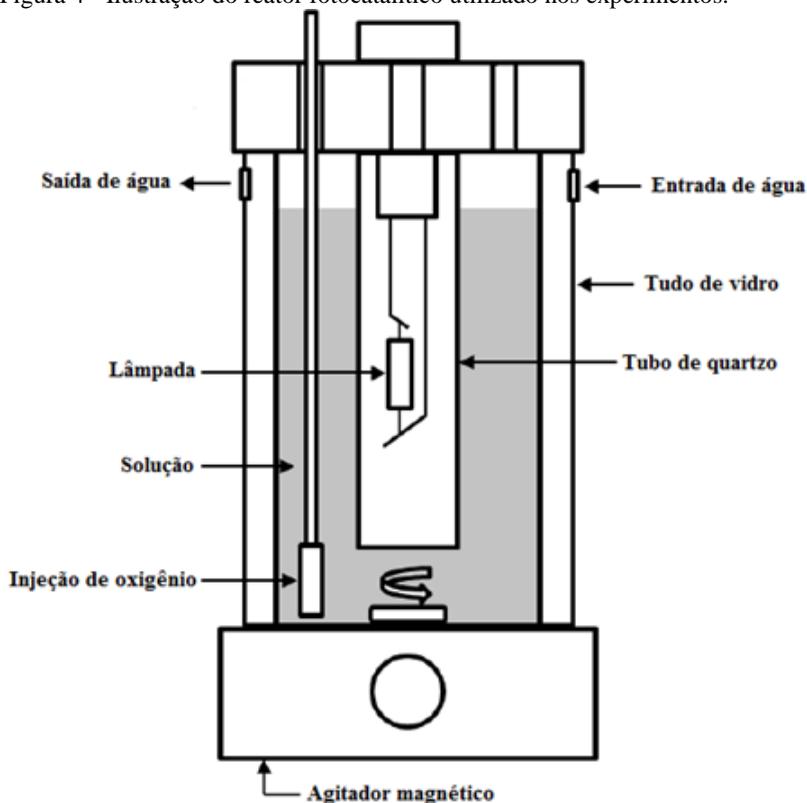
A constante cinética de descolorização do AM (k_{1-AM}) foi obtida de acordo com a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, a qual é expressa pela Equação 20:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{1-AM} \times t \quad (20)$$

onde k_{1-AM} é a constante cinética de descolorização do AM (h^{-1}).

Plotando $\ln(C_0/C_t)$ versus tempo, a inclinação da reta fornece a constante cinética de pseudo-primeira ordem de descolorização do AM (k_{1-AM}).

Figura 4 - Ilustração do reator fotocatalítico utilizado nos experimentos.



Fonte: Adaptado de Suave, 2013.

O composto azul de metileno tem sido sugerido por diversos autores como um dos mais adequados para comparação de atividade fotocatalítica de diferentes semicondutores, e está previsto na norma ISO 10678:2010. A concentração de fotocatalisador utilizada foi escolhida com base em trabalhos da literatura que afirmam que a concentração ideal de fotocatalisador parece estar no intervalo compreendido entre $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (BOROSKI *et al.*, 2009; OYAMA *et al.*, 2004). Para evitar o excesso de fotocatalisador e garantir a absorção eficiente de fótons, a concentração escolhida foi de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (HERRMANN, 2010; BELVER *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2012).

Nesta etapa, os fotocatalisadores com melhor desempenho, ou seja, com maior atividade fotocatalítica na degradação do azul de

metileno foram selecionados para as etapas seguintes deste trabalho. Um estudo mais aprofundado foi realizado a partir deles.

5.4.1 Testes fotocatalíticos em única etapa: adsorção e fotocatalise ocorrendo simultaneamente

Este teste fotocatalítico em única etapa segue as mesmas condições operacionais descritas no item anterior: solução de AM $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador, agitação magnética de 600 rpm e injeção de oxigênio de $0,168 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Alíquotas foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados, as quais eram filtradas em membrana de PVDF (Durapore) com diâmetro de poro de $0,22 \mu\text{m}$. As membranas foram corrigidas devido a adsorção do corante no papel filtro, e posteriormente realizada a leitura de absorbância em espectrofotômetro de UV-Vis (HACH, modelo DR5000), no comprimento de onda de 664 nm, para determinação da concentração do corante em solução. A única diferença é que não houve uma etapa de adsorção no escuro antes de iniciar a fotocatalise. O teste foi iniciado com a ação da fonte luminosa para ativação do fotocatalisador e as etapas de adsorção e fotocatalise ocorrem simultaneamente.

A fotodegradação do azul de metileno pelos fotocatalisadores com melhor desempenho foi acompanhada durante 90 min de reação.

Este tipo de teste simula uma possível aplicação de fotocatalisadores no tratamento de efluentes industriais, uma vez que o material é adicionado ao efluente líquido a ser tratado e ativado pela luz para realizar a degradação, ocorrendo adsorção e fotodegradação ao mesmo tempo, mostrando a atividade fotocatalítica real do fotocatalisador.

5.4.2 Testes de reuso dos fotocatalisadores com maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do azul de metileno

Em muitos casos os fotocatalisadores não mantêm sua atividade nos mesmos níveis por muito tempo. Essa desativação dos sítios ativos ocorre porque com o tempo e seu uso, o fotocatalisador pode sofrer uma mudança gradual na estrutura cristalina, ou também pode ocorrer o depósito de material estranho nos sítios ativos do fotocatalisador. Desta maneira, foram feitos ensaios de reuso, a fim de comprovar a viabilidade da reutilização dos fotocatalisador com melhor desempenho.

O teste de reuso foi realizado com a degradação fotocatalítica do azul de metileno sob luz visível repetida por três ciclos seguidos sob as mesmas condições operacionais (concentração de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AM e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador), seguindo o procedimento descrito no item 5.4.1, onde adsorção e fotocatalise ocorrem simultaneamente. Ao final de cada ciclo (90 min), uma solução concentrada de AM foi adicionada no reator para se obter o mesmo volume e a mesma concentração de corante inicial.

5.4.3 Determinação das espécies reativas de oxigênio (ERO) pelos fotocatalisadores com maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do azul de metileno

Para determinar as espécies reativas de oxigênio que atuam na fotodegradação do AM pelos fotocatalisadores com melhor desempenho, utilizou-se reagentes sequestrantes de radicais. Os testes fotocatalíticos foram realizados conforme procedimento descrito no item 5.4, no qual a solução de AM ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador foram mantidos sob agitação constante até que a adsorção do corante na superfície no material chegasse ao equilíbrio, totalizando um tempo de 70 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para o reator fotocatalítico com agitação magnética de 600 rpm e injeção de oxigênio de $0,168 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, onde adicionou-se o sequestrante do radical a ser avaliado e iniciou-se a fotocatalise com ação da fonte luminosa (UV e visível). Alíquotas foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas e realizada a leitura de absorbância, a fim de determinar a concentração do corante.

Duas espécies reativas de oxigênio foram avaliadas nestes testes, o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Como sequestrante de $^1\text{O}_2$ utilizou-se a L-histidina e como sequestrante de $\cdot\text{OH}$ usou-se o dimetilsulfóxido (DMSO), ambos na concentração de 5 mM.

5.5 FOTODEGRADAÇÃO DO POLÍMERO POLIVINILPIRROLIDONA (PVP) PELOS FOTOCATALISADORES COM MAIOR ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Testes de fotodegradação do polímero PVP também foram realizados sob as mesmas condições operacionais. Solução de PVP $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador foram mantidos sob agitação

constante até que a adsorção do corante na superfície do material chegasse ao equilíbrio, totalizando um tempo de 70 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para o reator fotocatalítico (Figura 4), equipado com a lâmpada (UVA ou visível), com temperatura controlada em 20 °C através de banho termostático (QUIMIS, modelo M25082), agitação magnética de 600 rpm e injeção de oxigênio de 0,168 L·min⁻¹. Alíquotas foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados, as quais foram filtradas em membrana de PVDF (Durapore) com diâmetro de poro de 0,22 µm e submetidas a um analisador de carbono orgânico total (COT) (marca Shimadzu, modelo TOC-V_{CPH}).

Os fotocatalisadores avaliados nesta etapa foram aqueles com melhor desempenho na fotodegradação do AM. As reações fotocatalíticas foram acompanhadas em um tempo máximo de 240 min.

As porcentagens de remoção de COT foram calculadas de acordo com a Equação 21:

$$\text{Remoção de COT(\%)} = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \times 100 \quad (21)$$

onde COT_0 e COT_t correspondem ao COT inicial e COT após irradiação em vários intervalos de tempo, respectivamente. A constante cinética de mineralização do PVP ($k_{1\text{-PVP}}$) foi obtida de acordo com a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, a qual pode ser expressa pela Equação 22:

$$\ln\left(\frac{\text{COT}_0}{\text{COT}_t}\right) = k_{1\text{-PVP}} \times t \quad (22)$$

onde $k_{1\text{-PVP}}$ é a constante cinética de pseudo-primeira ordem de mineralização do PVP (h⁻¹).

O gráfico $\ln(\text{COT}_0/\text{COT}_t)$ versus tempo, através da inclinação da reta fornece a constante cinética de pseudo-primeira ordem de mineralização do PVP ($k_{1\text{-PVP}}$).

5.5.1 Determinação das espécies reativas de oxigênio (ERO) pelos fotocatalisadores com maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do PVP

Para determinar as espécies reativas de oxigênio que atuam na fotodegradação do PVP pelos fotocatalisadores com melhor desempenho, utilizou-se reagentes sequestrantes de radicais. Os testes

fotocatalíticos foram realizados conforme procedimento descrito no item 5.5, a solução de PVP ($0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador foram mantidos sob agitação constante até que a adsorção do polímero na superfície no material chegasse ao equilíbrio, totalizando um tempo de 70 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para o reator fotocatalítico com agitação magnética de 600 rpm e injeção de oxigênio de $0,168 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, onde adicionou-se o sequestrante do radical a ser avaliado e iniciou-se a fotocatalise com ação de luz UV. Alíquotas foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas e submetidas a leitura de COT.

Duas espécies reativas de oxigênio foram avaliadas nestes testes, o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Como sequestrante de $^1\text{O}_2$ utilizou-se o nitreto de sódio e como sequestrante de $\cdot\text{OH}$ usou-se o carbonato de sódio, ambos na concentração de 5 mM. Os sequestrantes utilizados nas reações com AM não foram usados nestes experimentos por serem moléculas orgânicas e interferirem na determinação da COT durante a degradação do PVP.

5.6 FOTODEGRADAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA COLORIDA (EC) PELOS FOTOCATALISADORES COM MAIOR ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA: REAÇÕES EM ÚNICA ETAPA

A água residuária colorida (EC) foi preparada em laboratório ao reproduzir o tingimento de um tecido utilizando o corante Tingecor Marinho, da marca Guarany. Dois litros de água foram aquecidos até iniciar a fervura, o corante foi adicionado e mantido sob agitação para total homogeneização da solução. Mais dois litros de água foram adicionados. Um pedaço de tecido foi imerso na água colorida, permanecendo por 2 horas. Em seguida, o tecido foi retirado, deixando o máximo de coloração na solução. A solução resultante, com pico máximo de absorvância em 554 nm, foi utilizada como água residuária colorida na avaliação da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores.

Os testes fotocatalíticos foram realizados sob as mesmas condições operacionais que os experimentos em única etapa. Solução de EC (absorvância máxima em 554 nm) e $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador, agitação magnética de 600 rpm, injeção de oxigênio de $0,168 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e sob irradiação luminosa, UV e visível. Alíquotas foram recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados, as quais eram filtradas em membrana de PVDF (Durapore) com diâmetro de poro de $0,22 \mu\text{m}$, com correção da adsorção do corante no papel filtro, e posteriormente

realizada a leitura de absorbância em espectrofotômetro de UV-Vis (HACH, modelo DR5000), no comprimento de onda de 554 nm, para determinação da concentração do corante em solução. Sem a etapa de adsorção no escuro, as etapas de adsorção e fotocatalise ocorrem simultaneamente. A fotodegradação do EC foi acompanhada durante 4 horas de reação.

As porcentagens de remoção de cor para o EC foram calculadas segundo Equação 23:

$$\text{Remoção de cor(\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (23)$$

onde A_0 e A_t são a absorbância inicial e após irradiação em vários intervalos de tempo, respectivamente. A constante de taxa de pseudo-primeira ordem de descoloração do EC (k_{CE}) (min^{-1}) foi determinada pela inclinação do gráfico de $\ln(A_0/A_t)$ versus tempo (Equação 24):

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = k_{EC} \times t \quad (24)$$

5.6.1 Análise de toxicidade do EC após fotodegradação

O teste de toxicidade aguda com bactérias bioluminescentes *Vibrio fischeri* (liofilizada) foi realizado de acordo com a metodologia proposta pela ISO 11348-3 (ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DE NORMALIZAÇÃO, 1998). Este teste foi utilizado para determinar a toxicidade com base na inibição da luminescência emitida pelas bactérias após um tempo de contato de 30 min para cada amostra. Os testes de toxicidade foram conduzidos sob temperatura controlada em um analisador Microtox® (Modelo 500) a $15 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ para exposições e $3 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ para o reagente bacteriano.

6. RESULTADOS

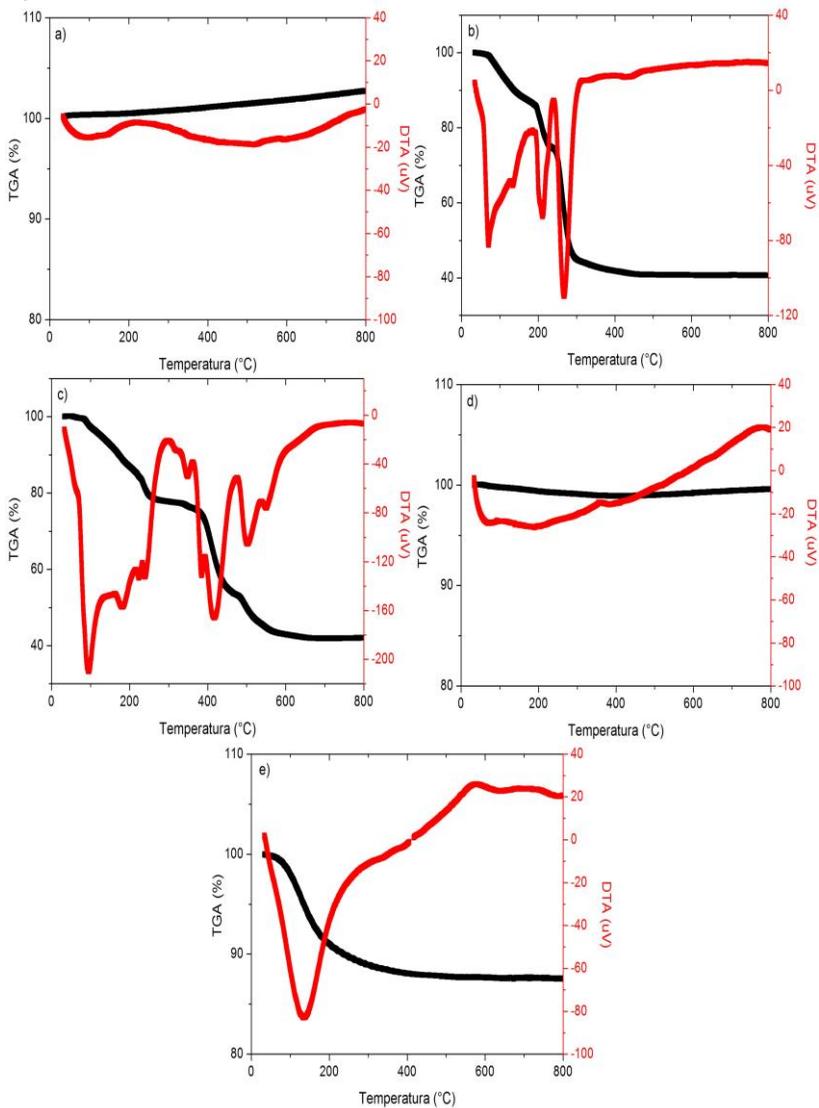
A dopagem do dióxido de titânio com terras raras e a mudança de morfologia através do método hidrotérmico, realizadas com intuito de modificar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , foram avaliadas através de análises físicas, químicas e cinéticas. Os resultados foram racionalizados e comparados com os trabalhos da literatura citados nos capítulos anteriores. As análises e resultados obtidos, seguindo o fluxograma da Figura 2, são apresentados e discutidos com o objetivo de avaliar se o método aplicado está coerente com o objetivo da tese.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

6.1.1 Análises térmicas dos fotocatalisadores

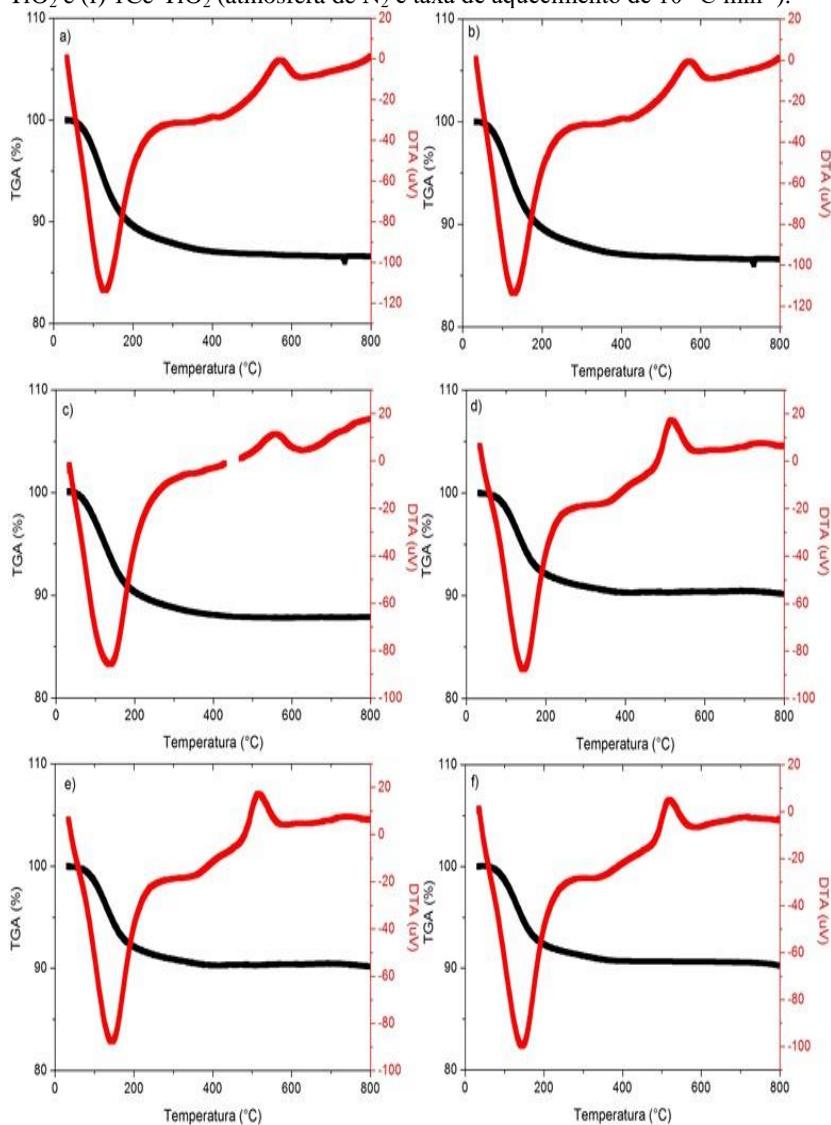
O comportamento térmico de uma amostra depende do método de preparação, da composição química e das fases existentes (NASIR *et al.*, 2014). Na presente tese, esta técnica de caracterização foi utilizada para determinar a temperatura na qual o nitrato de cério e de neodímio se decompõem, bem como a estabilidade das fases presentes no TiO_2 antes e após a dopagem. Para isto, as análises térmicas dos fotocatalisadores preparados foram realizadas com as amostras antes de serem calcinadas.

Figura 5 - Análises térmicas do (a) CeO_2 ; (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; (c) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$; (d) TiO_2 -P25 e do (e) TiO_2 preparado e não dopado (atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).



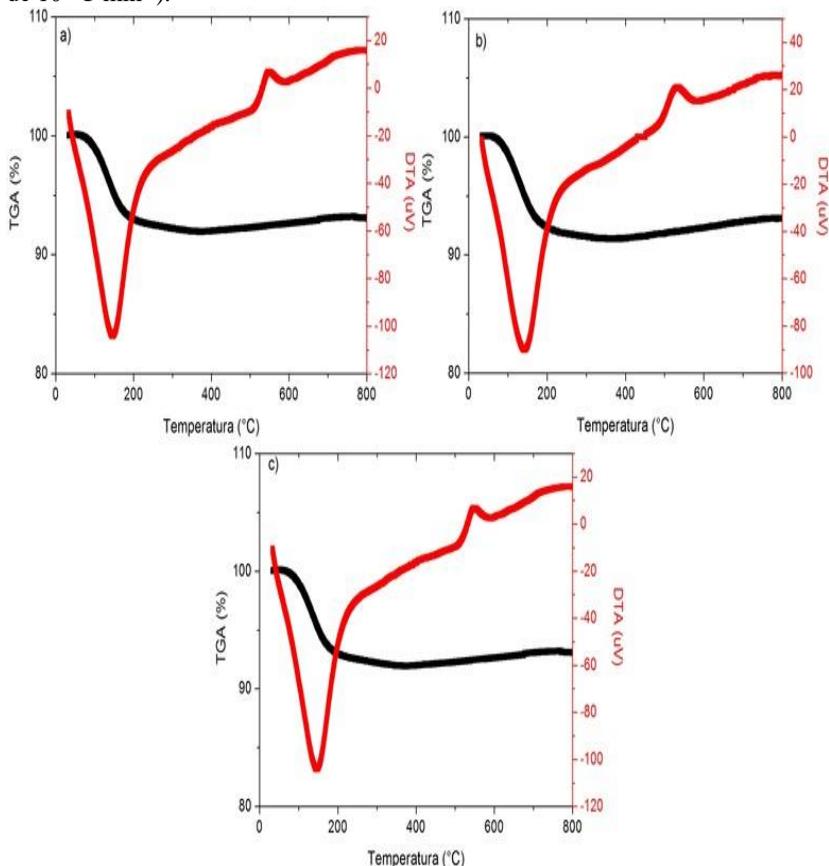
Fonte: próprio autor.

Figura 6 - Análises térmicas dos fotocatalisadores dopados com Ce: (a) 0,15Ce*-TiO₂; (b) 0,5Ce*-TiO₂; (c) 1Ce*-TiO₂; (d) 0,15Ce-TiO₂; (e) 0,5Ce-TiO₂ e (f) 1Ce-TiO₂ (atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹).



Fonte: próprio autor.

Figura 7 - Análises térmicas dos fotocatalisadores dopados com Nd: (a) 0,15Nd-TiO₂; (b) 0,5Nd-TiO₂ e (c) 1Nd-TiO₂ (atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹).



Fonte: próprio autor.

A Figura 5a mostra que CeO₂ não sofre alterações significativas quando aquecido a altas temperaturas. Na decomposição do Ce(NO₃)₃.6H₂O (Figura 5b) não é detectado a formação de nenhum intermediário, sendo que aos 80 °C inicia-se a perda de água e aos 450 °C todo óxido de nitrogênio foi decomposto e tem-se a formação completa de CeO₂. Já a Figura 5c mostra que a decomposição do Nd(NO₃)₃.6H₂O ocorre em diversas etapas. Inicialmente há uma perda de água e a partir de 300 °C há a formação dos compostos anidros Nd(NO₃)₃. Em seguida verifica-se a formação de compostos

intermediários na forma de oxi-nitratos NdONO_3 entre 450 e 500 °C. Finalizando com a formação completa do Nd_2O_3 em 700 °C (WENDLANDT, 1956; VRANTNY, KERN e GUGLIOTTA, 1961).

As análises térmicas do TiO_2 -P25 e do TiO_2 puro após método hidrotérmico, Figuras 5d e 5e, mostraram que os dois possuem comportamento térmico diferente quando aquecidos a altas temperaturas. O TiO_2 -P25 é um material calcinado conforme especificação do fabricante, portanto já não possui mais água em sua formulação e tem suas fases cristalinas, anatase e rutilo, já bastante esclarecidas na literatura. Ao ser submetido ao tratamento hidrotérmico, este sólido passa a ter em sua composição água proveniente dos reagentes utilizados na preparação. A perda dessa água gera um pico endotérmico na curva de DTA relacionado com a perda de massa entre 100 e 200 °C. O método de preparação também modifica a estrutura do TiO_2 fazendo com que ele apresente um pico exotérmico (sem perda de massa) em 575 °C, que está relacionado com a mudança de fase do TiO_2 anatase para rutilo. De fato, como será mostrado a seguir, o TiO_2 -P25, é composto por estas duas fases cristalinas (EVONIK-DEGUSSA).

Tanto os fotocatalisadores dopados com CeO_2 quanto os dopados com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (Figura 6) mostraram comportamento térmico semelhante ao TiO_2 não dopado mostrado na Figura 5e. Verifica-se que os materiais dopados a partir do óxido de cério $0,15\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$, $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ e $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ (Figuras 6a, 6b e 6c) possuem perda de massa em torno de 13-15 % referente a água entre 100 e 200 °C, enquanto os materiais dopados a partir do nitrato de cério $0,15\text{Ce}-\text{TiO}_2$, $0,5\text{Ce}-\text{TiO}_2$ e $1\text{Ce}-\text{TiO}_2$ (Figuras 6d, 6e e 6f) apresentam perda de massa de 9-11 % na mesma faixa de temperatura. O pico de energia relacionado a perda de massa esperada para a decomposição do nitrato de cério, entre 200 e 300 °C (VRANTNY, KERN and GUGLIOTTA, 1961), não pode ser observado, possivelmente devido à quantidade muito pequena de cério adicionado ao TiO_2 .

O mesmo comportamento é encontrado nos resultados das análises térmicas dos materiais dopados com Nd. A Figura 7 mostra que há perda de massa somente na faixa de 100 a 200 °C com valores entre 9 e 11% relacionada a presença de água nas amostras de $0,15\text{Nd}-\text{TiO}_2$, $0,5\text{Nd}-\text{TiO}_2$ e $1\text{Nd}-\text{TiO}_2$. As pequenas porcentagens de dopante nas amostras também dificultam a observação da decomposição do $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, sendo que deveria aparecer alguma perda de massa a partir de 400 °C.

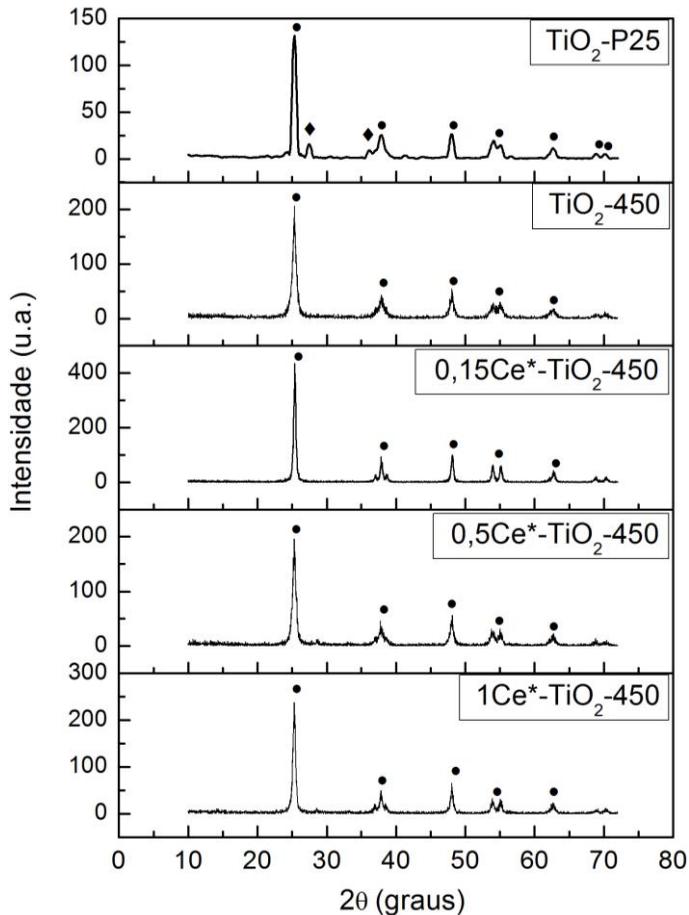
A temperatura de mudança de fase do TiO_2 (anatase para rutilo) é levemente deslocado de 565 para 545 °C para os materiais dopados com Ce, a partir do nitrato, e para os dopados com Nd.

A partir desses resultados, observou-se que a melhor temperatura para calcinação das amostras seria de 450 °C, pois evitaria a mudança de fase do TiO_2 , garantiria a decomposição térmica completa do nitrato de cério e iniciaria a decomposição do nitrato de neodímio sem utilizar altas temperaturas, como 700 °C.

6.1.2 Difração de raios X e tamanho de cristalito

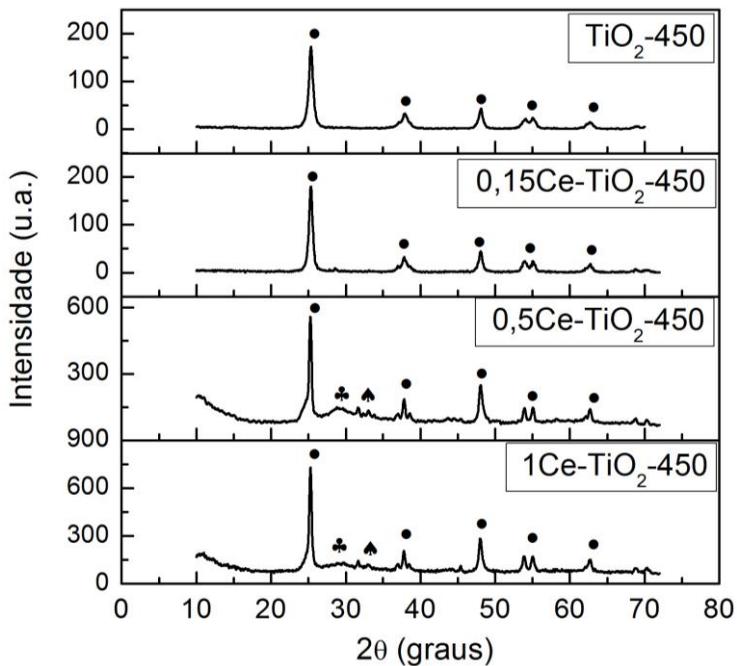
O difratograma de raios X do TiO_2 -P25 é mostrado na Figura 8, o qual revela a presença das fases anatase e rutilo. Segundo dados fornecidos pelo fabricante do TiO_2 -P25, este material é composto por 80 % anatase e 20 % rutilo. Ainda, segundo Ohtani *et al.* (2010), o P25 trata-se de uma mistura simples de nanopartículas de dióxido de titânio na forma anatase (73-85%), rutilo (14-17%) e amorfo (0-13%) sendo sua composição variável e dependente do lote de produção e a posição da amostra na embalagem. Já os fotocatalisadores TiO_2 -450 (Figura 8) e TiO_2 -600 (Figura 9) apresentam somente picos característicos da fase anatase em 2θ igual 25,17°; 37,60°; 47,76°; 54,01° e 62,60°, referentes aos planos (101), (004), (200), (105) e (204) dessa fase cristalina do TiO_2 (ABDULLAH *et al.*, 2015). Isto indica que durante a reação hidrotérmica a fase rutilo é suprimida e a fase anatase diminui seu grau de cristalinidade, verificado pelo alargamento do pico em 25,17° e consequente diminuição do tamanho dos cristalitos.

Figura 8 - Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, TiO_2 -450, $0,15\text{Ce}^*$ - TiO_2 -450, $0,5\text{Ce}^*$ - TiO_2 -450 e 1Ce^* - TiO_2 -450. Os símbolos \bullet e \blacklozenge indicam a fase anatase e a fase rutilo, respectivamente, do TiO_2 .



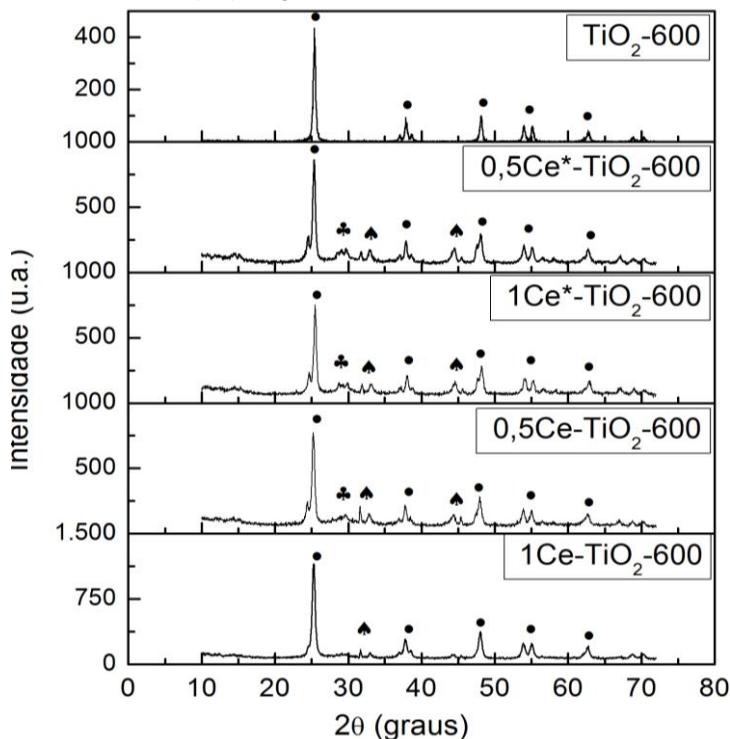
Fonte: próprio autor.

Figura 9 - Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 -450, $0,15\text{Ce-TiO}_2$ -450, $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 e 1Ce-TiO_2 -450. O símbolo \bullet indica a fase anatase do TiO_2 . Os símbolos \spadesuit e \clubsuit indicam a presença do composto NaCl e do titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, respectivamente.



Fonte: próprio autor.

Figura 10 - Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 -600, $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -600, $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -600, $0,5\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -600 e $1\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -600. O símbolo ● indica a fase anatase do TiO_2 . Os símbolos ♠ e ♣ indicam a presença do composto NaCl e do titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, respectivamente.



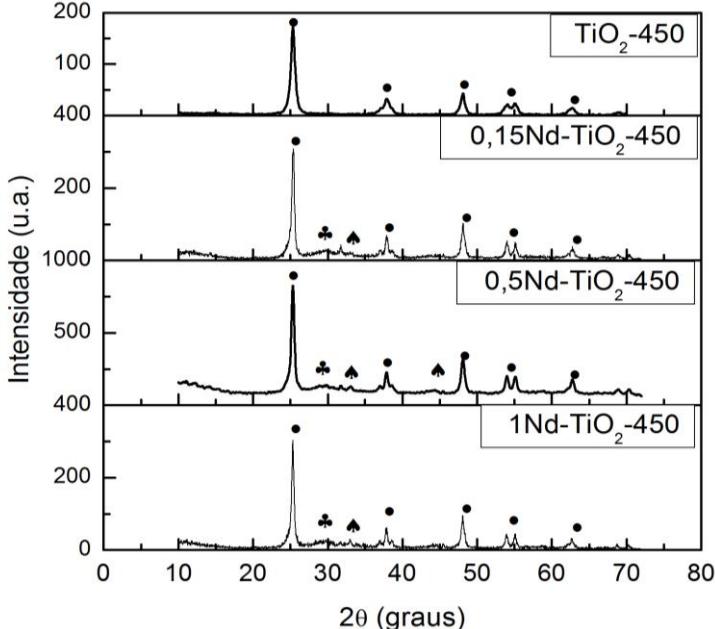
Fonte: próprio autor

As Figuras 8, 9 e 10 mostram ausência de picos relativos à presença de óxido de cério, tanto pela dopagem com CeO_2 quanto pela dopagem com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, o que pode ser atribuído a pequena porcentagem de dopante. Como o raio iônico de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (1,03/1,02 Å) é maior do que o do Ti^{4+} (0,68 Å), torna-se difícil a sua identificação, pois apenas um pequeno número de íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ conseguiria penetrar na estrutura e os íons de cério excedentes estariam localizados na fronteira/junções dos grãos (XIAO *et al.*, 2014).

Nas amostras $0,5\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -450, $0,5\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -600, $1\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -450, $1\text{Ce}-\text{TiO}_2$ -600, $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -600, $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2$ -600, $0,15\text{Nd}-\text{TiO}_2$ -450, $0,5\text{Nd}-\text{TiO}_2$ -450 e $1\text{Nd}-\text{TiO}_2$ -450 verificou-se o aparecimento de picos em $31,65^\circ$ e $45,41^\circ$ relativos a resíduos formados a partir dos reagentes

utilizados na síntese (NaCl) e em 29,12 a 29,57° característico do composto titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$).

Figura 11 - Difratograma dos fotocatalisadores TiO_2 -450, 0,15Nd- TiO_2 -450, 0,5Nd- TiO_2 -450 e 1Nd- TiO_2 -450. O símbolo ● indica a fase anatase do TiO_2 . Os símbolos ♣ e ♠ indicam a presença do composto NaCl e do titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, respectivamente.



Fonte: próprio autor.

Os difratogramas dos materiais dopados com neodímio (Figura 11) também não mostraram a presença do metal. A sua ausência nos padrões de DRX sugere que uma porcentagem muito pequena de Nd adicionada estaria substituindo Ti^{4+} na rede de TiO_2 . O raio iônico muito diferente de Nd^{3+} e Ti^{4+} (0,99 e 0,68 Å, respectivamente) apoia esta hipótese. A espécie Nd^{3+} poderia estar preferencialmente localizada na superfície de TiO_2 e/ou nos interstícios octaédricos da rede de titânia, como sugerido por GOMEZ *et al.* (2012), sem substituir as posições de Ti^{4+} na rede cristalina. A dopagem com Nd^{3+} também provoca um aumento na intensidade dos picos sem alteração das fases, conferindo uma maior estabilidade ao material (XU *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010; TRUJILLO-NAVARRETE *et al.*, 2017).

Como visto nos resultados mostrados nas Figuras anteriores, e em relatos na literatura (JAIMY *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2016), a dopagem com cério e neodímio, confere maior estabilidade para a fase anatase do TiO_2 .

Tabela 7 - Valores de diâmetro médio dos cristalitos dos fotocatalisadores e materiais precursores calculados pela equação de Scherrer.

Fotocatalisador/Material Precursor	Diâmetro dos Cristalitos (nm)
TiO_2 -P25	20,75
CeO_2	108,24
Nd_2O_3	(a)
TiO_2 -450	14,31
TiO_2 -600	19,77
0,15Ce* - TiO_2 -450	23,87
0,15Ce* - TiO_2 -600	(a)
0,5Ce* - TiO_2 -450	16,67
0,5Ce* - TiO_2 -600	17,04
1Ce* - TiO_2 -450	19,37
1Ce* - TiO_2 -600	18,34
0,15Ce - TiO_2 -450	18,54
0,15Ce - TiO_2 -600	(a)
0,5Ce - TiO_2 -450	17,30
0,5Ce - TiO_2 -600	17,30
1Ce - TiO_2 -450	19,77
1Ce - TiO_2 -600	15,97
0,15Nd - TiO_2 -450	17,85
0,5Nd - TiO_2 -450	16,36
1Nd - TiO_2 -450	16,06

(a) Não medido.

Fonte: próprio autor.

Os tamanhos dos cristalitos dos fotocatalisadores, determinados por meio da equação de Scherrer (Equação 18, item 5.3.2), são mostrados na Tabela 7. Em todos os casos, observa-se que o método hidrotérmico induz a diminuição do diâmetro dos cristais. Já a dopagem com Ce ou Nd inibe o crescimento do cristalito, mesmo quando o

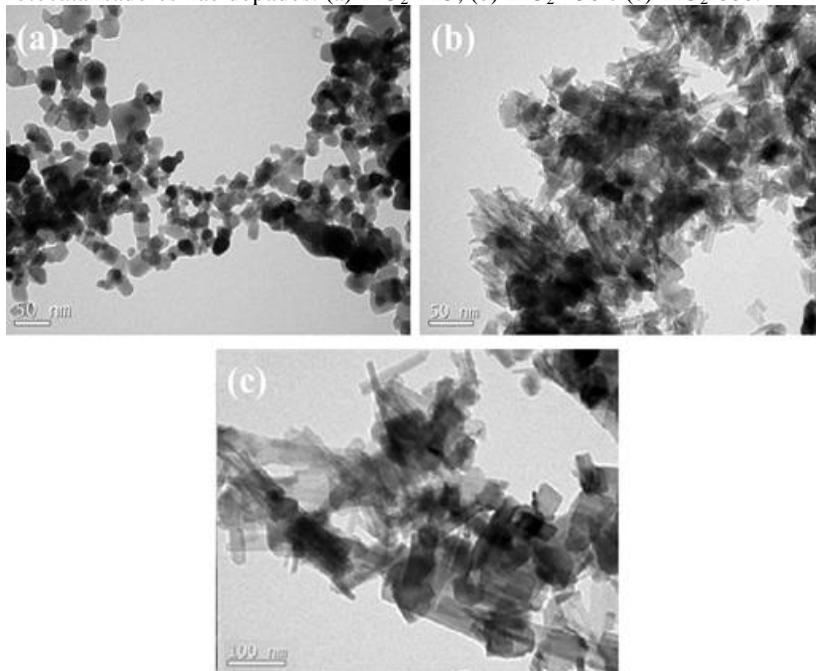
material é calcinado a 600 °C, o que provoca a inibição da mudança da fase anatase para rutilo (CHOUDHURY, BORAH e CHOUDHURY, 2013; WANG *et al.*, 2010; MEKSI *et al.*, 2015; TRUJILLO-NAVARRETE *et al.*, 2017).

Desta forma, a reação hidrotérmica com posterior tratamento térmico e a dopagem com Ce ou Nd proporcionam aumento no grau de cristalinidade dos catalisadores, além de fornecer somente a fase anatase, que é a de maior interesse por ser reconhecida como mais ativa (FUJISHIMA e HONDA, 1972; FOX e DULAY, 1993).

6.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

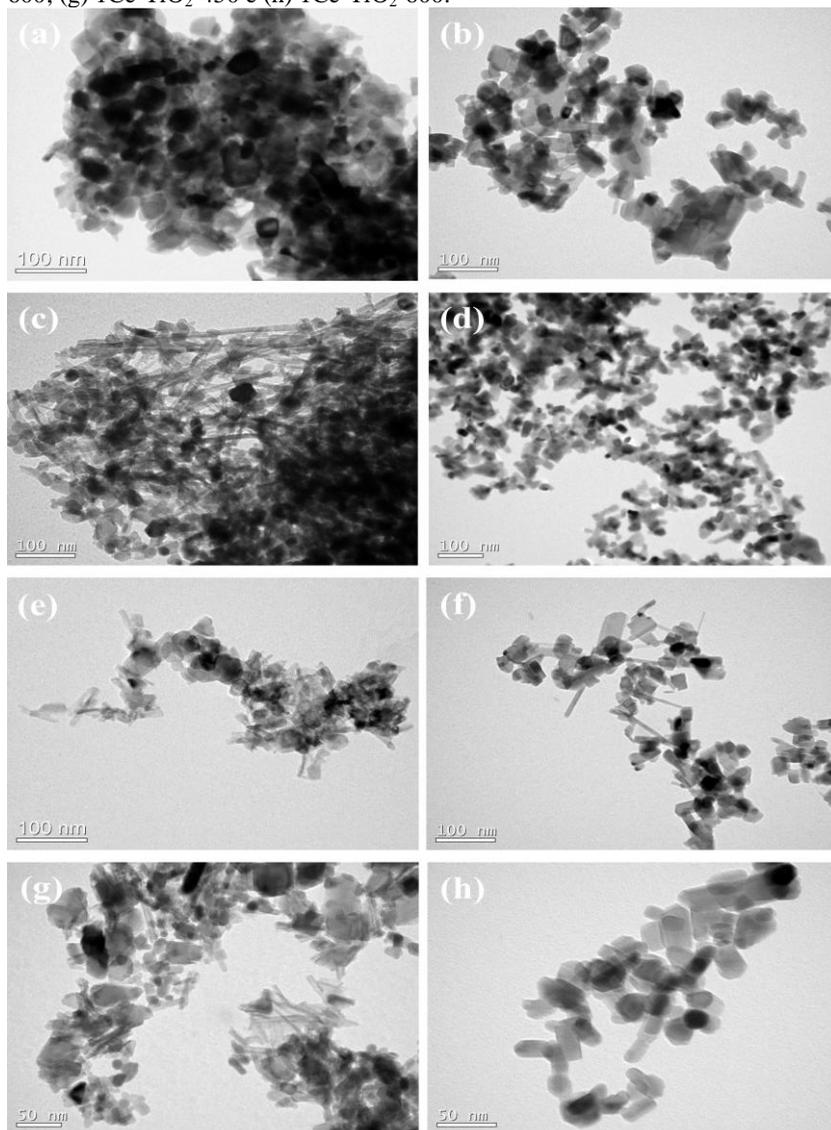
As imagens obtidas por MET (Figuras 12, 13, 14 e outras imagens no Apêndice B) para os fotocatalisadores preparados e dopados com cério ou neodímio mostram que os materiais possuem tamanho nanométrico (abaixo de 100 nm) com morfologia variada em nanopartículas, nanofios e nanotubos, modificando a estrutura morfológica do TiO₂-P25, caracterizada como agregado de nanopartículas.

Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores não dopados: (a) $\text{TiO}_2\text{-P25}$; (b) $\text{TiO}_2\text{-450}$ e (c) $\text{TiO}_2\text{-600}$.



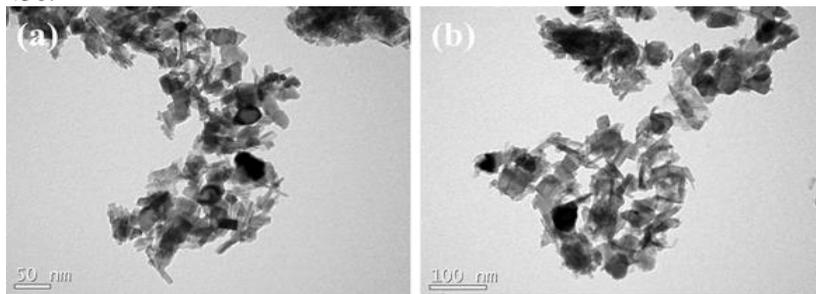
Fonte: próprio autor.

Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores dopados com Ce: (a) 0,5Ce*-TiO₂-450; (b) 0,5Ce*-TiO₂-600; (c) 1Ce*-TiO₂-450; (d) 1Ce*-TiO₂-600; (e) 0,5Ce-TiO₂-450; (f) 0,5Ce-TiO₂-600; (g) 1Ce-TiO₂-450 e (h) 1Ce-TiO₂-600.



Fonte: próprio autor.

Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores dopados com Nd: (a) 0,5Nd-TiO₂-450 e (b) 1Nd-TiO₂-450.



Fonte: próprio autor.

Para os fotocatalisadores TiO₂-450 e TiO₂-600 (Figura 12), o aumento da temperatura de calcinação proporcionou uma ligeira modificação na morfologia, a 600 °C é observada uma maior quantidade de partículas ao invés de nanotubos. Sabe-se que a preparação de fotocatalisadores de TiO₂ pelo método hidrotermal em temperaturas de até 170 °C permite o crescimento axial das partículas, iniciando com a formação dos nanotubos aos 13 minutos de reação e finalizando com uma conversão completa em 20 h (XUE *et al.*, 2011; MEKSI *et al.*, 2015, PEI *et al.*, 2015). A formação incompleta de nanotubos nos fotocatalisadores preparados pode estar relacionado com a homogeneização insuficiente da solução durante as reações hidrotérmicas.

A dopagem com cério proporcionou, Figura 13, de certa forma, uma inibição da formação dos nanotubos, causando uma diminuição no tamanho dos nanotubos, tanto em comprimento como em diâmetro, aumentando a quantidade de nanopartículas no material. Cheng *et al.* (2016) observaram que, com a proporção crescente de cério, a estrutura do nanotubo diminuiu, apresentando uma nova estrutura na forma de agregados.

A mudança de morfologia pelo método utilizado ocorreu mais evidentemente quando o TiO₂ foi dopado com Ce a partir do Ce(NO₃)₃, Figura 13e a 13h, uma hipótese que pode explicar esta mudança é a maior interação entre Ti-Ce durante a reação hidrotérmica do que quando ocorre a mistura de dois óxidos puros, TiO₂ e CeO₂.

Observa-se também que o aumento da temperatura de calcinação proporciona um aumento das partículas (Figuras 12c, 13b, 13d, 13f e

13h), pois ocorre o fechamento dos tubos, mesmo com a presença do cério.

As imagens obtidas por MET para os fotocatalisadores dopados com neodímio (Figura 14) seguem as mesmas hipóteses que os materiais dopados com cério. A presença de nano-folhas pode ser explicada pelo fato de que, no início do tratamento hidrotérmico, formaram-se nano-folhas de óxido do metal. Estas nano-folhas crescem até uma temperatura de reação suficiente e subsequentemente envolvem-se em nanotubos devido ao elevado estado de energia. Esta transformação pode ser dificultada devido à agitação insuficiente da mistura durante o tratamento hidrotérmico (SEO *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2009). A presença do neodímio também provocou uma inibição da formação dos nanotubos, causando uma diminuição no tamanho dos nanotubos e uma maior agregação das partículas. Observou-se que com o aumento da porcentagem de Nd ocorre mais facilmente agregação das partículas.

Os resultados desta análise mostraram que, mesmo com dopagem com cério ou neodímio, o método hidrotérmico leva à formação de nanopartículas alongadas. No entanto, com o aumento da quantidade de dopante presente, observou-se a formação de uma maior quantidade de agregados de nanopartículas em vez de nanotubos e o aumento da temperatura de calcinação, a cada concentração de dopante, faz com que os nanotubos presentes fechem internamente tornando-se nanofios.

6.1.4 Área superficial BET

Estudos recentes (HENDERSON, 2011; XUE *et al.*, 2011; MATEJOVÁ *et al.*, 2014; NASIR *et al.*, 2014; MEKSI *et al.*, 2015) têm mostrado que a dopagem de fotocatalisadores com cério por métodos diferentes (hidrotérmico ou sol-gel, por exemplo) podem resultar em aumento da área superficial BET. Então, é esperado que os fotocatalisadores com uma elevada área superficial tenham um aumento da atividade fotocatalítica uma vez que apresentariam mais centros ativos disponíveis para adsorção.

A Tabela 8 mostra a área superficial BET (S_{BET}) e o volume de poros (V_p) dos fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico e dos materiais precursores. Os fotocatalisadores preparados e calcinados a 450 °C possuem área superficial maior que o TiO₂-P25. Porém, a área diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, pois quanto maior a temperatura de calcinação maior a oxidação do material, diminuindo a área superficial. O aumento da temperatura de calcinação provoca uma compactação das partículas, transformando os nanotubos

em nanofios, reduzindo a área superficial. A cada temperatura de calcinação, o material dopado, tanto com cério quanto com neodímio, tem uma S_{BET} maior do que o material não dopado (LI *et al.*, 2005; RELI *et al.*, 2015; MEKSI *et al.*, 2015; THOMAS, RADHIKA e YOON, 2016).

Avaliando os fotocatalisadores dopados e calcinados a mesma temperatura, observou-se que uma menor quantidade de dopante conduz à maior S_{BET} . Os fotocatalisadores com maior área superficial foram o 0,5Ce-TiO₂-450, seguido do 0,15Nd-TiO₂-450.

Avaliando o volume de poros de cada fotocatalisador (Tabela 8), observou-se que o método hidrotérmico aumenta consideravelmente o volume de poros do material e uma temperatura de calcinação mais elevada diminui o V_p , já que o material se torna mais compacto. A porosidade é uma característica importante, já que se relaciona com capacidade de adsorção. Os fotocatalisadores 0,5Nd-TiO₂-450 e 0,15Nd-TiO₂-450 possuem um maior volume de poros ($V_p = 0,77 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,74 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente), mostrando que o neodímio proporciona um acréscimo maior tanto na área superficial quanto no volume de poros.

Tabela 8- Área superficial BET e volume de poros para TiO₂-P25 e fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico.

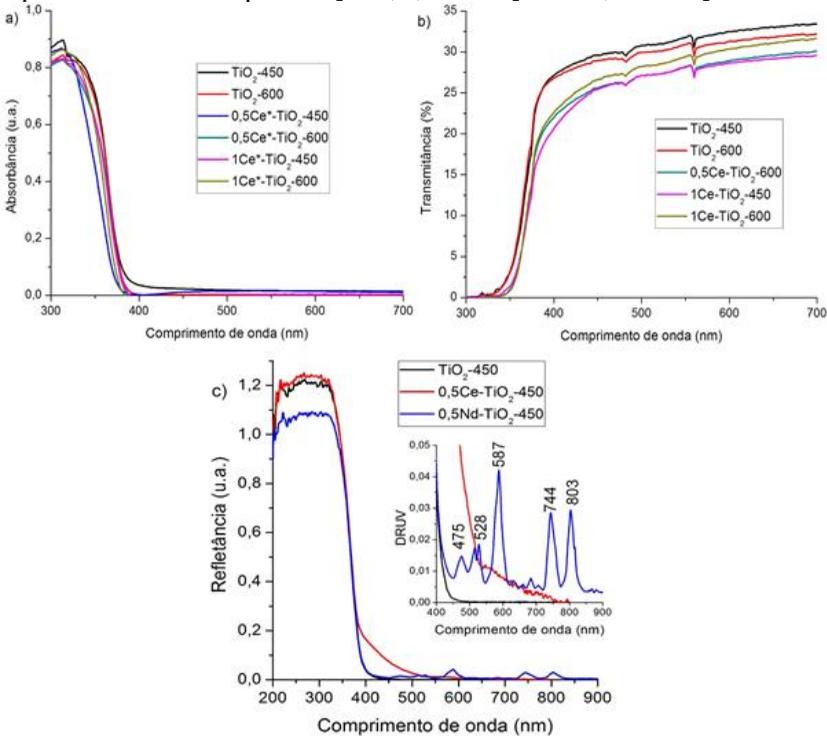
Fotocatalisador/Material precursor	$S_{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
TiO ₂ -P25	50,10	0,16
TiO ₂ -450	80,28	0,50
TiO ₂ -600	47,25	0,13
0,15Ce*-TiO ₂ -450	107,48	0,44
0,15Ce*-TiO ₂ -600	65,01	0,19
0,5Ce*-TiO ₂ -450	82,10	0,65
0,5Ce*-TiO ₂ -600	45,76	0,15
1Ce*-TiO ₂ -450	86,54	0,68
1Ce*-TiO ₂ -600	47,77	0,25
0,15Ce-TiO ₂ -450	92,53	0,69
0,15Ce-TiO ₂ -600	45,66	0,15
0,5Ce-TiO ₂ -450	107,90	0,58
0,5Ce-TiO ₂ -600	53,57	0,65
1Ce-TiO ₂ -450	73,19	0,47
1Ce-TiO ₂ -600	56,61	0,27
0,15Nd-TiO ₂ -450	104,70	0,74
0,5Nd-TiO ₂ -450	87,46	0,77
1Nd-TiO ₂ -450	84,52	0,32

Fonte: próprio autor.

6.1.5 Análise de refletância difusa e medidas de band gap

A análise realizada no espectrofotômetro Perkins Elmer mostrou que a dopagem de TiO_2 com Ce, a partir do CeO_2 , não modificou a faixa de absorção de luz para o visível (Figura 15a). Já para os dopados com Ce, a partir do seu nitrato, e calcinados a 600°C observa-se um aumento de absorção na região do visível para as amostras dopadas (Figura 15b).

Figura 15 - Espectros UV-Vis para os fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico: (a) espectros de absorbância para os fotocatalisadores de TiO_2 puro e dopados com Ce, a partir do CeO_2 ; (b) espectros de transmitância para os fotocatalisadores de TiO_2 puro e dopados com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; (c) espectros de refletância para TiO_2 -450, $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 e $0,5\text{Nd-TiO}_2$ -450.



Fonte: próprio autor.

Os resultados obtidos pelo espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 (Figura 15c) mostram que os fotocatalisadores TiO_2 -450, $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 e $0,5\text{Nd-TiO}_2$ -450 possuem uma intensa absorção na região UV

localizada em torno de 300 nm, independente do metal dopante, relacionado a capacidade de absorção de luz UV pelo TiO₂. Abaixo de 450 nm, pode-se observar um comportamento semelhante de absorbância de TiO₂-450 e TiO₂ dopado com Nd, onde se observa um aumento acentuado na absorbância na região UV. As energias de band gap destes dois óxidos foram obtidas com base nos espectros de refletância difusa (RD UV), determinados pela separação de energia entre as bandas de valência e de condução desses materiais. Valores em torno de 3,05 eV foram obtidos, conforme esperado para o TiO₂. Por outro lado, a mudança mais significativa nos espectros RD UV está localizada na região do visível. Nesta região, observa-se as características bandas de absorção do neodímio (400-900 nm) (JIANG *et al.*, 2010).

O 0,5Nd-TiO₂-450 apresenta várias bandas de absorção óptica, relacionadas às transições eletrônicas *f-f* de íons Nd (WANG *et al.*, 2010), localizadas em 475, 515, 528, 586, 628, 660, 684, 706, 744 e 803 nm (BOKARE, PAI e ATHAWALE, 2013), com um band gap bastante semelhante se comparado ao TiO₂-450. Esses resultados indicam que o dióxido de titânio dopado com Nd apresentou uma janela de absorção mais ampla, incluindo a região do visível, o que pode ser útil para aplicações na fotocatalise. No que diz respeito ao material 0,5Ce-TiO₂-450, pode-se observar uma absorção mais intensa na região da luz visível (400-500 nm) se comparada ao dióxido de titânio puro (SUN *et al.*, 2014; MEKSI *et al.*, 2015), provavelmente relacionado à geração de pares de e⁻/lacuna com absorção na luz visível, proporcionada pela configuração eletrônica *4f* do Ce (LIU *et al.*, 2011). Para este material calculou-se um band gap óptico em torno de 2,40 eV.

Os espectros de refletância difusa (Figura 15c) mostram que apenas o TiO₂-450 é transparente de 800 nm a 400 nm e que os materiais dopados apresentam na região visível uma refletância inferior à observada ao TiO₂ puro.

Os valores de band gap dos fotocatalisadores (Tabela 9) foram estimados pela equação de Kubelka-Munk utilizando os dados obtidos de absorbância, transmitância e refletância (Figura 15). A dopagem com cério e com neodímio não proporcionou alteração de band gap. Verma, Samdarshi e Singh (2015) estudaram a dopagem de TiO₂ com cério via sol-gel e observaram que quanto maior a porcentagem de Ce, maior é o band gap e outros estudos não mostraram alteração no band gap do TiO₂ dopado com cério, mas uma maior absorção de luz na região do visível (XUE *et al.*, 2011; ZUAS e HAMIM, 2013).

Estudos (LIU *et al.*, 2013; MATEJOVÁ *et al.*, 2014; BELVER *et al.*, 2016) sugerem que a dopagem do TiO₂ com íons de cério pode causar uma distorção no cristal de TiO₂ e introduzir um nível de impureza na banda proibida do TiO₂, diminuindo o valor de band gap. A dopagem também pode permitir a transferência de elétrons na banda de valência ou banda de condução do dopante e do TiO₂, uma vez que o nível de energia do orbital 4*f* do cério é menor do que a banda de condução do TiO₂ (SUN *et al.*, 2014). Assim, os elétrons dos fotocatalisadores dopados com cério poderiam ser ativados pela luz visível.

Por outro lado, alguns estudos sobre a dopagem de TiO₂ com neodímio indicam que a presença deste metal não altera o band gap, mas aumentaria a absorção no visível e a absorção de luz aumentaria com o aumento de porcentagem de neodímio. Essa maior absorção no visível se deve ao novo nível de energia entre as bandas do TiO₂ (XU *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010; BOKARE *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2015).

Tabela 9 - Valores de energia de band gap para TiO₂-P25 e os fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico.

Fotocatalisador/Material precursor	E_g (eV)
TiO ₂ -P25	3,20 ± 0,02 ^(*)
TiO ₂ -450	3,05 ± 0,03
TiO ₂ -600	3,11 ± 0,03
0,15Ce*-TiO ₂ -450	(a)
0,15Ce*-TiO ₂ -600	(a)
0,5Ce*-TiO ₂ -450	3,26 ± 0,03
0,5Ce*-TiO ₂ -600	3,28 ± 0,05
1Ce*-TiO ₂ -450	3,25 ± 0,06
1Ce*-TiO ₂ -600	3,25 ± 0,05
0,15Ce-TiO ₂ -450	(a)
0,15Ce-TiO ₂ -600	(a)
0,5Ce-TiO ₂ -450	2,40 ± 0,05
0,5Ce-TiO ₂ -600	3,23 ± 0,03
1Ce-TiO ₂ -450	3,21 ± 0,05
1Ce-TiO ₂ -600	3,24 ± 0,07
0,15Nd-TiO ₂ -450	(a)
0,5Nd-TiO ₂ -450	3,05 ± 0,04
1Nd-TiO ₂ -450	(a)

(*) Valor obtido na literatura; (a) Não medido.

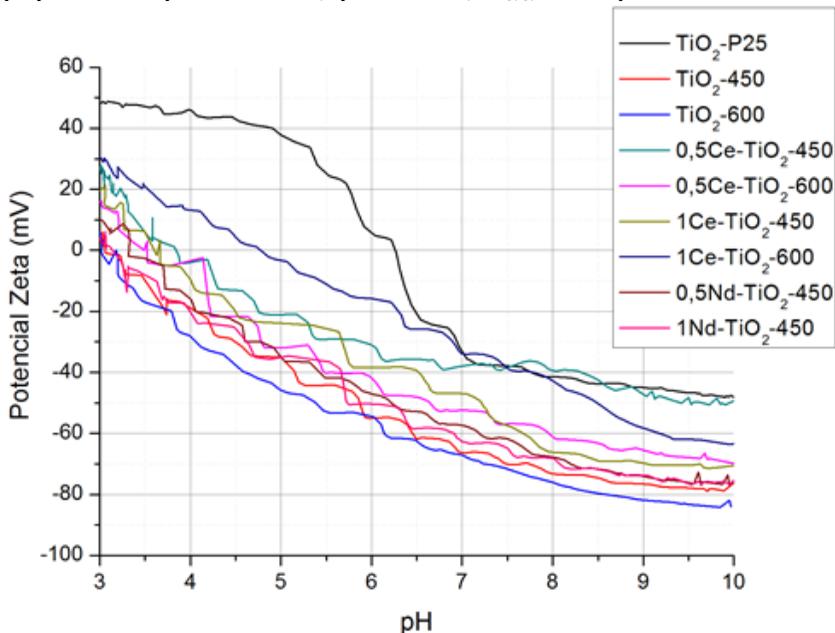
Fonte: próprio autor.

6.1.6 Potencial zeta

A adsorção dos poluentes na superfície do fotocatalisador é um dos principais pré-requisitos para a eficiência das reações fotocatalíticas e o pH é um parâmetro importante nesta etapa, pois mostra a afinidade entre o poluente e o fotocatalisador. Assim, a determinação do ponto de carga zero (PCZ) é fundamental para prever a carga superficial do adsorvente. O PCZ é o pH ao qual o adsorvente apresenta carga zero. Acima ou abaixo deste valor, o adsorvente terá uma carga negativa ou positiva, respectivamente. Assim, a adsorção de cátions é favorecida quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ e a adsorção de ânions é favorecida com o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ (FERNÁNDEZ *et al.*, 2004; MOREIRA *et al.*, 2005).

Um alto valor de potencial zeta (positivo ou negativo) indica menor aglomeração, ou seja, mais partículas estarão disponíveis para adsorção de moléculas de substrato e assim, controlar as propriedades interfaciais de TiO_2 e, portanto, a atividade fotocatalítica (MORGADO Jr. *et al.*, 2006; GROVER, SINGH e PAL, 2013). A estabilidade e o ponto de carga zero dos fotocatalisadores preparados foram medidos em suspensão em água destilada (Figura 16 e Tabela 10) e comparados com TiO_2 -P25.

Figura 16 - Análise de potencial zeta para TiO_2 -P25 e os fotocatalisadores preparados e dopados com Ce (a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) e os dopados com Nd.



Fonte: próprio autor.

A Figura 16 mostra que os fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico possuem uma curva de potencial zeta diferente do TiO_2 -P25. Esta diferença na carga superficial dos materiais em dispersão aquosa pode ser explicada com base na diferença de espécies iônicas adsorvidas na superfície ou na basicidade superficial de TiO_2 devido ao tratamento com NaOH 10 M durante a preparação (YU *et al.*, 2006; SAHU e BISWAS, 2011). O método hidrotérmico fez com que os fotocatalisadores de TiO_2 se tornassem mais estáveis numa ampla gama de pH, incluindo pH neutro e básico.

A Tabela 10 revela que o ponto isoelétrico (IEP) para os fotocatalisadores preparados é inferior ao TiO_2 -P25. Além disso, observa-se que esta diminuição está relacionada à aplicação do método hidrotérmico, realizado em meio básico, e não à presença de cério ou neodímio. A temperatura de calcinação modifica a morfologia e a área superficial do material, o que acaba interferindo em seu ponto de carga zero (HOTZE, PHENRAT e LOWRY, 2010).

Tabela 10 - Ponto de carga zero, potencial zeta e pH de solução para TiO₂-P25 e os fotocatalisadores preparados e dopados com Ce (a partir do Ce(NO₃)₃) e os dopados com Nd.

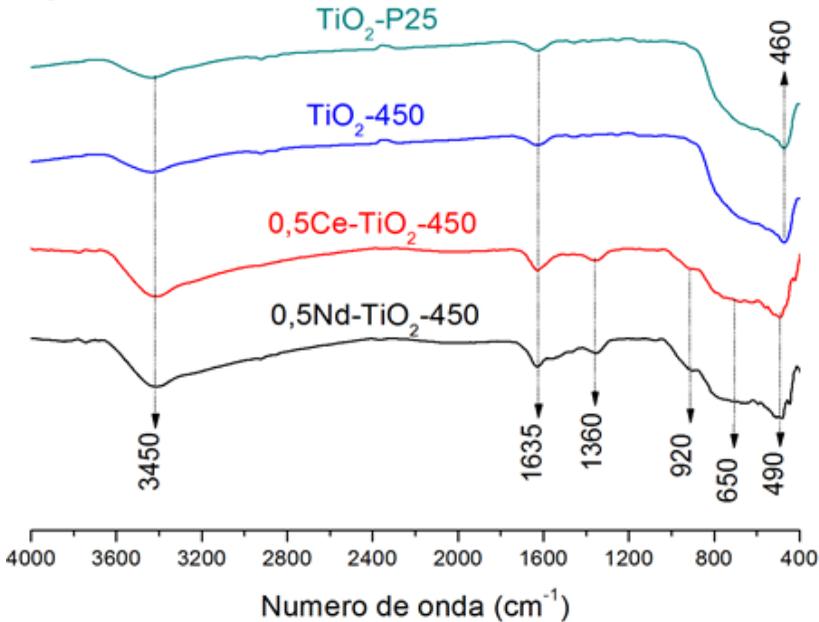
Fotocatalisador	pH_{pzc}	PZ (mV)	pH de solução
TiO ₂ -P25	6,3	44,6	4,7
TiO ₂ -450	3,1	-78,1	10,4
TiO ₂ -600	3,2	-85,3	9,8
0,5Ce-TiO ₂ -450	3,8	-51,0	10,5
0,5Ce-TiO ₂ -600	3,5	-69,0	9,8
1Ce-TiO ₂ -450	3,7	-70,8	10,3
1Ce-TiO ₂ -600	4,8	-66,5	8,9
0,5Nd-TiO ₂ -450	3,3	-76,0	10,3
1Nd-TiO ₂ -450	3,1	-75,7	10,2

Fonte: próprio autor.

6.1.7 Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A análise FT-IR foi utilizada para avaliar a ocorrência de dopagem e a funcionalização de partículas de dióxido de titânio. As análises foram realizadas com as amostras TiO₂-P25; TiO₂-450; 0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450 e os resultados são mostrados na Figura 17.

Figura 17 - Análise de FT-IR do TiO_2 -P25; TiO_2 -450; $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 e $0,5\text{Nd-TiO}_2$ -450.



Fonte: próprio autor.

A partir dos dados apresentados na Figura 17 observa-se que as amostras apresentam uma banda larga em 3450 cm^{-1} e em 1635 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento de ligação O-H proveniente do grupo hidroxila e ao grupo O-H proveniente da molécula de água, respectivamente. É possível observar o aumento da intensidade dessas bandas nas amostras dopadas com cério e neodímio, indicando a presença de grupos OH e demonstrando que a presença de metal possivelmente causa uma alteração estrutural (TOBALDI et al., 2014). O pico a cerca de 920 cm^{-1} presente nas amostras dopadas refere-se também à formação de grupos OH na superfície do material e o pico a cerca de 1360 cm^{-1} pode ser atribuído aos grupos NO_3^- da decomposição incompleta dos precursores de terra rara, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (XIE e YUAN, 2003; BOKARE, PAI e ATHAWALE, 2013).

A análise de FT-IR das amostras TiO_2 -P25 e TiO_2 -450 mostrou um pico a 460 cm^{-1} , correspondente aos modos vibracionais das ligações Ti-O-Ti, sendo que na amostra dopada com cério e neodímio, a partir de seus nitratos, esta banda é deslocada para 490 cm^{-1} . Esse deslocamento

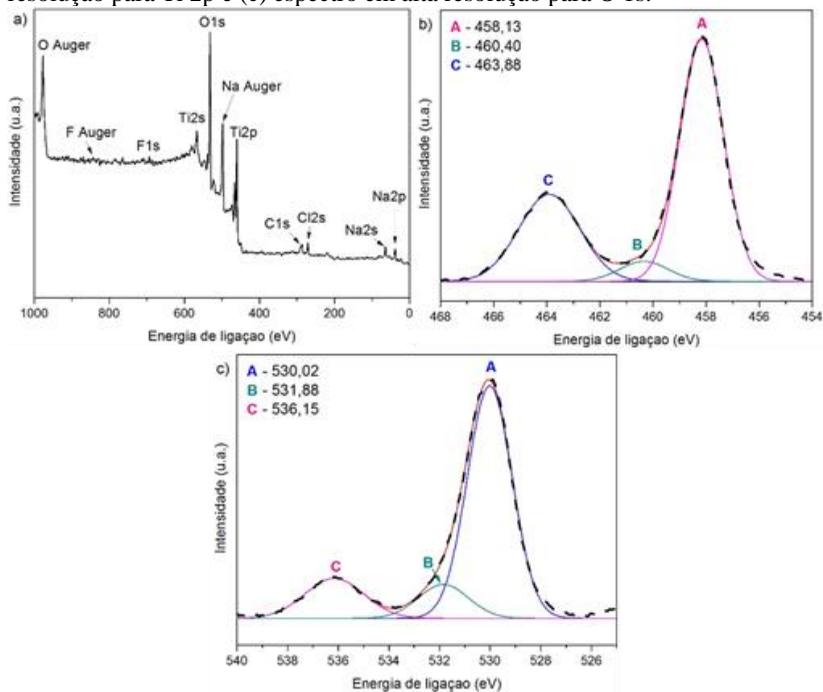
pode referir-se à presença do metal de terra rara (RAHMAN e AHMAD, 2016, XUE *et al.*, 2011). O pico próximo a 650 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo de vibração de estiramento de óxido metálico (Ce-O ou Nd-O) (ZUAS e HAMIM, 2013).

6.1.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada para compreender a alteração na ligação química da superfície através da dopagem de cério e neodímio na estrutura do dióxido de titânio, bem como a posição da banda de valência eletrônica de Ti e Ce. Como a porcentagem de dopante é muito baixa para detecção no equipamento, foram preparadas amostras de TiO_2 dopado com 5% de Ce e Nd, calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

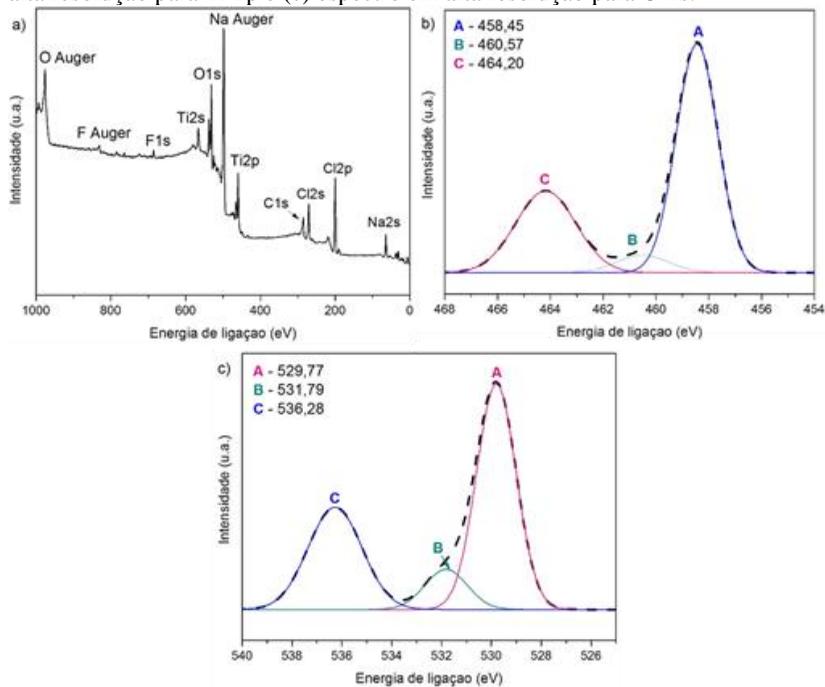
A Figura 18 mostra os espectros de XPS obtidos na análise do TiO_2 -450. O espectro geral obtido (Figura 18a) mostra a presença de Na, Cl e F, proveniente dos reagentes e equipamentos utilizados na preparação do fotocatalisador. O mesmo é observado nos espectros gerais das amostras dopadas, 5Ce*- TiO_2 -450 (Figura 19a), 5Ce- TiO_2 -450 (Figura 20a) e 5Nd- TiO_2 -450 (Figura 21a).

Figura 18 - XPS da amostra TiO₂-450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p e (c) espectro em alta resolução para O 1s.



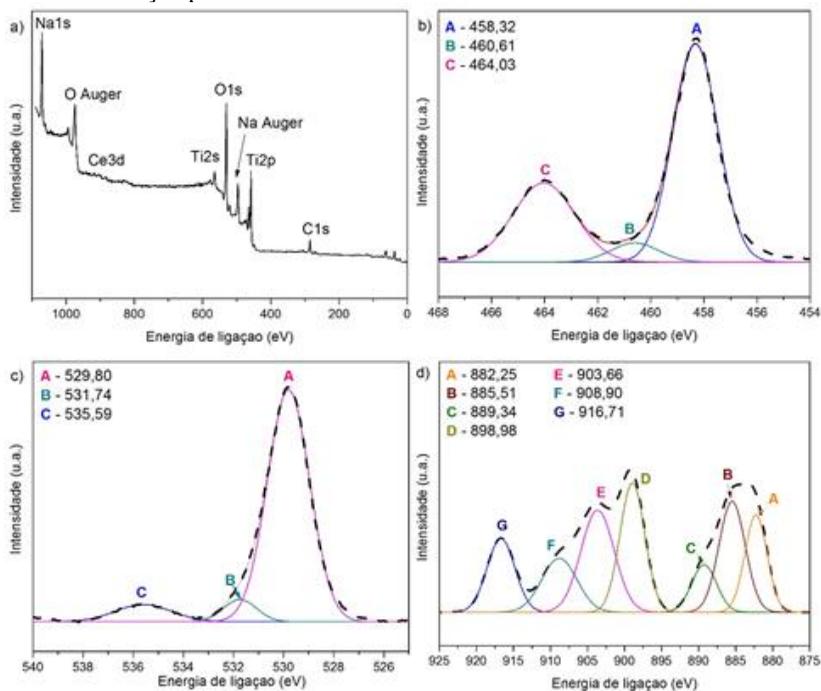
Fonte: próprio autor.

Figura 19 - XPS da amostra 5Ce*-TiO₂-450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p e (c) espectro em alta resolução para O 1s.



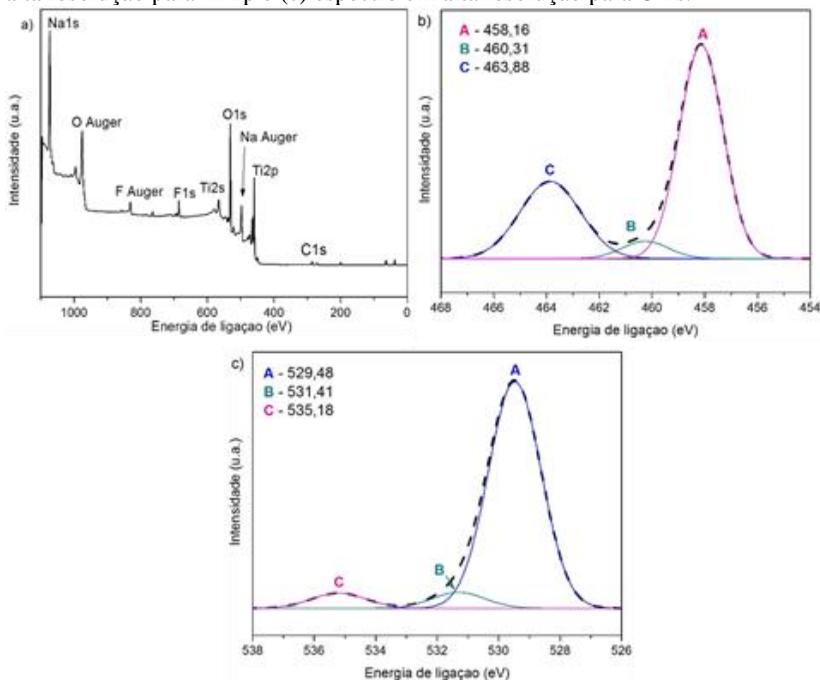
Fonte: próprio autor.

Figura 20 - XPS da amostra 5Ce-TiO₂-450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p, (c) espectro em alta resolução para O 1s e (d) espectro em alta resolução para Ce 3d.



Fonte: próprio autor.

Figura 21 - XPS da amostra 5Nd-TiO₂-450: (a) espectro geral, (b) espectro em alta resolução para Ti 2p e (c) espectro em alta resolução para O 1s.



Fonte: próprio autor.

As Figura 19 e 21 mostram os espectros referentes as amostras 5Ce*-TiO₂-450 e 5Nd-TiO₂-450, respectivamente, nas quais não foi detectado presença do metal Ce ou Nd. Já para a amostra 5Ce-TiO₂-450, dopada com Ce a partir do Ce(NO₃)₃, (Figura 20) detectou-se a presença do Ce.

Os espectros referentes as bandas de Ti 2p e O 1s obtidos para todas as amostras foram semelhantes, com picos iguais ou bem próximos. Assim, optou-se por usar os espectros da amostra 5Ce-TiO₂-450 como base para explicação (Figura 20).

As Figuras 18b, 19b, 20b e 21b são os espectros de XPS em alta resolução para o Ti 2p para cada amostra, que mostra a presença de Ti⁴⁺. As energias de ligação dos picos encontram-se em 464,03 eV para Ti 2p_{1/2} e 458,32 eV para Ti 2p_{3/2}, que estão de acordo com as energias de ligação de TiO₂ relatadas anteriormente na literatura. O pico em 460,61 eV refere-se a O1s excitados pela radiação AlK α .

As Figuras 18c, 19c, 20c e 21c mostram os estados de ligação de oxigênio para cada amostra com os picos ajustados em três deconvoluções. O pico A (529,80 eV) na Figura 20c representa o íon O_2^- na estrutura cristalina de TiO_2 e o pico a 531,81 eV é atribuído a Ti-OH (LIU *et al.*, 2013; TAN, ZHANG e LIANG, 2014). O pico dominante (A) é característico dos óxidos metálicos, decorrentes da rede de cério e titânio (ABDULLAH *et al.*, 2015, AMAN *et al.*, 2012). O pico (C) em 535,59 eV refere-se ao pico Auger de sódio (Na KLL). Os picos característicos dos compostos de Na encontrados nas análises DRX e XPS são de baixa intensidade, mostrando que há uma quantidade muito pequena de Na residual em algumas das amostras analisadas. Portanto, sua presença não deve afetar os testes fotocatalíticos.

Os picos de Ce 3d na Figura 20d referem-se ao orbital de spin $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ (ABDULLAH *et al.*, 2015). Os picos situados em torno de 882,25 eV e 898,98 eV podem ser atribuídos ao Ce $3d_{5/2}$ e ao Ce $3d_{3/2}$, respectivamente (BÊCHE *et al.*, 2008). O Ce oxidante é uma mistura de Ce^{3+} e Ce^{4+} . A aparição de sinais em 882,34 e 898,98 eV é evidência da presença de Ce^{4+} (CHENG *et al.*, 2016; ENGELHARD *et al.*, 2004). O pico em 916,71 eV é uma impressão digital de compostos Ce^{4+} . No entanto, a intensidade deste componente não é proporcional à quantidade de Ce^{4+} (BÊCHE *et al.*, 2008). Os picos em 889,34 e 908,90 eV referem-se a Ce^{3+} e são atribuídos à interação entre o cério e os átomos circundantes. Eles podem ser usados como indicadores da existência de vacâncias de oxigênio (HENDERSON *et al.*, 2003). Os picos em 885,51 e 903,66 eV confirmam a presença de Ce (TAN, ZHANG e LIANG, 2014).

A relação atômica nominal encontrada entre Ce:Ti foi comparada com a medida por análise XPS para a amostra 5Ce-TiO₂-450 e os resultados mostraram que os átomos de cério estão bem dispersos na superfície sólida. Enquanto a relação atômica nominal Ce:Ti é de 0,029, a relação atômica Ce:Ti medida é 0,026, indicando que o método hidrotérmico foi eficiente para a dopagem.

Nenhuma alteração nos picos referentes ao Ti 2p e O 1s é observada após a dopagem com Ce ou Nd. Porém, uma observação deve ser feita, o pico (A) nos espectros em alta resolução para O 1s de todas as quatro amostras (Figuras 18c, 19c, 20c e 21c), o qual se refere ao íon O_2^- , é predominante, enquanto que o pico (B), referente ao íon OH^- , é pouco notado. Esse resultado indica uma maior concentração do íon superóxido e/ou seus derivados, como oxigênio singlete, na superfície do fotocatalisador, o que poderia modificar o mecanismo de geração de

radicais livres oxidantes responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos em solução aquosa.

6.1.9 Fluorescência de raios X (FRX)

A medida do FRX foi realizada para determinar a composição química das amostras. Como uma percentagem de 0,5 % de terra rara é muito baixa para detecção no equipamento, amostras de TiO_2 dopadas com 5 % de cério e neodímio foram preparadas para esta análise. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise química por FRX do TiO_2 -450; 5Ce^* - TiO_2 -450; 5Ce - TiO_2 -450 e 5Nd - TiO_2 -450.

	m/m (%)			
	TiO_2 -450	5Ce^* - TiO_2 -450	5Ce - TiO_2 -450	5Nd - TiO_2 -450
TiO_2	100	98,83	98,84	96,59
Ce	(a)	1,17	1,16	(a)
Nd	(a)	(a)	(a)	3,40

(a) Abaixo do limite de detecção.

Fonte: próprio autor.

As composições elementares por FRX (Tabela 11) mostraram que o método hidrotérmico foi eficaz para dopagem de Ce e Nd em nanopartículas TiO_2 . Deve-se lembrar da baixa penetração da fluorescência dos raios X no material, na ordem de dezenas de microns, em função do elemento fluor e da matriz, o que limita a informação analítica aos estratos mais superficiais do material estudado. Por isso, a detecção prevê uma menor quantidade de Ce e Nd do que os valores teóricos.

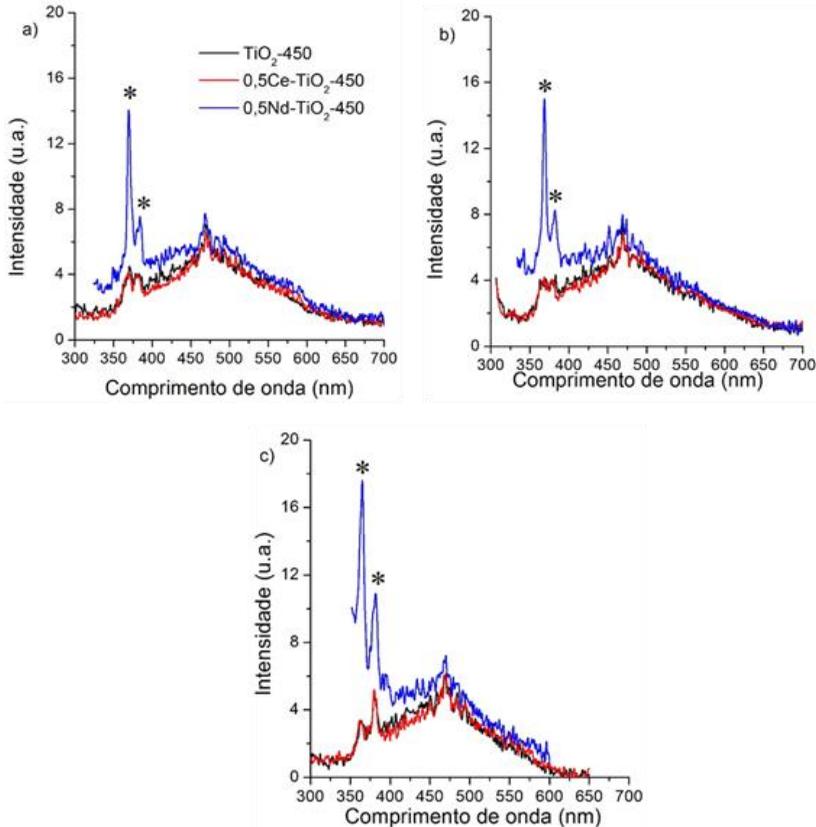
A análise de FRX complementa os resultados obtidos por XPS, mostrando que ocorre a dopagem do metal na superfície do TiO_2 .

6.1.10 Análise de fotoluminescência

Durante a recombinação das cargas de um fotocatalisador excitado, retornando ao seu estado fundamental, um fóton é liberado. A espectroscopia de fotoluminescência (FL) se baseia neste fato e é bastante útil para analisar recombinação das cargas fotogeradas em semicondutores e fotocatalisadores, de modo que o espectro de emissão

para o TiO_2 é atribuído principalmente às vacâncias de oxigênio e defeitos na superfície. (LAURETO *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2016). Quanto menor a intensidade do espectro do FL, melhor a separação de cargas, ou seja, menor a recombinação. (WU *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2009).

Figura 22 - Espectros de fotoluminescência do TiO_2 -450; $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 e $0,5\text{Nd-TiO}_2$ -450 utilizando (a) 280 nm, (b) 300 nm e (c) 330 nm como comprimento de onda de excitação. O dióxido de titânio puro foi apresentado para comparação. O * indica a dispersão do suporte de amostra sólida.



Fonte: próprio autor.

A Figura 22 mostra os espectros de fotoluminescência de 300 a 700 nm das amostras TiO_2 -450, $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 e $0,5\text{Nd-TiO}_2$ -450, medidos com diferentes comprimentos de onda de excitação à

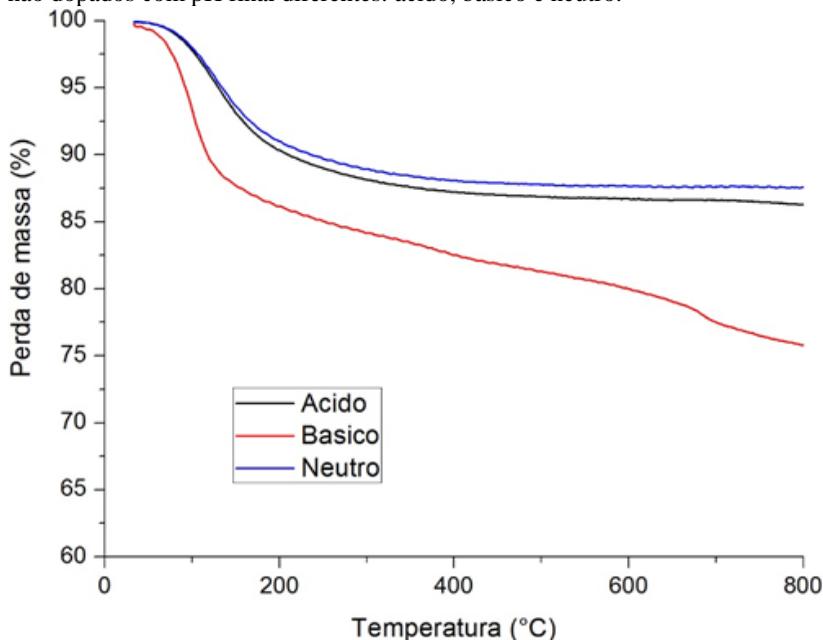
temperatura ambiente. Foi observada uma ampla faixa de emissão de FL na região visível (~500 nm), provavelmente relacionada às transições que ocorrem devido à recombinação de elétrons/lacunas nos defeitos de superfície ou vacâncias de oxigênio na superfície (YAN *et al.*, 2013; D'SOUZA *et al.*, 2016). Também pode-se observar que independente dos comprimentos de onda de excitação e dopagem, observou-se uma intensidade e forma bastante semelhantes nos espectros para todas as amostras. Este resultado indica que a presença do dopante, bem como a metodologia de preparação não afetam significativamente os centros de recombinação ou mesmo não permitem a criação de novos locais de armadilha nas amostras de dióxido de titânio.

Desta forma, os fotocatalisadores dopados deveriam apresentar maior atividade fotocatalítica, já que a recombinação elétron/lacuna é uma das causas possíveis atribuídas à atividade insuficiente do TiO₂ (D'SOUZA *et al.*, 2016).

6.1.11 Análise do efeito de levagem durante a síntese: pH

A Figura 23 mostra o resultado da análise termogravimétrica dos materiais em diferentes valores de pH, onde se observa que para as amostras neutras (pH = 6,8) e ácidas (pH = 1,3) há uma perda de massa de 10 % entre 100 °C e 200 °C, que está relacionada à evaporação de água livre e ligante presente no material. O material lavado em pH = 13,8) tem uma maior perda de massa (25 %), devido à presença de uma maior quantidade de grupos OH, sendo que esta perda se estende até uma temperatura de 800 °C. Apesar da estabilidade do fotocatalisador com pH ácido (pH = 1,3) ser semelhante a do fotocatalisador de pH neutro (pH = 6,8), este último é o mais estável termicamente, pois apresenta menor perda de massa.

Figura 23 - Análise termogravimétrica dos fotocatalisadores de TiO_2 preparados não dopados com pH final diferentes: ácido, básico e neutro.



Fonte: próprio autor.

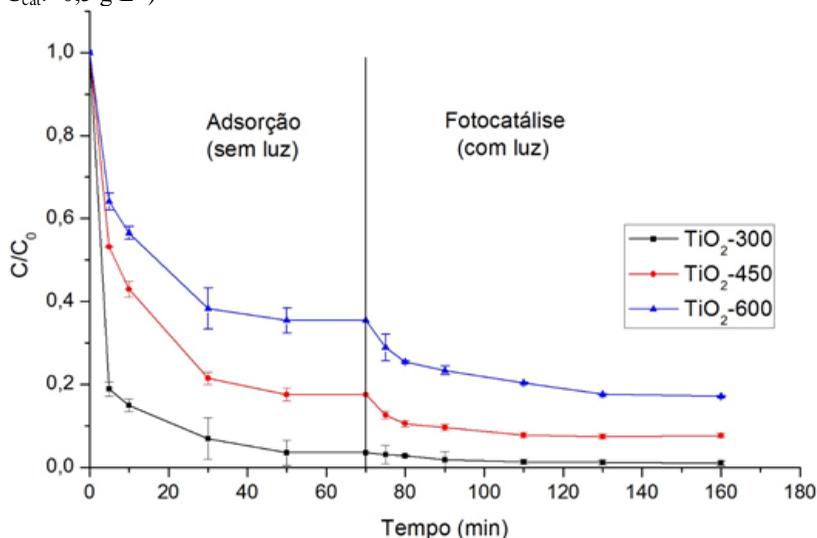
6.2 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SÍNTESE

Os fotocatalisadores de TiO_2 puro sintetizados pelo método hidrotérmico foram calcinados em três temperaturas diferentes, 300, 450 e 600 °C, e sua atividade foi determinada para a fotodegradação do azul de metileno sob luz UVA (Figura 24). As constantes de velocidade de reação fotocatalítica (k_{I-AM}) foram determinadas considerando uma cinética de degradação de pseudo-primeira ordem, segundo Equação 20 descrita no item 5.4.

A capacidade de adsorção de AM diminuiu com o aumento da temperatura na qual os fotocatalisadores foram calcinados, devido à redução da área superficial dos fotocatalisadores (Tabela 12). Avaliando as constantes cinéticas na Tabela 12, observa-se que a alta capacidade de adsorção dos fotocatalisadores acaba mascarando sua atividade fotocatalítica sob luz UV. O fotocatalisador TiO_2 -300 adsorve quase 100 % do AM, fazendo com que a degradação do corante ocorra totalmente na superfície do TiO_2 , dificultando a determinação da sua atividade

fotocatalítica que é avaliada pela concentração do AM em solução. Já os fotocatalisadores TiO_2 -450 e TiO_2 -600 possuem capacidades de adsorção diferentes e constantes de velocidade semelhantes, porém maiores que a do TiO_2 -300.

Figura 24 - Adsorção do azul de metileno e atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores TiO_2 -300; TiO_2 -450 e TiO_2 -600 sob luz UV. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)



Fonte: próprio autor.

Tabela 12 - Capacidade de adsorção e constantes de pseudo-primeira ordem obtidas para a degradação do azul de metileno por TiO_2 -300; TiO_2 -450 e TiO_2 -600.

Fotocatalisador	$q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_{1-\text{AM}} \text{ (min}^{-1})$	R^2
TiO_2 -300	36,517	$0,017 \pm 0,002$	0,904
TiO_2 -450	32,907	$0,057 \pm 0,003$	0,971
TiO_2 -600	24,281	$0,054 \pm 0,002$	0,988

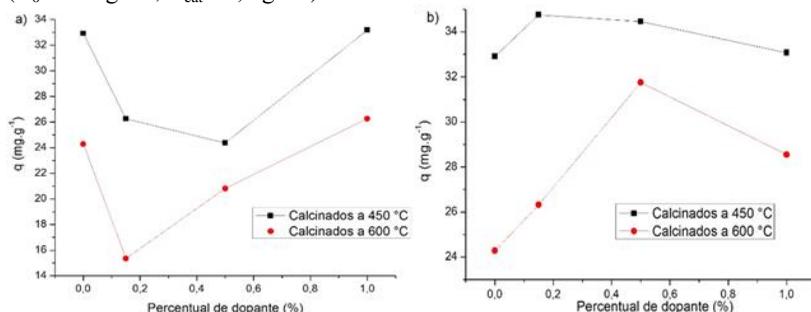
Fonte: próprio autor.

6.3 ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO PELOS FOTOCATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

6.3.1 Capacidade de adsorção de AM sobre os fotocatalisadores dopados com cério e não dopados.

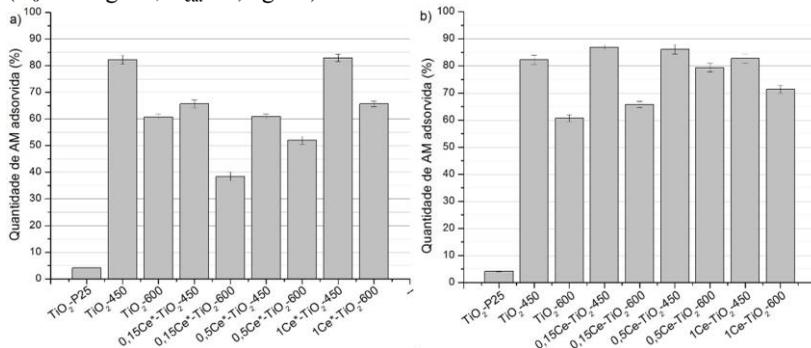
A Figura 25 faz uma comparação entre a capacidade de adsorção do azul de metileno pelos fotocatalisadores não dopados e dopados com cério, a partir do óxido de cério e do nitrato de cério, sob temperaturas de calcinação de 450 e 600 °C.

Figura 25 - Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores de TiO_2 não dopados e dopados com Ce, a partir do (a) óxido de cério e do (b) nitrato de cério. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)



Fonte: próprio autor.

Figura 26 - Quantidade de AM adsorvido pelos fotocatalisadores de TiO_2 não dopados e dopados com Ce, a partir do a) óxido de cério e do b) nitrato de cério. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)



Fonte: próprio autor.

A quantidade de AM adsorvido na superfície do fotocatalisador aumentou com o aumento da área superficial, quando se tem em referência o TiO_2 não dopado (denominado como 0 % de Ce na Figura 25). Para os fotocatalisadores dopados com cério a partir do CeO_2 e do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a relação é a mesma, e o material calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ adsorve mais do que o calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$, devido a sua maior área superficial.

A Figura 26 mostra que os catalisadores preparados, não dopados e dopados com cério, possuem uma alta capacidade de adsorção de azul de metileno, alcançando uma redução de 86,88 % do corante em solução, enquanto o TiO_2 -P25 adsorve apenas 4,17 %.

Para aqueles dopados a partir do óxido de cério (Figura 26a), observa-se que a presença do cério diminui a capacidade de adsorção em relação ao fotocatalisador não dopado, aumentando novamente com o aumento da concentração do metal. Entre eles, há uma concentração ótima de dopante de 1 % de Ce, o qual permaneceu com a mesma capacidade de adsorção do fotocatalisador não dopado.

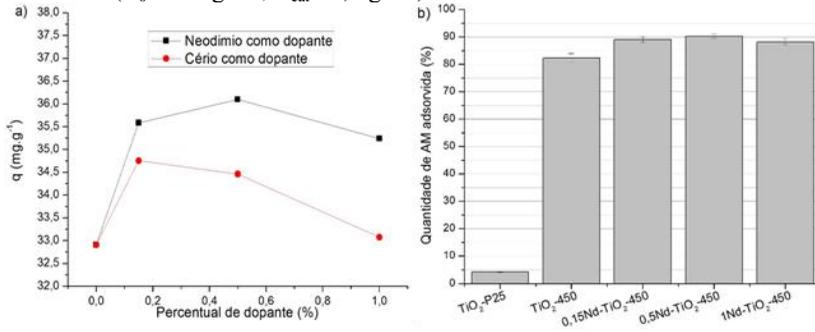
Para os fotocatalisadores dopados a partir do nitrato de cério (Figura 26b), ocorre um aumento da capacidade de adsorção com a dopagem, chegando a uma concentração ótima de dopante de 0,5 %. Essa maior capacidade de adsorção para os fotocatalisadores dopados com Ce a partir do seu nitrato pode estar relacionado com a presença do Ce^{3+} , em função da sua maior estabilidade e menor tamanho de cristalito (ZUAS e HAMIM, 2013; DESHPANDE *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2002).

O aumento da capacidade de adsorção para os fotocatalisadores preparados está diretamente ligada ao método hidrotérmico utilizado, o qual proporciona uma nova morfologia aos materiais, aumentando a área superficial BET, tornando-os mais estáveis numa ampla gama de pH, e aumentando a afinidade entre os fotocatalisadores e o AM, facilitando sua adsorção.

6.3.2 Capacidade de adsorção de AM sobre os fotocatalisadores dopados com neodímio

Na dopagem com neodímio, a relação entre a concentração de dopante e a capacidade de adsorção é semelhante aos dopados com cério a partir de seu nitrato, segundo Figura 27.

Figura 27 - (a) Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores de TiO_2 não dopados e dopados com Ce e Nd, a partir de seus nitratos; e (b) Quantidade de AM adsorvido pelos fotocatalisadores de TiO_2 não dopados e dopados com neodímio. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)



Fonte: próprio autor.

Observa-se que os fotocatalisadores dopados tanto com cério quanto com neodímio adsorvem quantidades semelhantes de AM, na faixa de 82 - 90 %, sendo a capacidade dos fotocatalisadores com neodímio um pouco maior que os fotocatalisadores com cério (Figura 27a). Esse leve aumento deve estar relacionado com a maior área superficial dos fotocatalisadores dopados com neodímio, pois nenhuma outra diferença na superfície foi detectada.

Além da área superficial, a capacidade de adsorção é influenciada por outras características do material, como por exemplo o potencial zeta e a densidade de carga. A densidade de carga superficial é a quantidade de cargas elétricas presentes na superfície de cada fotocatalisador, mostrando uma maior ou menor atração por determinada molécula (SCHWARZ *et al.*, 2006; GROVER, SINGH e PAL, 2013). Este parâmetro pode ser calculado pela Equação 25 (ARJMANDI *et al.*, 2012):

$$\sigma = \frac{E_r E_o PZ}{\sqrt{\frac{E_r E_o k_b T}{q z n}}} \quad (25)$$

onde,

$E_r E_o$ = permissividade da solução ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$);

PZ = potencial zeta da partícula (V);

k_b = constante de Boltzmann ($\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

T = temperatura absoluta (K);

q = carga elementar (C);
 z = valência dos íons (sem unidade);
 n = concentração de partículas na solução ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

A Tabela 13 faz uma comparação entre a área superficial e a densidade de carga dos fotocatalisadores com a quantidade de AM adsorvido.

Observa-se que a quantidade de AM adsorvido é quase independente da quantidade de cério ou neodímio dopado, sendo que a área superficial e afinidade (potencial zeta e densidade de carga superficial) entre fotocatalisador e corante determinam a adsorção. A solução de AM apresentou um pH inicial de 8,4, que é maior do que o ponto de carga zero de todos os fotocatalisadores. Durante a adsorção o pH diminuiu para 6,0. Nessas condições, exceto para o TiO_2 -P25, todos os outros fotocatalisadores apresentaram uma superfície carregada negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), o que poderia explicar a grande quantidade de moléculas de AM adsorvidas.

Tabela 13 - Comparação entre área superficial BET e densidade de carga com a capacidade de adsorção do TiO_2 -P25 e dos fotocatalisadores preparados.

Fotocatalisador	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	σ ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$)	$\sigma \cdot S_{\text{BET}}$ ($\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$)	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
TiO_2 -P25	50,10	$2,10 \times 10^{-5}$	0,0011	1,67
TiO_2 -450	80,28	$3,68 \times 10^{-5}$	0,0030	32,91
TiO_2 -600	47,25	$4,02 \times 10^{-5}$	0,0019	24,28
0,15Ce- TiO_2 -450	92,53	-	-	34,75
0,15Ce- TiO_2 -600	45,66	-	-	26,32
0,5Ce- TiO_2 -450	107,90	$2,41 \times 10^{-5}$	0,0026	34,46
0,5Ce- TiO_2 -600	53,57	$3,26 \times 10^{-5}$	0,0017	31,75
1Ce- TiO_2 -450	73,19	$3,34 \times 10^{-5}$	0,0024	33,08
1Ce- TiO_2 -600	56,61	$3,14 \times 10^{-5}$	0,0018	28,55
0,15Nd- TiO_2 -450	104,70	-	-	35,58
0,5Nd- TiO_2 -450	87,46	$3,59 \times 10^{-5}$	0,0032	36,10
1Nd- TiO_2 -450	84,52	$3,57 \times 10^{-5}$	0,0031	35,24

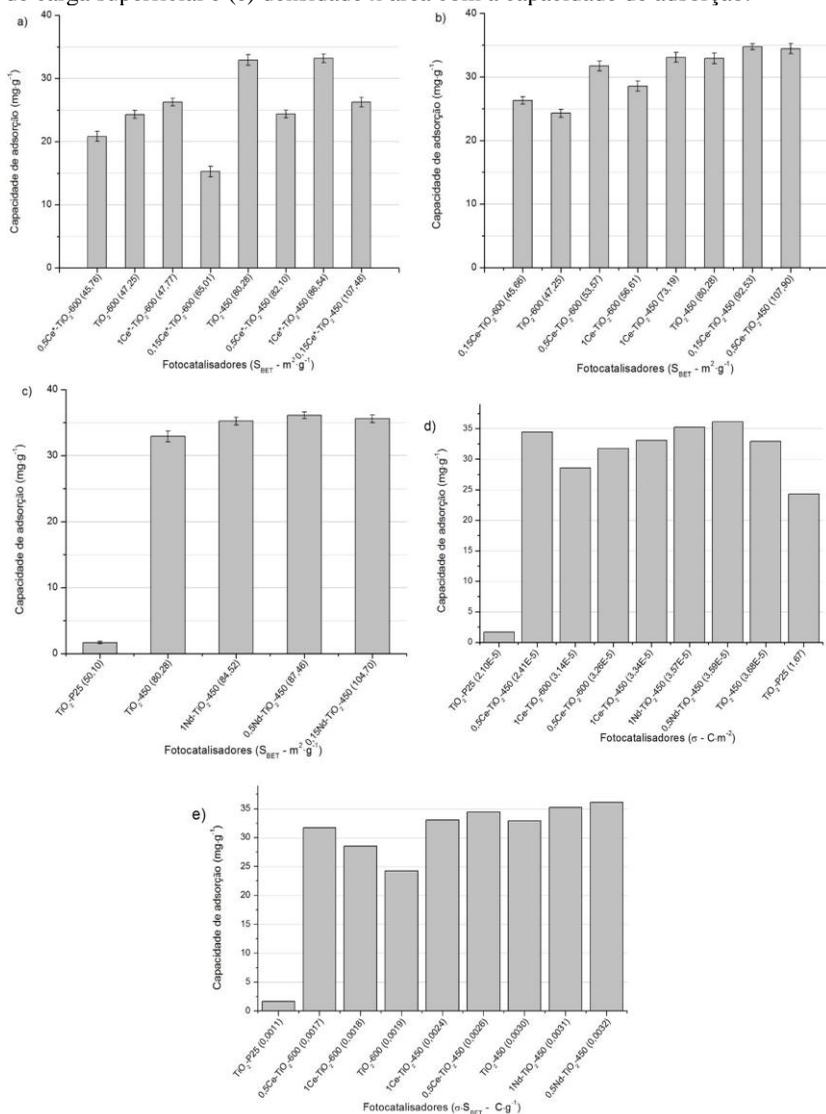
Fonte: próprio autor.

A adsorção do AM na superfície do fotocatalisador desempenha um papel importante no processo de degradação fotocatalítica (MAGESH *et al.*, 2009; TURKI *et al.*, 2014). Conforme mostrado na Tabela 13, a quantidade de AM adsorvida é quase a mesma para todos materiais preparados, e é muito maior do que para o TiO_2 -P25. As

mudanças na morfologia e aspectos elétricos da interface sólido-líquido são responsáveis pelo aumento da capacidade de adsorção do AM nos fotocatalisadores preparados.

Segundo a Figura 28, o fator mais importante que define a adsorção do AM sobre os fotocatalisadores (exceto o $\text{TiO}_2\text{-P25}$) é a extensão da área superficial, pois não se observa uma correlação entre a densidade de cargas ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) com a capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). O aumento da área superficial e a mudança na carga superficial dos materiais proporcionados pelo método hidrotérmico aumentaram a adsorção do corante.

Figura 28 - Relação entre a capacidade de adsorção com o aumento da área superficial BET para os fotocatalisadores dopados com Ce (a) a partir do CeO_2 e (b) a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e os (c) dopados com Nd. Relação entre (d) densidade de carga superficial e (e) densidade x área com a capacidade de adsorção.



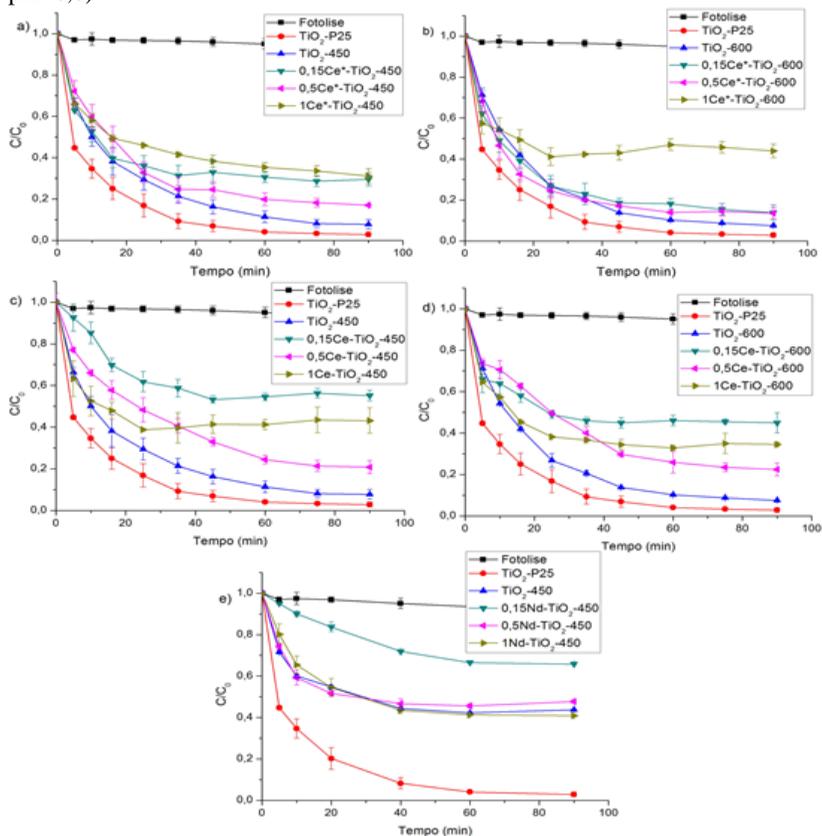
Fonte: Fonte: próprio autor.

6.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ UV NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

6.4.1 Análise da atividade fotocatalítica sob luz UVA

Os fotocatalisadores não dopados e dopados com cério ou neodímio preparados pelo método hidrotérmico foram avaliados quanto sua atividade fotocatalítica sob luz UVA na degradação do corante AM. Como visto anteriormente, a adsorção do corante pelos fotocatalisadores alcançou equilíbrio em 70 minutos de contato. Após esse tempo, a descolorização do AM foi acompanhada e os resultados são apresentados na Figura 29. A Tabela 14 mostra as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a degradação do AM pelos fotocatalisadores. As constantes foram calculadas utilizando os dados cinéticos obtidos nos primeiros 20 min de reação, padronizando e utilizando os principais pontos cinéticos da degradação do AM.

Figura 29 - Cinética de descolorização do AM, sob luz UVA, pelos fotocatalisadores dopados com Ce, a partir do CeO_2 , e calcinados a (a) 450 °C e (b) 600 °C; pelos dopados com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, e calcinados a (c) 450 °C e (d) 600 °C; e pelos dopados (e) com Nd. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

Tabela 14 - Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem na degradação do AM pelos fotocatalisadores, sob luz UVA.

Fotocatalisador	q (mg·g ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ²
Fotólise	-	0,0009±0,0001	0,927
TiO ₂ -P25	1,668	0,081±0,008	0,963
TiO ₂ -P25*	1,668	0,049±0,004	0,994
TiO ₂ -450	32,907	0,057±0,003	0,971
TiO ₂ -600	24,281	0,054±0,002	0,988
0,15Ce*-TiO ₂ -450	26,254	0,049±0,006	0,934
0,15Ce*-TiO ₂ -600	15,252	0,057±0,004	0,974
0,5Ce*-TiO ₂ -450	24,365	0,046±0,002	0,992
0,5Ce*-TiO ₂ -600	20,819	0,062±0,004	0,979
1Ce*-TiO ₂ -450	33,179	0,038±0,005	0,908
1Ce*-TiO ₂ -600	26,264	0,042±0,007	0,883
0,15Ce-TiO ₂ -450	34,753	0,040±0,002	0,943
0,15Ce-TiO ₂ -600	26,317	0,033±0,001	0,930
0,5Ce-TiO ₂ -450	34,460	0,032±0,003	0,967
0,5Ce-TiO ₂ -600	31,752	0,031±0,001	0,926
1Ce-TiO ₂ -450	33,075	0,049±0,005	0,877
1Ce-TiO ₂ -600	28,552	0,048±0,004	0,930
0,15Nd-TiO ₂ -450	35,582	0,009±0,0002	0,995
0,5Nd-TiO ₂ -450	36,097	0,038±0,005	0,929
1Nd-TiO ₂ -450	35,236	0,030±0,004	0,927

Fonte: próprio autor.

Observa-se que os fotocatalisadores preparados e dopados com cério ou neodímio possuem uma atividade fotocatalítica menor que o TiO₂-P25, assim como reportado por alguns autores (BELVER *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2016; RAPSOMANIKIS *et al.*, 2014).

Entre os dopados, observa-se que a dopagem do TiO₂ com Ce, a partir do CeO₂, proporcionou uma diminuição na capacidade de adsorção, o que diminuiu a atividade fotocatalítica.

Entre os fotocatalisadores preparados dopados e não dopados, segundo os dados da Tabela 14, observa-se uma relação entre a concentração de dopante presente no fotocatalisador e sua atividade fotocatalítica, sendo que há uma porcentagem ótima de 0,5, acima ou abaixo disso a capacidade de degradação diminui.

O fotocatalisador com maior atividade fotocatalítica sob luz UV continua sendo o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($0,081 \text{ min}^{-1}$), mesmo adsorvendo somente uma pequena quantidade de AM ($1,67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Isso se deve à sua alta capacidade de produzir radicais $\cdot\text{OH}$, o qual possui maior potencial oxidante. Os fotocatalisadores preparados (dopados e não dopados) possuem uma alta capacidade de adsorção, e a grande quantidade de AM presente nas suas superfícies prejudica a formação de radicais hidroxila, facilitando a formação de oxigênio singlete através das lacunas fotogeradas.

Xue *et al.* (2011) produziram nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotermal e doparam com 0,1-0,5 % (razão molar) de cério pelo método de impregnação. Os autores concluíram que a atividade fotocatalítica na degradação do glifosfato sob luz UV diminui a medida que aumenta a quantidade de cério nos nanotubos de TiO_2 . Eles afirmam que uma quantidade elevada de dopante faz com que o cério passe a ser um centro de recombinação dos pares e^-/h^+ .

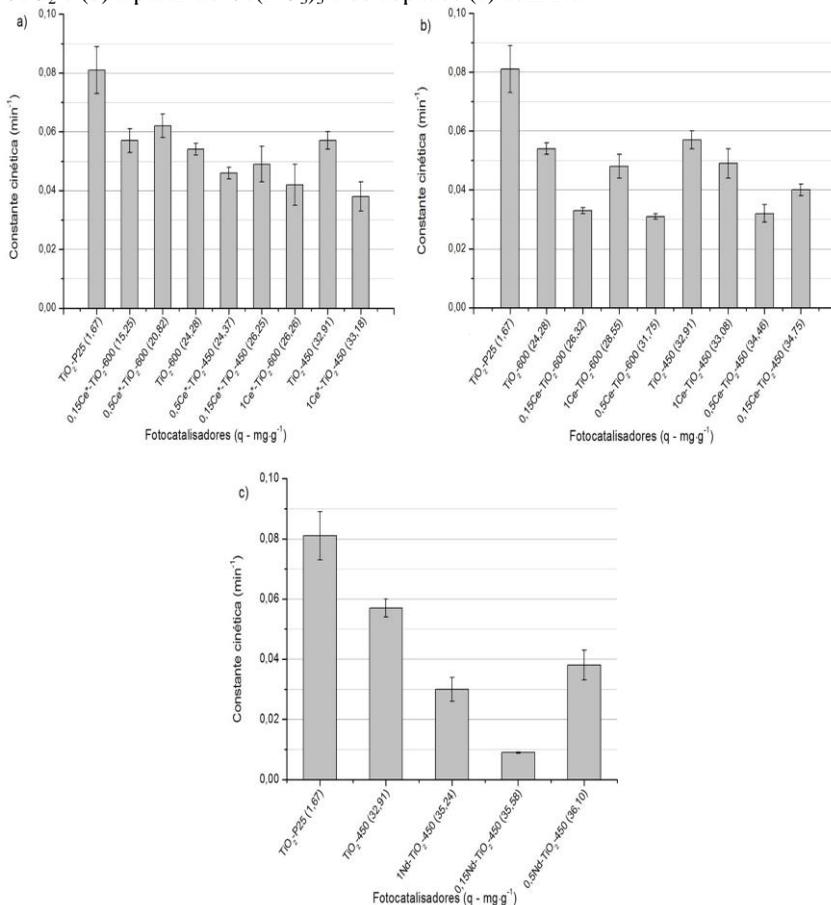
Kralchevska *et al.* (2012) mostraram que fotocatalisadores de TiO_2 dopados com Nd exibem menor atividade do que o P25 sob luz UV e concluíram que, dependendo das condições de síntese dos fotocatalisadores, como aeração e condições térmicas, e do tipo de contaminante, como por exemplo um corante ou um composto de matriz complexa como um herbicida, a dopagem não leva a uma melhoria significativa da atividade fotocatalítica de TiO_2 . Cada método de síntese proporciona características superficiais distintas no material, o que pode proporcionar uma interação maior ou menor com determinado poluente.

O $\text{TiO}_2\text{-P25}$ possui uma capacidade de adsorção muito menor que os demais fotocatalisadores, interferindo na velocidade de degradação do AM, já que a concentração inicial de corante em solução na fotocatalise acaba sendo muito maior nas reações com o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ do que com os fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico. Com isso, calculou-se uma nova constante cinética $\text{TiO}_2\text{-P25}^*$ normalizando a cinética de degradação com a concentração inicial de AM próxima as demais reações fotocatalíticas, resultando em um valor de $0,049 \text{ min}^{-1}$. Assim, observa-se que os fotocatalisadores preparados neste trabalho possuem constantes cinéticas próximas ou até maiores que $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Comparando a capacidade de adsorção e a constante cinética de todos os fotocatalisadores preparados neste trabalho (Figura 30), conclui-se que, sob luz UV, quanto menor a capacidade de adsorção de AM, maior será a atividade fotocatalítica, apesar de ter alguns pontos

fora da curva, essa é a tendência. A alta área superficial e a mudança na carga superficial dos materiais proporcionados pelo método hidrotérmico influenciam no mecanismo de geração de radicais livres oxidantes responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos em solução aquosa. Os resultados das análises de XPS confirmam esta hipótese, pois foi detectado uma maior concentração de íons superóxido e/ou seus derivados na superfície dos fotocatalisadores, e uma menor concentração de radicais hidroxilas.

Figura 30 - Relação entre as constantes cinéticas sob luz UV com o aumento da capacidade de adsorção para os fotocatalisadores dopados com Ce (a) a partir do CeO_2 e (b) a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e os dopados (c) com Nd.



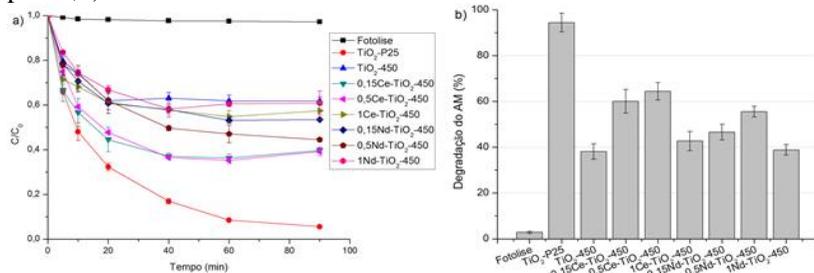
Fonte: Fonte: próprio autor.

6.4.2 Análise da atividade fotocatalítica sob luz UVB

A fim de avaliar a influência do tipo de radiação nos testes fotocatalíticos, os fotocatalisadores dopados com cério ou neodímio, a partir dos seus nitratos, e calcinados a 450 °C tiveram suas atividades fotocatalíticas avaliadas sob radiação de luz UVB. A luz UVB utilizada nestes experimentos é monocromática, emite fótons em comprimento de onda único (318 nm) e possui uma potência muito menor (9 W), enquanto a luz UVA provém de uma lâmpada de 80 W e emite fótons com comprimento de onda dentro do UV e visível (picos em 365 e 550 nm). Como visto no item 2.1.1.3 deste trabalho, a fotocatalise pode ser influenciada pela energia do fóton emitido pela fonte luminosa, que está relacionada com o comprimento de onda emitido pela luz, e pelo fluxo luminoso. A potência também pode interferir, já que está relacionada com a quantidade de fótons emitidos num determinado tempo.

A energia do fóton está relacionada com a energia necessária para ativar o elétron da banda de valência para a banda de condução, para formar os radicais oxidantes e então degradar o composto orgânico. Quando os fotocatalisadores são irradiados por fótons menos energéticos (UV), se faz necessário uma quantidade maior de dopante para que se consiga ativar o TiO_2 . Os resultados sob luz UVB são mostrados na Figura 31 e as constantes cinéticas são mostradas na Tabela 15. As constantes foram calculadas utilizando os dados cinéticos obtidos nos primeiros 20 min de reação, padronizando e utilizando os principais pontos cinéticos da degradação do AM.

Figura 31 - (a) Cinética de descolorização do AM sob luz UVB e (b) Quantidade de AM removido pelos fotocatalisadores preparados e dopados com Ce e Nd, a partir de seus nitratos. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

Tabela 15 - Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem na degradação do AM pelos fotocatalisadores, sob luz UVB.

Fotocatalisador	q (mg·g⁻¹)	k (min⁻¹)	R²
Fotólise	-	0,00073 ± 0,00016	0,8092
TiO ₂ -P25	1,668	0,04853 ± 0,00411	0,96517
TiO ₂ -450	32,907	0,01513 ± 0,00336	0,7935
0,15Ce-TiO ₂ -450	34,753	0,02996 ± 0,00514	0,86812
0,5Ce-TiO ₂ -450	34,460	0,02906 ± 0,00382	0,91907
1Ce-TiO ₂ -450	33,075	0,01757 ± 0,00418	0,7689
0,15Nd-TiO ₂ -450	35,582	0,01716 ± 0,00341	0,82923
0,5Nd-TiO ₂ -450	36,097	0,01969 ± 0,00239	0,93022
1Nd-TiO ₂ -450	35,236	0,01578 ± 0,00228	0,90344

Fonte: próprio autor.

Pela Figura 31 e pelas constantes cinéticas da Tabela 15, observa-se que o TiO₂-P25 continua sendo o mais eficiente na fotodegradação do AM sob UVB. A radiação por fótons mais energéticos (UVB) não aumenta a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores de TiO₂ preparados, indicando que o fluxo luminoso (potência) também influencia, pois enquanto a lâmpada UVB possui uma potência de 9W, a UVA possui 80W.

Avaliando os fotocatalisadores dopados com cério e neodímio, observa-se que os mais eficientes continuam sendo os dopados com 0,5 % do metal (0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450). Assim como sob luz UVA, a capacidade de adsorção influencia na atividade fotocatalítica. Porém, aqui também se observa que alta capacidade de adsorção acaba mascarando a eficiência fotocatalítica de cada fotocatalisador.

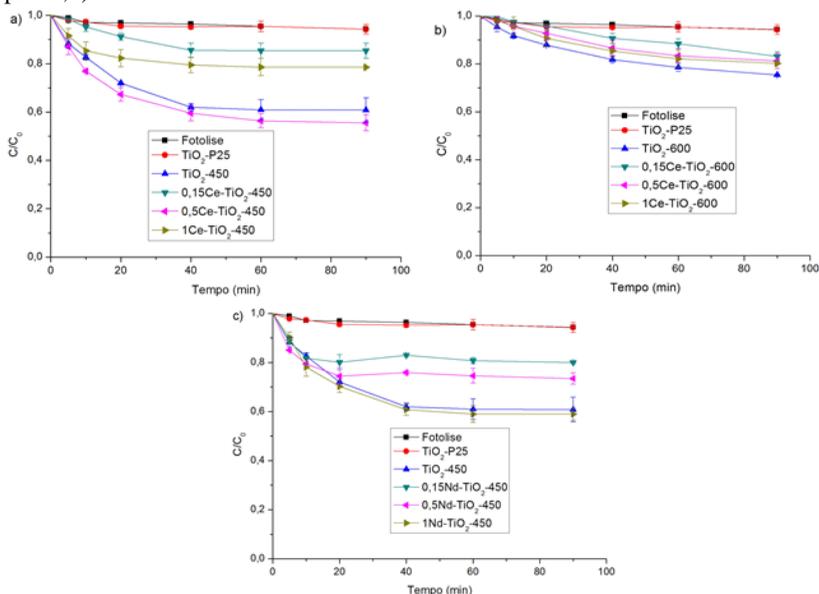
Durante os experimentos, uma observação foi feita: no final da etapa de adsorção, os fotocatalisadores apresentavam uma coloração azulada devido a alta concentração de AM presente em suas superfícies. Após a irradiação luminosa (UVA ou UVB), a coloração mudava do azul para o roxo, indicando que a molécula de AM adsorvida estava sendo degradada na superfície no fotocatalisador.

6.5 ATIVIDADE DOS FOTOCATALISADORES SOB LUZ VISÍVEL NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Os fotocatalisadores dopados com cério e neodímio, a partir de seus nitratos, também foram avaliados pela fotodegradação do AM sob

luz visível. A Figura 32 mostra as cinéticas de degradação obtidas nos experimentos e a Tabela 16 as constantes cinéticas para cada fotocatalisador. As constantes foram calculadas utilizando os dados cinéticos obtidos nos primeiros 20 min de reação, padronizando e utilizando os principais pontos cinéticos da degradação do AM.

Figura 32 - Cinética de descolorização do AM, sob luz visível, pelos fotocatalisadores dopados com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, e calcinados a (a) 450 °C e (b) 600 °C; e pelos dopados (e) com Nd. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

Avaliando os resultados apresentados na Figura 32 e as constantes cinéticas da Tabela 16, observa-se que os fotocatalisadores de TiO₂ preparados pelo método hidrotérmico possuem uma atividade fotocatalítica muito maior que o TiO₂-P25 na degradação do AM sob luz visível.

Entre os fotocatalisadores dopados, os que obtiveram maior atividade foram os dopados com 0,5 % de Ce e Nd calcinados a 450 °C (0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450). A análise refletância difusa indica uma diminuição no valor de band gap e um aumento da absorção de luz na região do visível para estes fotocatalisadores. Resultados semelhantes

foram obtidos por outros autores (SUN *et al.*, 2015; BELVER *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2016; THOMAS, RADHIKA e YOON, 2016).

Tabela 16 - Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a degradação do AM pelos fotocatalisadores preparados não dopados e dopados com Ce e Nd, sob luz visível.

Fotocatalisador	q (mg·g⁻¹)	k (min⁻¹)	R²
Fotólise	-	0,00124±0,00026	0,818
TiO ₂ -P25	1,668	0,00249±0,00028	0,841
TiO ₂ -450	32,907	0,01734±0,00011	0,957
TiO ₂ -600	24,281	0,00703±0,00059	0,961
0,15Ce-TiO ₂ -450	34,753	0,00458±0,00021	0,991
0,15Ce- TiO ₂ -600	26,317	0,00213±0,00025	0,985
0,5Ce-TiO ₂ -450	34,460	0,02143±0,00169	0,920
0,5Ce- TiO ₂ -600	31,752	0,00381±0,00017	0,997
1Ce-TiO ₂ -450	33,075	0,01131±0,00161	0,836
1Ce- TiO ₂ -600	28,552	0,00499±0,00014	0,990
0,15Nd-TiO ₂ -450	35,582	0,01350±0,00246	0,879
0,5Nd-TiO ₂ -450	36,097	0,01924±0,00314	0,901
1Nd-TiO ₂ -450	35,236	0,01830±0,00185	0,960

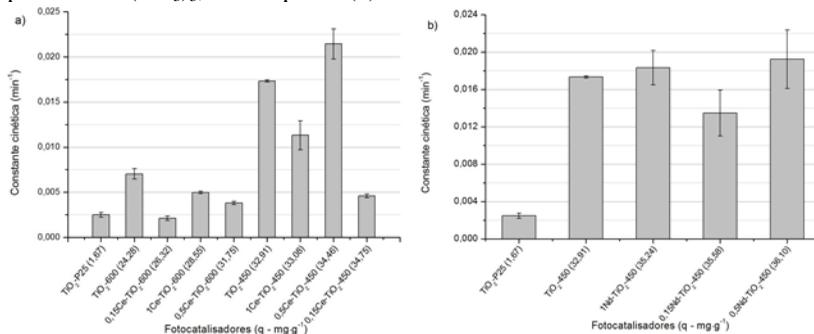
Fonte: próprio autor.

Porém, alguns estudos mostram resultados conflitantes. Inturi *et al.* (2014) doparam TiO₂ com 20% de cério (razão atômica) e avaliaram sua atividade fotocatalítica na degradação de acetonitrila. A dopagem com cério não alterou as propriedades e a atividade fotocatalítica sob luz visível, sendo ainda necessário luz UV para ativar o fotocatalisador e degradar o composto.

Um dos principais fatores que afetam o desempenho de um catalisador no processo de degradação é a área superficial, porque quanto maior a área de superfície, maior será a adsorção e, portanto, maior a degradação (RAPSOMANIKIS *et al.*, 2014). A extensão da área superficial aumentou a capacidade de adsorção (Tabelas 8 e 16) e a taxa de degradação de AM sob luz visível, uma vez que os fotocatalisadores mais ativos (0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450) são aqueles com maior área superficial. Portanto, um conteúdo de Ce ou Nd adequado poderia garantir a manutenção da extensão da área de superfície durante a síntese.

Comparando a capacidade de adsorção e a constante cinética dos fotocatalisadores avaliados anteriormente (Figura 33), conclui-se que, sob luz visível, quanto maior a capacidade de adsorção de AM, maior é a atividade fotocatalítica. A alta área superficial e a mudança na carga superficial dos materiais proporcionados pelo método hidrotérmico aumentaram a adsorção do corante e promoveram uma maior formação de íons superóxido e/ou seus derivados na superfície dos fotocatalisadores. Além de que o corante na superfície auxilia na formação de oxigênio singlete sob luz visível, aumentando a fotodegradação do AM.

Figura 33 - Relação entre as constantes cinéticas sob luz visível com o aumento da capacidade de adsorção para os fotocatalisadores dopados (a) com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, e os dopados (b) com Nd.



Fonte: próprio autor.

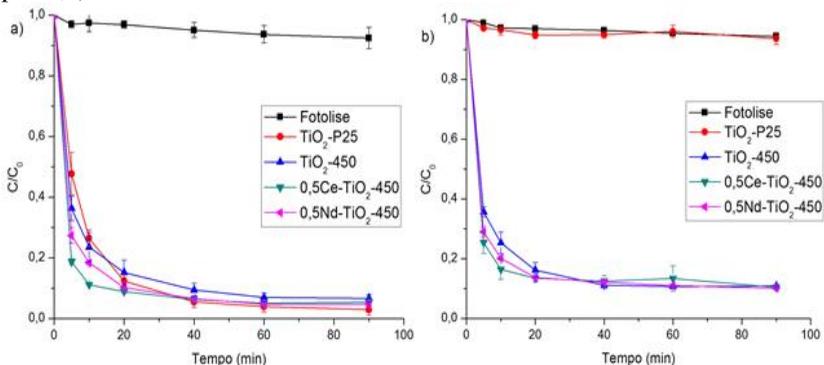
6.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS EM ÚNICA ETAPA: ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE OCORRENDO SIMULTANEAMENTE

Nos resultados mostrados anteriormente, observa-se que a dopagem com cério e neodímio aumenta a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores somente sob luz visível, enquanto que, sob luz UV, o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ continua sendo o mais ativo.

Para confirmar estes resultados, o teste em única etapa foi realizado, onde as etapas de adsorção e reação fotocatalítica acontecem simultaneamente. Este tipo de teste vem simular uma possível aplicação em tratamento de efluente industrial, pois o material é adicionado ao efluente líquido a ser tratado e ativado pela luz solar para assim realizar a degradação, ocorrendo adsorção e fotodegradação ao mesmo tempo.

Nestes testes foram avaliados o a degradação do azul de metileno pelos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e $\text{TiO}_2\text{-450}$, utilizados como bases para comparação, e pelos fotocatalisadores dopados $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$, citados anteriormente como aqueles com melhor atividade fotocatalítica entre os dopados. Os resultados cinéticos são mostrados na Figura 34 e Tabela 17.

Figura 34 - Cinética de descolorização do AM pelos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ em única etapa (adsorção + fotocatalise) sob luz (a) UV e (b) visível. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

Tabela 17 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$, na degradação do AM em única etapa (adsorção + fotocatalise), sob luz UV e visível.

Irradiação	Fotocatalisador	k (min^{-1})	Erro (min^{-1})	R ²
UVA	Fotólise	0,00091	0,00010	0,927
	$\text{TiO}_2\text{-P25}$	0,12707	0,00188	0,999
	$\text{TiO}_2\text{-450}$	0,11562	0,01200	0,968
	$0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$	0,24177	0,02773	0,962
	$0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$	0,19548	0,03371	0,916
Visível	Fotólise	0,00124	0,00026	0,818
	$\text{TiO}_2\text{-P25}$	0,00460	0,00018	0,995
	$\text{TiO}_2\text{-450}$	0,12361	0,01263	0,969
	$0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$	0,16307	0,01316	0,981
	$0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$	0,18070	0,02614	0,940

Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 34, nota-se que tanto sob luz UVA quanto sob luz visível, os fotocatalisadores dopados 0,5-Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450 possuem uma cinética de degradação do azul de metileno mais rápida, apesar de alcançarem o mesmo percentual final de degradação em 90 minutos de reação.

A Tabela 17 mostra que, sob luz UVA, o fotocatalisador TiO₂-450 e o TiO₂-P25 possuem constantes de velocidade semelhantes e que os fotocatalisadores dopados com Ce e Nd possuem constantes 2 e 1,5 vezes maiores, respectivamente. O mesmo resultado não pôde ser observado nos testes anteriores, quando se realizava a etapa de adsorção e fotocatalise separadamente. Assim, confirma-se que as etapas de adsorção e fotocatalise devem acontecer simultaneamente e que há um aumento da atividade fotocatalítica pela dopagem do TiO₂ com Ce ou Nd, tanto sob luz UVA como luz visível.

Para a degradação sob luz visível, observa-se um aumento de 80 % na degradação do AM em apenas 90 min de reação para os fotocatalisadores preparados, enquanto o TiO₂-P25 degrada apenas 10 % do corante no mesmo intervalo de tempo. Entre os fotocatalisadores dopados, as constantes de velocidades de degradação são semelhantes, possuindo um aumento de 1,4 vezes quando comparados ao TiO₂-450.

Nenhum trabalho da literatura relata este tipo de teste para fotocatalisadores de TiO₂ dopados com cério e neodímio, observando a importância dos resultados apresentados na Figura 34, os quais mostram a real atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores e sua usabilidade em tratamentos de efluentes líquido sob luz visível.

6.7 REUSO DOS FOTOCATALISADORES

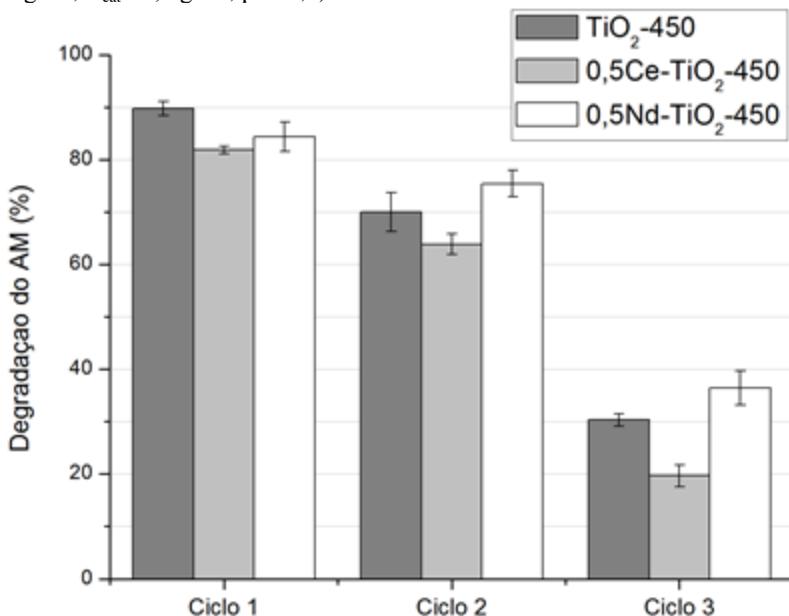
Com o objetivo de avaliar a estabilidade dos fotocatalisadores preparados com maior atividade fotocatalítica, realizou-se o teste de reuso avaliando a degradação do AM pelo TiO₂-450, 0,5Ce- TiO₂-450 e 0,5Nd- TiO₂-450 sob luz visível. Estes testes foram realizados durante três ciclos consecutivos, de forma que em cada ciclo ocorresse a fotodegradação do AM em única etapa (adsorção e fotocatalise ocorrendo simultaneamente) (Figura 35).

Cada ciclo corresponde a reação fotocatalítica durante 90 min, onde é alcançada uma máxima degradação (~100 % de descolorização). No final de cada ciclo, é adicionado um volume concentrado do corante para que os ciclos sempre iniciem com a mesma concentração inicial de AM (20 mg·L⁻¹).

Nota-se que no primeiro ciclo todos os fotocatalisadores testados alcançam percentuais de degradação de azul de metileno semelhantes (90%). Nos ciclos seguintes, observa-se que o 0,5Nd-TiO₂-450 tem maior desempenho, já que a degradação do AM é maior que os demais. Este resultado indica que o neodímio oferece uma maior estabilidade ao material e, possivelmente, uma maior capacidade de degradar o composto adsorvido na superfície, deixando disponível o sítio para uma nova molécula.

Estudos anteriores chegaram a uma diminuição de no máximo 10 % na capacidade de fotodegradação de corantes após 3 ciclos (RAPSOMANIKIS *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2016). O decaimento encontrado nos experimentos é devido a alta capacidade de adsorção dos fotocatalisadores, onde a alta concentração de corante nas superfícies dos fotocatalisadores acaba reduzindo a eficiência de degradação (HERRMANN, 2010).

Figura 35 - Testes de reuso dos fotocatalisadores TiO₂-450, 0,5Ce-TiO₂-450 e 0,5Nd-TiO₂-450 na degradação do AM em única etapa, sob luz visível. (C₀=20 mg·L⁻¹; C_{cat.}=0,5 g·L⁻¹; pH=6,0)



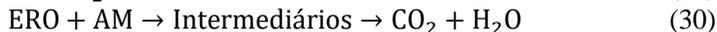
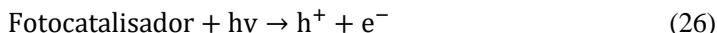
Fonte: próprio autor.

6.8 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO (ERO) NA FOTODEGRADAÇÃO DO AM

Quando um semicondutor absorve fótons com uma energia maior que seu band gap os elétrons são ativados para a banda de condução, criando pares e^- /lacuna. Os elétrons excitados podem ser combinados com as espécies mais próximas à superfície do fotocatalisador e, assim, as espécies reativas de oxigênio podem ser produzidas em meio aquoso.

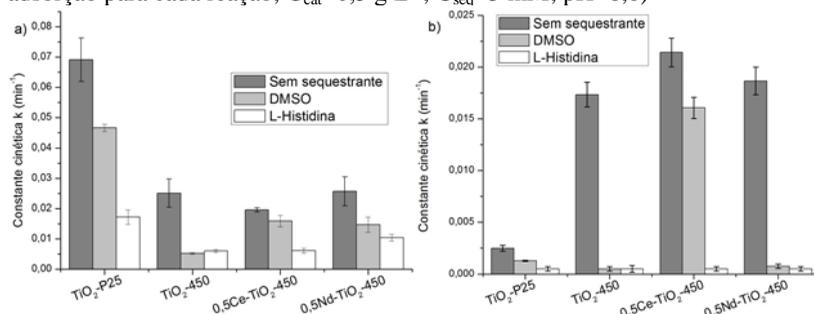
Os reagentes utilizados como sequestrantes retardam ou inibem a degradação do composto poluente, pois possuem afinidade com determinadas espécies reativas de oxigênio e assim o retiram do meio para realizarem a degradação. A L-histidina é um aminoácido aromático ($C_6H_9N_3O_2$) com grupo funcional imidazol, o qual possui afinidade com radicais de oxigênio singlete. O DMSO é um composto de fórmula $(CH_3)_2SO$ com uma dupla ligação, capaz de extrair os radicais hidroxila do meio.

É bem sabido que o radical hidroxila ($\cdot OH$) é um oxidante muito forte e é a espécie dominante no processo fotocatalítico (MILLS e HUNTE, 1997; HERMANN, 2010). Na ausência de aceitadores de elétrons adequados, a recombinação é extremamente eficiente e, portanto, representa uma grande perda de energia, limitando a conquista de um alto rendimento quântico. No entanto, outras espécies reativas de oxigênio podem estar envolvidas na degradação do AM (Equações 26 a 30), como 1O_2 , $\cdot OH$, O_2H , etc.



Para estudar ainda mais o processo fotocatalítico, foi realizada uma comparação da atividade fotocatalítica na presença de sequestrantes de radicais usando L-histidina como sequestrador de oxigênio singlete 1O_2 e DMSO como sequestrador de radicais hidroxilas $\cdot OH$. Os resultados são apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM por $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ na presença de sequestrantes de ERO sob luz (a) UV e (b) visível. (C_0 é o último ponto de adsorção para cada reação; $C_{\text{cat}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{seq}}=5 \text{ mM}$; $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

Os resultados da Figura 36a revelam que a adição de DMSO tem uma influência negativa sobre a eficiência de degradação do AM, indicando que o DMSO pode consumir $\cdot\text{OH}$ em solução aquosa para bloquear a reação fotocatalítica sob luz UV. Estes resultados sugerem que $\cdot\text{OH}$ foi parcialmente responsável pela fotooxidação usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

A Figura 36a mostra que, na ausência de qualquer sequestrante de radicais, os fotocatalisadores estudados têm uma velocidade cinética mais alta que quando ocorre a retirada de ERO da reação, sendo o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ o mais ativo sob a luz UV. A degradação de AM para os fotocatalisadores $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ sob luz UV sofrem maior influência quando se usa L-histidina (sequestrante de oxigênio singlete), já que foi visto pela análise de XPS que eles possuem uma maior concentração deste radical em suas superfícies.

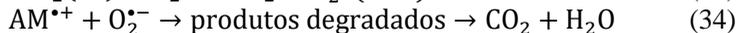
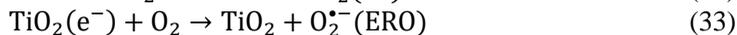
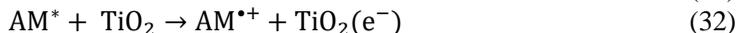
A reação do AM com $\text{TiO}_2\text{-P25}$, tanto por luz UV quanto luz visível, sofre menos inibição com DMSO do que com L-histidina, indicando que outros radicais fotogerados ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, O_2H) também estão envolvidos na degradação. Sabe-se que $\cdot\text{OH}$ tem um maior potencial de oxidação, porém é mais propenso a perda de eficiência em complexos aquosos. O $\text{O}_2^{\cdot-}$ é mais seletivo e menos afetado na presença de compostos orgânicos (BRAME *et al.*, 2014).

Por outro lado, sob luz visível (Figura 36b), observa-se que o $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ é o que tem maior atividade. Como visto, isso está relacionado à sua alta área superficial BET (Tabela 8) e pelo alto contato entre o cério e o titânio, o que resulta em uma alta capacidade de

adsorção, facilitando na transferência de um elétron dos anéis aromáticos de AM para a lacuna fotogerada na superfície do fotocatalisador, ocorrendo a fotossensibilização do TiO_2 .

A adição de L-histidina, que atua como um eliminador de radicais de oxigênio singlete, quase inibiu completamente a reação de AM para os fotocatalisadores preparados, sob luz visível, indicando que o mecanismo de degradação ocorre por meio de uma reação com os radicais de oxigênio produzidos na banda de condução pela reação do oxigênio dissolvido com os elétrons fotogerados ou pela molécula de corante adsorvida excitada pela luz.

Durante a fotocatalise irradiada sob luz visível (Figura 36b) dois tipos de mecanismos podem estar envolvidos: o mecanismo direto, pela ação de um uma lacuna fotogerada como o oxidante através da transferência de elétrons (Equações 31 a 34) ou um mecanismo indireto, pela ação de radicais $\cdot\text{OH}$, abstraindo átomos de H da molécula orgânica ou adicionando as duplas ligações $\text{C}=\text{C}$ presentes na molécula (Equações 26 a 30) (MILLS, O'ROURKE e MOORE, 2015). Este último pode ocorrer na superfície do catalisador ou em solução, em ambos os casos o elétron é injetado a partir da molécula de corante excitada adsorvida na superfície do catalisador na banda de condução do fotocatalisador. Assim, o elétron que está preso pelo oxigênio molecular presente na superfície do fotocatalisador gera radicais altamente ativos que são responsáveis pela fotodegradação de moléculas de AM. A fotocatalise sensibilizada pelo corante na superfície de TiO_2 pode ser promovida conforme as seguintes reações:



Uma grande quantidade de corante adsorvido na superfície do fotocatalisador quando irradiado por luz visível aumenta a degradação fotocatalítica de AM por Ce- TiO_2 e Nd- TiO_2 sendo sensibilizado pelo corante (XIE, YUAN e LI, 2005b). O contato efetivo entre a terra rara e o titânio pode influenciar a atividade promovendo uma separação efetiva de carga e deixando as lacunas fotogeradas disponíveis para adsorção e reação química. O que não ocorre sob luz UV.

Os resultados confirmam que a degradação do AM pelo TiO_2 -P25 é mediada tanto pela reação superficial (nas lacunas fotogeradas) como

pelos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). Por outro lado, a degradação do AM por TiO_2 -450, 0,5Ce- TiO_2 -450 ou 0,5Nd- TiO_2 -450 é quase totalmente mediada pelo oxigênio singlete e pelos radicais hidroxila.

6.9 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ UVA E VISÍVEL E DETERMINAÇÃO DAS ERO NA FOTODEGRADAÇÃO DO PVP

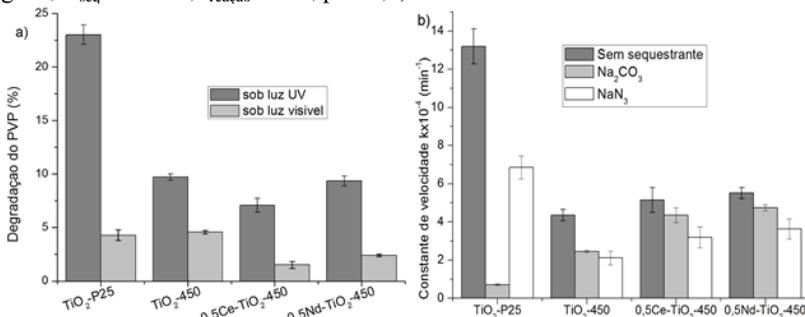
Os fotocatalisadores preparados pelo método hidrotérmico e avaliados quanto a atividade fotocatalítica na degradação do AM também foram avaliados na degradação de um composto de matriz complexa, o polímero solúvel PVP. O objetivo destes experimentos foi comprovar a atividade dos fotocatalisadores preparados usando um composto que não fosse adsorvido, já que a degradação do AM sofre a fotossensibilização.

As mesmas condições experimentais foram utilizadas: 70 min de contato entre a solução de PVP ($0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e o fotocatalisador ($0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) no escuro para que etapa de adsorção entre em equilíbrio. Logo após, a mistura foi irradiada por uma fonte luminosa (lâmpada UV ou visível). As reações de degradação do PVP foram acompanhadas por 4 horas. Os fotocatalisadores avaliados nesta etapa foram: TiO_2 -P25, TiO_2 -450, 0,5Ce- TiO_2 -450 e 0,5Nd- TiO_2 -450, selecionados nas etapas anteriores, com uma maior atividade fotocatalítica na degradação do AM.

Os resultados da degradação fotocatalítica de PVP sob luz visível ou UV (Figura 37a) mostraram que os fotocatalisadores preparados têm menor atividade do que o TiO_2 -P25 sob luz UV, mesmo com uma alta área superficial. Uma vez que o PVP não é adsorvido na superfície do sólido, parece que a geração dos pares e^-/h^+ e dos radicais hidroxilas são os principais fatores responsáveis pela degradação da PVP (SUAVE, JOSÉ e MOREIRA, 2017).

Como a capacidade de adsorção de PVP pelos fotocatalisadores utilizados neste trabalho é desprezível, devido ao seu alto tamanho molecular e à baixa afinidade da PVP, nenhum efeito era esperado para os dopados com Ce ou Nd sobre a degradação de PVP sob luz visível, pois a fotossensibilização é um mecanismo ausente na degradação da PVP sob luz visível, como encontrado neste trabalho (Figura 37a).

Figura 37 - (a) Degradação fotocatalítica do PVP sob luz UV e visível e (b) Constantes cinética de pseudo-primeira ordem na degradação do PVP na presença de sequestrantes de ERO, sob luz UV para os fotocatalisadores TiO_2 -P25, TiO_2 -450, $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 e $0,5\text{Nd-TiO}_2$ -450. ($C_0 = 0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{seq}} = 5 \text{ mM}$; $t_{\text{reação}} = 4 \text{ h}$; $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

Os testes de degradação de polímero de PVP também foram realizados com o uso de sequestrantes de radicais sob luz UV (NaN_3 e como Na_2CO_3 , como sequestrantes de $^1\text{O}_2$ e $\cdot\text{OH}$, respectivamente). A cinética da degradação de PVP segue uma reação de pseudo-primeira ordem (SUAVE, JOSÉ e MOREIRA, 2017) e a Figura 37b mostra as constantes cinética para a degradação de PVP sob luz UV pelos fotocatalisadores avaliados, com a presença ou ausência de sequestrantes de radicais. As constantes foram calculadas utilizando os dados cinéticos obtidos durante as 4 h de reação.

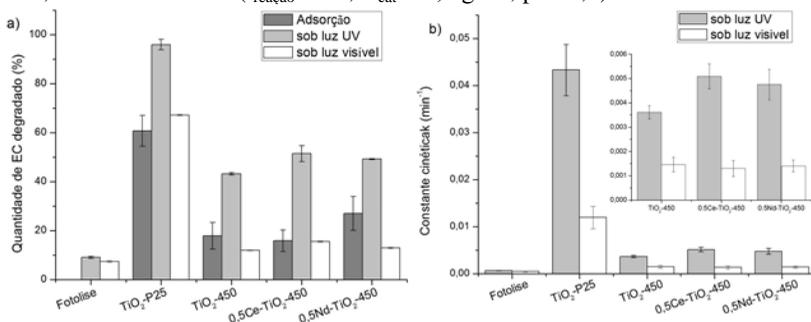
O TiO_2 -P25 é o fotocatalisador mais ativo sob luz UV e quando o sequestrante de $\cdot\text{OH}$ (Na_2CO_3) é usado, a degradação é quase totalmente inibida, enquanto que os demais fotocatalisadores avaliados atuam na degradação predominantemente através do oxigênio singlete. Assim, espera-se que os fotocatalisadores preparados dopados e não dopados formam uma quantidade menor de $\cdot\text{OH}$ por meio da oxidação da molécula de água em relação ao TiO_2 -P25, produzindo uma quantidade maior de outras espécies de radicais, como por exemplo o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). Essa hipótese pode ser confirmada pela análise de XPS, pelos espectros em alta resolução para O 1s das amostras analisadas, onde detectou-se uma quantidade maior do íon superóxido e/ou seus derivados, como o oxigênio singlete, na superfície do fotocatalisador.

6.10 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ UV E VISÍVEL NA FOTODEGRADAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA COLORIDA: REAÇÕES EM ÚNICA ETAPA

Os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ também foram avaliados na degradação de água residuária colorida (EC), afim de comprovar a atividade dos fotocatalisadores preparados usando os testes em única etapa (adsorção e fotocatalise ocorrendo simultaneamente).

Os resultados de adsorção (Figura 38a) mostraram que os fotocatalisadores preparados dopados e não dopados possuem a mesma capacidade de adsorção de EC, em torno de 20%, enquanto o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ adsorve em torno de 60% do corante presente na EC. Essa diferença entre as capacidades de adsorção do EC e do AM é devido à afinidade entre o composto e os fotocatalisadores, envolvendo tamanho de moléculas e de partículas e pH de solução.

Figura 38 - (a) Quantidade de EC adsorvido e fotodegradado sob luz UV e visível e (b) Constantes cinética de pseudo-primeira ordem na degradação de EC em única etapa, para $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$, sob UV e visível. ($t_{\text{reação}} = 4\text{h}$; $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$)



Fonte: próprio autor.

A Figura 38a mostra que os fotocatalisadores dopados com Ce e Nd possuem maior atividade fotocatalítica que o $\text{TiO}_2\text{-450}$ sob luz UV, atingindo um valor de 50% de degradação em 4 horas de reação. Há influência de vários fatores na degradação fotocatalítica de corantes têxteis, como a concentração inicial de cada corante e pH (BARKUL *et al.*, 2017). Neste estudo, os fotocatalisadores dopados apresentaram uma melhora de 30% na taxa de degradação do efluente em comparação com $\text{TiO}_2\text{-450}$ sob luz UV (0,0035 a 0,005 min^{-1}). Enquanto sob luz visível,

os fotocatalisadores atingiram apenas 15% de degradação em 4 horas de reação.

Neste estudo de degradação, como a reação ocorreu em única etapa (adsorção e fotocatalise ocorrendo simultaneamente), o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ teve a maior capacidade de degradação ($0,043 \text{ min}^{-1}$) devido a sua maior capacidade de adsorção do composto (60 %). Estes resultados confirmam a relação da adsorção com a atividade fotocatalítica.

A taxa de fotodegradação do EC foi relativamente inferior à do corante puro (AM) devido à presença de outras impurezas.

6.10.1 Análise de toxicidade do EC após fotodegradação

Os efluentes produzidos pelas indústrias têxteis são muitas vezes muito coloridos e sua disposição nas águas receptoras causa danos, incluindo impactos significativos na fotossíntese de plantas aquáticas devido à penetração leve da luz. Eles também podem ser tóxicos para os organismos aquáticos devido à presença de produtos de degradação de corantes (KHLIFI *et al.*, 2010). Neste caso, a avaliação da eficiência de degradação fotocatalítica das águas residuais coloridas pelos fotocatalisadores preparados é realizada antes, durante e após o tratamento.

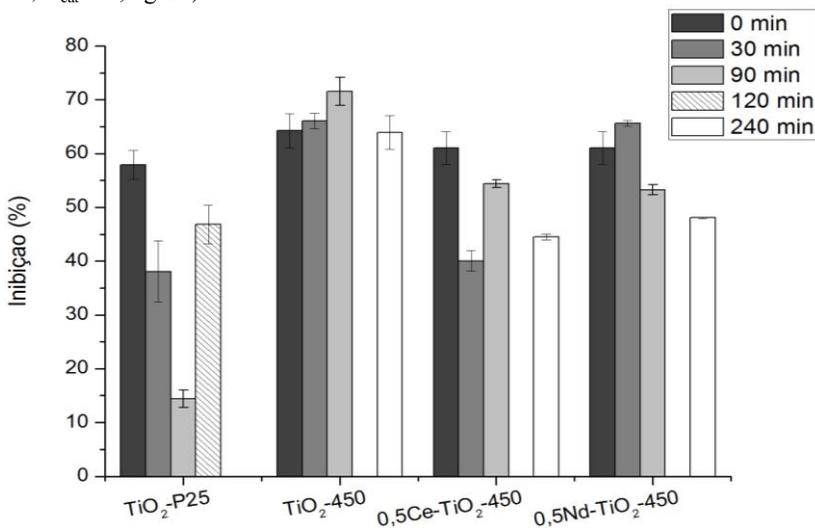
O estudo de toxicidade das águas residuais coloridas tratadas procurou avaliar a eficiência do tratamento fotocatalítico em relação à toxicidade aguda do efluente para os organismos vivos, bem como avaliar se o tratamento utilizado poderia gerar compostos mais tóxicos do que o efluente industrial in natura. A bioluminescência da bactéria marinha *Vibrio fischeri* é inibida pela presença de componentes tóxicos nas águas residuais coloridas, de modo que quanto mais tóxico o efluente, maior é a inibição. Como pode ser visto na Figura 39, a toxicidade diminui inicialmente quando se trata com o $\text{TiO}_2\text{-P25}$, porém em 120 min de reação ocorre um aumento de toxicidade, possivelmente um subproduto tóxico foi formado. O $\text{TiO}_2\text{-P25}$ teve um tempo de reação menor pois a solução degradada em 120 min já não havia mais coloração.

O catalisador preparado não dopado ($\text{TiO}_2\text{-450}$) não modificou a toxicidade a qualquer momento, permanecendo com 64% de inibição até 240 min de reação. No entanto, os fotocatalisadores dopados com Ce e Nd apresentaram diferentes comportamentos iniciais, mas atingiram a mesma inibição em 240 minutos de reação, reduzindo consideravelmente até 45%. Assim, observa-se uma melhora de 30% na

redução da toxicidade para os fotocatalisadores $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$ quando comparado ao $\text{TiO}_2\text{-450}$.

Os resultados mostram que os fotocatalisadores dopados com Ce e Nd são mais eficientes na degradação (Figura 38) e na redução da toxicidade do efluente após o tratamento fotocatalítico (Figura 39).

Figura 39 - Porcentagens de inibição de bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* em função do tempo de fotodegradação do EC pelos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$, $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Nd-TiO}_2\text{-450}$, sob luz UV. ($t_{\text{reação}} = 4\text{h}$; $C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)



Fonte: próprio autor.

7. CONCLUSÕES

A dopagem de TiO_2 com cério e neodímio para modificar a atividade fotocatalítica e decomposição de compostos orgânicos em fase aquosa foi proposta nesta tese. Vários estudos afirmam que a terra rara pode atuar como um mediador e aumentar a eficiência fotocatalítica ou pode atuar como centro de recombinação e diminuir a atividade fotocatalítica, porém há resultados conflitantes quanto a mudança de estrutura e a capacidade de adsorção estão relacionados com a atividade fotocatalítica de TiO_2 dopado com cério ou neodímio.

Os resultados obtidos pelas caracterizações mostraram que a dopagem de Ce ou Nd realizada pelo método hidrotérmico provoca modificações nas características físicas e químicas do TiO_2 : aumenta a estabilidade, permanecendo na fase anatase mesmo quando o material é calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$; diminui o tamanho de cristalito; altera a morfologia do material; aumenta a área superficial BET; aumenta a absorção de fótons na região do visível e altera a carga superficial dos materiais em dispersão aquosa.

O aumento da área superficial pela dopagem através do método hidrotérmico proporcionou uma maior capacidade de adsorção do azul de metileno, sendo um aumento não linear. Este aumento de adsorção acabou mascarando a atividade fotocatalítica para degradar o AM sob luz UV, mostrando uma diminuição da atividade. Já sob luz visível, o aumento da adsorção aumenta a atividade fotocatalítica, onde a fotocatalise fotossensibilizada se torna um mecanismo importante de degradação.

Entre os fotocatalisadores dopados, aqueles com 0,5 % em massa de dopante obtiveram uma maior atividade fotocatalítica sob luz visível. Nos testes em única etapa, confirmou-se que os fotocatalisadores 0,5Ce- TiO_2 -450 e 0,5Nd- TiO_2 -450 são mais rápidos cineticamente na degradação de AM do que o TiO_2 não dopado e o TiO_2 -P25.

Os fotocatalisadores dopados com Ce ou Nd não são eficientes para a degradação de compostos de matriz complexa, como o PVP, mas tornam-se fotocatalisadores eficientes na fotodegradação de compostos simples, como o corante AM, que é facilmente adsorvido.

O uso de sequestrantes de radicais na fotodegradação do AM e PVP mostrou que a taxa de degradação de AM pelos fotocatalisadores dopados diminuiu dramaticamente ao usar um sequestrante de oxigênio singlete, sob luz UV e visível. Além disso, houve uma baixa degradação

do polímero PVP, porque o composto de matriz complexa não é adsorvido pelos fotocatalisadores.

Já para a fotodegradação de uma água residuária contendo corantes (EC), os fotocatalisadores dopados com 0,5% de cério ou neodímio também apresentaram melhor atividade entre os fotocatalisadores preparados, além de proporcionarem uma redução da toxicidade do efluente após a fotodegradação. Os resultados obtidos na degradação do EC pelo TiO₂-P25 fortalecem a relação entre adsorção e atividade fotocatalítica.

Assim, todos os resultados obtidos neste trabalho vêm fornecer dados e informações novas para se entender o objetivo da dopagem com terra rara em fotocatalisadores na fotodegradação de compostos orgânicos: a TR nem sempre diminui a energia de band gap, mas aumenta a absorção de luz na região do visível; a TR facilita a adsorção, porém a mudança de morfologia, o aumento da área superficial e a mudança de carga superficial aumentam a capacidade de adsorção do fotocatalisador; uma maior capacidade de adsorção aumenta a atividade fotocatalítica sob luz visível para o corante AM, porém os fotocatalisadores possuem diferentes mecanismos de degradação para compostos orgânicos de diferente natureza (AM, PVP e EC).

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a influência de variáveis experimentais como, concentração de fotocatalisador, concentração inicial do composto a ser degradado e pH na fotodegradação de compostos orgânicos.
- Estudar a possível formação de subprodutos tóxicos no processo de fotodegradação dos compostos EC e PVP.
- Estudar a imobilização dos fotocatalisadores dopados para melhorar sua atividade e facilidade de uso.
- Avaliar os fotocatalisadores dopados com base na teoria dos funcionais da densidade (DFT) - densidade eletrônica.

REFERÊNCIAS

- AARTHI, T.; SHAAMA, M. S.; MADRAS, G. Degradation of water soluble polymers under combined ultrasonic and ultraviolet radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 6204-6210, 2007.
- ABDULLAH, H.; KHAN, M. R.; PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; ISMAIL, N. A. CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to methanol. **Journal of Rare Earths**, v. 33, p. 1155-1161, 2015.
- ABRÃO, A. Ocorrência/Abundância. EM Química e Tecnologia das Terras-Raras, **Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, 1ª Edição, 1994.
- ACEITUNO, M.; STALIKAS, C. D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metal. Identification of intermediates and reaction pathways. **Water Research**, v. 36, p. 3582-3592, 2002.
- ADÁN, C.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; MALATO, S.; BAHAMONDE, A. New insights on solar photocatalytic degradation of phenol over Fe-TiO₂ catalysts: photo-complex mechanism of iron lixiviates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 96-105, 2009.
- AMAN, N.; SATAPATHY, P. K.; MISHRA, T.; MAHATO, M.; DAS, N.N. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous cerium doped TiO₂ as visible light sensitive photocatalyst. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 179-183, 2012.
- ANTIĆ, V. V.; ANTIĆ, M. P.; KRONIMUS, A.; OING, K.; SCHWARZBAUER, J. Quantitative determination of poly(vinylpyrrolidone) by continuous-flow off-line pyrolysis-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, p. 93-99, 2011.
- ARCONADA, N.; DURÁN, A.; SUÁREZ, S.; PORTELA, R.; CORONADO, J. M.; SÁNCHEZ, B.; CASTRO, Y. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films

prepared by sol-gel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, p. 1-7, 2009.

ARJMANDI, N.; ROY, W.V.; LAGAE, L.; BORGHS, G. Measuring the electric charge and zeta potential of nanometer-sized objects using pyramidal-shaped nanopores. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 8490-8496, 2012.

BARKUL, R.P.; PATIL, M.K.; PATIL, S.M.; SHEVALE, V.S.; DELEKAR, S.D. Sunlight-assisted photocatalytic degradation of textile effluent and Rhodamine B by using doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 349, p. 138-147, 2017.

BÊCHE, E.; CHARVIN, P.; PERARNAU, D.; ABANADES, S.; FLAMANT, G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z). **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 264-267, 2008.

BELVER, C.; BEDIA, J.; ÁLVAREZ-MONTERO, M.A.; RODRIGUEZ, J.J. Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO₂/clay heterostructures. **Catalysis Today**, v. 266, p. 36-45, 2016.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. ACM. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications - A Review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 102-116, 2001.

BINGHAM, S.; DAOUD, W.A. Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare earth metal doping. **Journal of Materials Chemistry**, v 21, p. 2041-2050, 2011.

BOKARE, A.; PAI, M.; ATHAWALE, A.A. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation. **Solar Energy**, v. 91, p. 111-119, 2013.

BOKARE, A.; SANAP, A.; PAI, M.; SABHARWAL, S.; ATHAWALE, A.A. Antibacterial activities of Nd doped and Ag coated TiO₂ nanoparticles under solar light irradiation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 273-280, 2013.

- BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448-454, 2009.
- BRAME, J.; LONG, M.; LI, Q.; ALVAREZ, P. Trading oxidation power for efficiency: Differential inhibition of photo-generated hydroxyl radicals versus singlet oxygen. **Water Research**, v. 60, p. 259-266, 2014.
- CACCIOTTI, I.; BIANCO, A.; PEZZOTTI, G.; GUSMANO, G. Terbium and ytterbium-doped titânia luminescent nanofibers by means of electrospinning technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p. 532-541, 2011.
- CAI, H.; CHEN, X.; LI, Q.; HE, B.; TANG, Q. Enhanced photocatalytic activity from Gd, La codoped TiO₂ nanotube array photocatalysts under visible-light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 837-842, 2013.
- CANTAU, C.; PIGOT, T.; DUPIN, J.; LACOMBE, S. N-doped TiO₂ by low temperature synthesis: Stability, photo-reactivity and singlet oxygen formation in the visible range. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 201-208, 2010.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.
- CHEN, Y.; SUN, Z.; YANG, Y.; KE, Q. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 142, p. 85-89, 2001.
- CHENG, Y.; ZHANG, M.; YAO, G.; YANG, L.; TAO, J.; GONG, Z.; HE, G.; SUN, Z. Band gap manipulation of cerium doping TiO₂

nanopowders by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 179-184, 2016.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHOUDHURY, B.; BORAH, B.; CHOUDHURY, A. Ce-Nd cooping effect on the structural and optical properties of TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, p. 239-247, 2013.

CONTRERAS-GARCIA, M.W.; GARCIA-BENJUME, M. L.; MACIAS-ANDRES, V. I.; BARAJAS-LEDESMA, E.; MEDINA-FLORES, A.; ESPITIA-CABRERA, M. I. Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis. **Materials Science and Engineering B**, v. 183, p. 78-85, 2014.

D'SOUZA, L.P.; SHWETHARANI, R.; AMOLI, V.; FERNANDO, C. A. N.; SINHA, A. K.; BALAKRISHNA, R. G. Photoexcitation of neodymium doped TiO₂ for improved performance in dye-sensitized solar cells. **Materials & Design**, v. 104, p. 346-354, 2016.

DAGAN, G.; TOMKIEWICZ, M. TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 12651-12655, 1993.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M.M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; GRACÍA-DÍAZ, E.; SANTES-AQUINO, A.M. Assessment of the effectiveness of combined adsorption and photocatalysis for removal of the herbicide isoproturon. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 91, p. 77-86, 2016.

DEKI, S.; AOI, Y. Synthesis of metal oxide thin films by liquid-phase deposition method. **Journal of Materials Research**, v. 13, p. 883-890, 1998.

DESHPANDE, S.; PATIL, S.; KUCHIBHATLA, S.V.N.T.; SEAL, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in

nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 133113-133115, 2005.

DEVI, L. G.; KUMAR, S. G. Exploring the critical dependence of adsorption of various dyes on the degradation rate using Ln^{3+} - TiO_2 surface under UV/solar light. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 137–146, 2012.

DU, J.; CHEN, H.; YANG, H.; SANG, R.; QIAN, Y.; LI, Y.; ZHU, G.; Y.M.; HE, W.; KANG, D.J. A facile sol-gel method for synthesis of porous Nd-doped TiO_2 monolith with enhanced photocatalytic activity under UV-Vis irradiation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 87-94, 2013.

DU, J.; GU, X.; WU, Q.; LIU, J.; GUO, H.; ZOU, J. Hydrophilic and photocatalytic activities of Nd-doped titanium dioxide thin films. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, p. 2601-2607, 2015.

TERRAS-RARAS: ESTRATÉGIA PARA O FUTURO. **Em Discussão!**: Revista de audiências públicas do Senado Federal. ano 4, n. 17, set. 2013.

ENGELHARD, M.; AZAD, S.; PEDEN, C.H.F.; THEVUTHASAN, S. X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Oxidized and Reduced $\text{CeO}_2(111)$ Surfaces. **Surface Science Spectra**, v. 11, p. 73-81, 2004.

FAN, Z.; MENG, F.; GONG, J.; LI, H.; HU, Y.; LIU, D. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical flower-like $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ heterostructures. **Materials Letters**, v. 175, p. 36-39, 2016.

FENG, S.; XU, R. New materials in hydrothermal synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p. 239-247, 2001.

FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, C.; LIZAMA, C.; MANSILLA, H. D. Orange II photocatalysis on immobilised TiO_2 : Effect of the pH and H_2O_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, p. 205-211, 2004.

FERREIRA, K.R.S.; SABEDOT, S.; SAMPAIO, C.H. Avaliação da presença de monazita em concentrado de ilmenita produzido na mina do Guaju. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 40, p. 669-673, out. dez. 2007.

FOTIOU, T.; TRIANTIS, T. M.; KALOUDIS, T.; O'SHEA, K. E.; DIONYSIOU, D. D.; HISKIA, A. Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C-TiO₂. **Water Research**, v. 90, p. 52-61, 2016.

FOX, M.A.; DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341-357, 1993.

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

GALVÉZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea**, 2001.

GANJALI, M. R.; GUPTA, V. K.; FARIDBOD, F.; NOROUZI, P. Lanthanides series determination by various analytical methods. Copyright © 2016 **Elsevier Inc.**

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GOMEZ, V.; BALU, A. M.; SERRANO-RUIZ, J. C.; IRUSTA, S.; DIONYSIOUD, D. D.; LUQUE, R.; SANTAMARÍA, J. Microwave-assisted mild-temperature preparation of neodymium-doped titania for the improved photodegradation of water contaminants. **Applied Catalysis A: General**, v. 441-442, p. 47-53, 2012.

GROVER, I. S.; SINGH, S.; PAL, B. The preparation, surface structure, zeta potential, surface charge density and photocatalytic activity of TiO₂

nanostructures of different shapes. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 366-372, 2013.

GUO, X.; LI, Q.; ZHANG, M.; LONG, M.; KONG, L.; ZHOU, Q.; SHAO, H.; HU, W.; WEI, T. Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO₂ nanotube based on the role of singlet oxygen. **Chemosphere**, v. 120, p. 521-526, 2015.

GUO, Y.; CHENG, C.; WANG, J.; WANG, Z.; JIN, X.; LI, K.; KANG, P.; GAO, J. Detection of reactive oxygen species (ROS) generated by TiO₂(R), TiO₂(R/A) and TiO₂(A) under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 786-793, 2011.

GUPTA, C.K; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. **CRC Press**, p. 6, 2004.

HASSAN, M.S.; AMMA, T.; YANG, O.; KIM, H.; KHIL, M. TiO₂ nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 38, p. 5925-5930, 2012.

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

HENDERSON, M.A.; PERKINS, C.L.; ENGELHARD, M.H.; THEVUTHASAN, S.; PEDEN, C.H.F. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO₂(111). **Surface Science**, v. 526, p. 1–18, 2003.

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

HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 461-468, 2010.

HEWER, T.L.R.; SOUZA, E.C.C.; MARTINS, T.R.; MUCCILLO, E.N.S.; FREIRE, R.S. Influence of neodymium ions on photocatalytic

activity of TiO₂ synthesized by sol-gel and precipitation methods.

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 336, p. 58-63, 2011.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis.

Chemical Reviews, v. 95, p. 69-96, 1995.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions: V. photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 138, p. 69-77, 2001.

HOTZE, E. M.; PHENRAT, T.; LOWRY, G. V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, p. 1909-1924, 2010.

HSIEH, C. T.; FAN, W. S.; CHEN, W. Y.; LIN, J. Y. Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis. **Separation and Purification Technology**, v. 67, p. 312-318, 2009.

HSU, L.; LEE, L.; LIN, C. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 698-705, 2011.

INTHEMINE. **A evolução das terras raras no Brasil**. Disponível em: <<http://inthemine.com.br/mobile/2016/02/08/a-evolucao-das-terras-raras-no-brasil/>>. Acesso em: 01/06/2016.

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

JAIMY, K.B.; SAFEENA, V.P.; GHOSH, S.; HEBAIKAR, N.Y.; WARRIER, K.G.K. Photocatalytic activity enhancement in doped

titanium dioxide by crystal defects. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 4824-4832, 2012.

JIANG, X., YANG, L., LIU, P., LI, X., SHEN, J. The photocatalytic and antibacterial activities of neodymium and iodine doped TiO₂ nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, p. 69–74, 2010.

KHLIFI, R.; BELBAHRI, L.; WOODWARD, S.; ELLOUZ, M.; DHOUB, A.; SAYADI, S.; MECHICHI, T. Decolourization and detoxification of textile industry wastewater by the laccase-mediator system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 802-808, 2010.

KIM, C.; PARK, H.; CHA, S.; YOON, J. Facile detection of photogenerated reactive oxygen species in TiO₂ nanoparticles suspension using colorimetric probe-assisted spectrometric method. **Chemosphere**, v. 93, p. 2011-2015, 2013.

KONOVALOVA, T.A.; LAWRENCE, J.; KISPERT, L.D. Generation of superoxide anion and most like singlet oxygen in irradiated TiO₂ nanoparticles modified by carotenoids. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, p. 1-8, 2004.

KOO, B.; PARK, J.; KIM, Y.; CHOI, S.; SUNG, Y.; HYEON, T. Simultaneous Phase- and Size-Controlled Synthesis of TiO₂ Nanorods via Non-Hydrolytic Sol-Gel Reaction of Syringe Pump Delivered Precursors. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 24318-24323, 2006.

KRALCHEVSKA, R.; MILANOVA, M.; TISLER, T.; PINTAR, A.; TYULIEV, G.; TODOROVSKY, D. Photocatalytic degradation of the herbicide iodosulfuron by neodymium or nitrogen doped TiO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 1116-1126, 2012.

LAURETO, E.; FREDERICO, I.; DIAS, L.; OLIVEIRA, D. DE; FILHO, T.; MENESES, E. A. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de feições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológica**, v. 15, n. 1 p. 23–38, 2005.

- LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, n. 3, p.741-772, 2011.
- LI, Y.; NIU, J.; SHANG, E.; CRITTENDEN, J.C. Influence of dissolved organic matter on photogenerated reactive oxygen species and metal-oxide nanoparticle toxicity. **Water Research**, v. 98, p. 9-18, 2016.
- LIAO, Y.; BRAME, J.; QUE, W.; XIU, Z.; XIE, H.; LI, Q.; FABIAN, M.; ALVAREZ, P.J. Photocatalytic generation of multiple ROS types using low-temperature crystallized anodic TiO₂ nanotubes arrays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 434-441, 2013.
- LIN, C.; HSU, L. Removal of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using P-25 TiO₂ and ZnO photocataysts: A comparative study. **Powder Technology**, v. 246, p. 351-355, 2013.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735–758, 1995.
- LIU, D.; WU, Z.; TIAN, F.; YE, B. C.; TONG, Y. Synthesis of N and la co-doped TiO₂/AC photocatalyst by microwave irradiation for the photocatalytic degradation of naphthalene. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, p. 489–498, 2016.
- LIU, H.; WANG, M.; WANG, Y.; LIANG, Y.; CAO, W.; SU, Y. Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous CeO₂-TiO₂ nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 223, p. 157-164, 2011.
- LIU, Y.; FANG, P.; CHENG, Y.; GAO, Y.; CHEN, F.; LIU, Z.; DAI, Y. Study on Enhanced Photocatalytic Performance of Cerium Doped TiO₂-Based Nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 478–485, 2013.

LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY. **Periodic Table of Elements: Neodymium**. Disponível em: <<http://periodic.lanl.gov/60.shtml>>. Acesso em: 11/05/2016.

MAGESH, G.; VISWANATHAN, B.; VISWANATHAN, R.P.; VARADARAJAN, T.K. Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue. **Indian Journal of Chemistry**, v. 48A, p. 480-488, 2009.

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

MARTIN, M.V.; IPIÑA, A.; VILLABRILLE, P.I.; ROSSO, J.A. Combination of sunlight, oxidants, and Ce-doped TiO₂ for phenol degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, Special Issue APOS: Recent Advances to overcome Barriers in the Treatment of Water, Wastewater and Air, p. 1-9, 2016.

MATEJOVÁ, L.; KOCÍ, K.; RELI, M.; CAPEK, L.; HOSPODKOVÁ, A.; PEIKERTOVÁ, P.; MATEJ, Z.; OBALOVÁ, L.; WACH, A.; KUSTROWSKI, P.; KOTARBA, A. Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152-153, p. 172-183, 2014.

MEKSI, M.; KOCHKAR, H.; BERHAULT, G.; GUILLARD, C. Effect of cerium content and post-thermal treatment on doped anisotropic TiO₂ nanomaterials and kinetic study of the photodegradation of formic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 162-170, 2015.

MILLS, A.; O'ROURKE, C.; MOORE, K. Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 310, p. 66-105, 2015.

- MILLS, A; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 108, p. 1-35, 1997.
- MIN, Y.; ZHANG, K.; ZHAO, W.; ZHENG, F.; CHEN, Y.; ZHANG, Y. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 203-210, 2012.
- MONGENSEN, M.; SAMMES, N.M.; TOMPSET, G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 63-94, 2000.
- MOREIRA, R. F. P. M.; SAUER, T. P.; CASARIL, L.; HUMERES, E. Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 821-829, 2005.
- MORGADO Jr., E. ABREU, M. A. S. de; PRAVIA, O. R.C.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; RIZZO, F. C.; ARAÚJO, A. S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. **Solid State Sciences**, v. 8, p. 888-900, 2006.
- MORGAN, D. L.; ZHU, H. Y.; FROST, R. L.; WACLAWIK, E. R. Determination of a morphological phase diagram of titania/titanate nanostructures from alkaline hydrothermal treatment of Degussa P25. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 3800-3802, 2008.
- MORI, T.; WANG, Y.R.; DRENNAN, J.; AUCHTERLONIE, G.; LI, J.; IAKEGAMI, T. Influence of particles morphology on nanostructural feature and conducting property in Sm-doped CeO₂ sintered body. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 641-649, 2004.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.
- NASIR, M.; BAGWASI, S.; JIAO, Y.; CHEN, F.; TIAN, B.; ZHANG, J. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared

through hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 388-397, 2014.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, p. 157-178, 2010.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O.O.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**. Sapporo, v. 216, p. 179-182, 2010.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DE NORMALIZAÇÃO. Water Quality: Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent Bacteria Test). **ISO 11348-1**, 2 e 3. Genebra, Suíça, 1998.

OYAMA, T.; AOSHIMA, A.; HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation. **Solar Energy**, v. 77, p. 525-532, 2004.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; MORALES-TORRES, S.; KONTOS, A. G.; MOUSTAKAS, N. G.; FARIA, J. L.; DOÑA-RODRIGUEZ, J. M.; FALARAS, P.; SILVA, A. M. T. TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 17-23, 2013.

PAWAR, I.A.; JOSHI, P.J.; KADAM, A.D.; PANDE, N.B.; KAMBLE, P.H.; HINGE, S.P.; BANERJEE, B.S.; MOHOD, A.V.; GOGATE, P.R. Ultrasound-based treatment approaches for intrinsic viscosity reduction of polyvinyl pyrrolidone (PVP). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1108-1116, 2014.

PAZ, D. S. Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar. **Dissertação de Mestrado Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria**, Santa Maria-RS, 91 p., 2012.

PEI, L.Z.; LIU, H.D.; LIN, N.; YU, H.Y. Hydrothermal synthesis of cerium titanate nanorods and its application in visible light photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 40-46, 2015.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PUCHE, R.S; CASCALES, C.; PORCHER, P.; MAESTRA, P. Tierras Raras: Materiales Avanzados. **Anales de la Real Sociedad Española de Química**, ed. 2, p. 11-16, 2000.

RAHMAN, O. ur; AHMAD, S. Soy polyester urethane/TiO₂ and Ce-TiO₂ nanocomposites: preparation, characterization and evaluation of electrochemical corrosion resistance performance. **Royal Society of Chemistry Advances.**, v. 6, p. 10584–10596, 2016.

RAPSOMANIKIS, A.; APOSTOLOPOULOU, A.; STATHATOS, E.; LIANOS, P. Cerium-modified TiO₂ nanocrystalline films for visible light photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 280, p. 46-53, 2014.

RELI, M.; AMBROŽOVÁ, N.; ŠIHOR, M.; MATĚJOVÁ, L.; ČAPEK, L.; OBALOVÁ, L.; MATĚJ, Z.; KOTARBA, A.; KOČÍ, K. Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 178, p. 108–116, 2015.

RESZCZYŃSKA, J.; GRZYB, T.; SOBCZAK, J. W.; LISOWSKI, W.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; ZALESKA, A. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 40–49, 2015.

ROCHKIND, M.; PASTERNAK, S.; PAZ, Y. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: a critical review. **Molecules**, v. 20, p. 88-110, 2015.

ROY, N.; SAHA, N.; KITANO, T.; SAHA, P. Biodegradation of PVP-CMC hydrogel film: A useful food packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 346-353, 2012.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Periodic Table**: Neodymium. Disponível em: < <http://www.rsc.org/periodic-table/element/60/neodymium>>. Acesso em: 11/05/2016.

SAHU, M.; BISWAS, P. Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials on a flame aerosol reactor. **Nanoscale research Letters**, v. 6, p. 441-454, 2011.

SAIEN, J.; DELAVARI, H.; SOLYMANI, A. R. Sono-assisted photocatalytic degradation of styrene-acrylic acid copolymer in aqueous media with nano titania particles and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 1031-1038, 2010.

SANTONJA-CLASCO, L.; RIBES-GREUS, A.; ALAMO, R.G. Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 771-784, 2013.

SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S. Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 154, 163, 2015.

SCHWARZ, S.; BRATSKAYA, S.; JAEGER, W.; PAULKE, B.-R. Effect of charge density, molecular weight, and hydrophobicity on polycations adsorption and flocculation of polystyrene lattices and silica. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3422-3429, 2006.

SCHWITZGEBEL, J.; EKERDT, J. G.; GERISCHER, H.; HELLER, A. Role of the oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO₂-Photocatalyzed air oxidation reactions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 5633-5638, 1995.

SEO, H.; KIM, G.; ANSARI, S. G.; KIM, Y.; SHIN, H.; SHIM, K.; SUH, E. A study on the structure/phase transformation of titanate

nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 1533-1539, 2008.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v. 4, n. 7, p. 59-67, 2010.

SUAVE, J. Degradação fotocatalítica heterogênea de polivinilpirrolidona dissolvida em água. 2013. 169 p. **Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC**. 2013.

SUAVE, J.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Degradation of polyvinylpyrrolidone by photocatalytic azonation and evaluation of the influence of some operational parameters. **Ozone: Science & Engineering**, v. 36, p. 560-569, 2014.

SUAVE, J.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Photocatalytic degradation of polyvinylpyrrolidone in aqueous solution using $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system. **Environmental Technology**, v. 29, p. 1-9, 2017.

SUN, D.; WANG, K.; XU, Z.; LI, R. Synthesis and photocatalytic activity of sulfate modified Nd-doped TiO_2 under visible light. **Journal of Rare Earths**, v. 33, p. 491-497, 2015.

SUN, H.; LIU, S.; LIU, S.; WANG, S. A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO_2 , ZnO and Ta_2O_5 in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 162-168, 2014.

SUN, P.; LIU, L.; CUI, S.; LIU, J. Synthesis, characterization of Ce-doped TiO_2 nanotubes with high visible light photocatalytic activity. **Catalysis Letters**, v. 144, p. 2107-2113, 2014.

TAN, Y.; ZHANG, S.; LIANG, K. Photocurrent response and semiconductor characteristics of Ce- Ce_2O_3 - CeO_2 -modified TiO_2 nanotubes arrays. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p. 67-72, 2014.

TAYADE, R.J.; NATARAJAN, T.S.; BAJAJ, H.C. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Ultraviolet Light Emitting Diodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10262-10267, 2009.

THOMAS, J.; RADHIKA, S.; YOON, M. Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles incorporated with heteropoly phosphotungstic acid: A novel solar photocatalyst for degradation of 4-chlorophenol in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 146-156, 2016.

TOBALDI, D.M.; PULLAR, R.C.; SEVER S̃ KAPIN, A.; SEABRA, M.P.; LABRINCHA, J.A. Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 183–190, 2014.

TOMOVA, D.; ILIEV, V.; ELIYAS, A.; RAKOVSKY, S. Promoting the oxidative removal rate of oxalic acid on gold-doped CeO₂/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 715-723, 2015.

TRIMPIN, S., EICHHORN, P., RADER, H.J., MULLEN, K., KNEPPER, T.P. Recalcitrance of Poly(vinylpyrrolidone): Evidence through matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 67-77, 2001.

TRUJILLO-NAVARRETE, B.; HARO-VÁZQUEZ, M. P.; FÉLIX-NAVARRO, R. M.; PARAGUAY-DELGADO, F.; ALVAREZ-HUERTA, H.; PÉREZ-SICAIROS, S.; REYNOSO-SOTO, E. A. Effect of Nd³⁺ doping on structure, microstructure, lattice distortion and electronic properties of TiO₂ nanoparticles. **Journal of Rare Earth**, v. 35, p. 259-270, 2017.

TSAI, M. Powder synthesis of nano grade cerium oxide via homogenous precipitation and its polishing performance. **Materials Science and Engineering: B**, v. 110, p. 132-134, 2004.

TURKI, A.; GUILLARD, C.; DAPPOZZE, F.; BERHAULT, G.; KSIBI, Z.; KOCHKAR, H. Design of TiO₂ nanomaterials for the photodegradation of formic acid – Adsorption isotherms and kinetics

study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 279, p. 8-16, 2014.

TUROLLA, A.; PIAZZOLI, A.; BUDARZ, J. F.; WIESNER, M. R.; ANTONELLI, M. Experimental measurement and modelling of reactive species generation in TiO₂ nanoparticle photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 260–268, 2015.

VERMA, R.; SAMDARSHI, S.K.; SINGH, J. Hexagonal ceria located at the interface of anatase/rutile TiO₂ superstructure optimized for high activity under combined UV and visible-light irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 23899-23909, 2015.

VIJAYALAKSHMI, S. P.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of poly(ethylene oxide) and polyacrylamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3997-4003, 2006.

VRANTNY, F.; KERN, S.; GUGLIOTTA, F. The thermal decomposition of cerium (III) nitrate hydrate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 17, p. 281-285, 1961.

WANG, B.; CHEN, Y.; LIU, S.; WU, H.; SONG, H. Photocatalytical visbreaking of wastewater produced from polymer flooding in oilfields. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 287, p. 170-174, 2006.

WANG, B.; ZHANG, G.; SUN, Z.; ZHENG, S.; FROST, R.L. A comparative study about the influence of metal ions (Ce, La and V) doping on the solar-light-induced photodegradation toward rhodamine B. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1444-1451, 2015.

WANG, C.; AO, Y.; WANG, P.; HOU, J.; QIAN, J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ hollow spheres. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 227-231, 2010.

WANG, H.; WANG, Y.; YANG, Y.; LI, X.; WANG, C. Photoluminescence properties of the rare-earth ions in the TiO₂ host

nanofibers prepared via electrospinning. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 408-414, 2009.

WANG, J.; GUO, Y.; JIN, X.; LIU, L.; XU, R.; KONG, Y.; WANG, B. Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 177-183, 2011.

WELSBACH, C.A. Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente. Monatshefte für Chemie und verwandte **Teile anderer Wissenschaften**, v. 6, p. 477-491, 1885.

WENDLANDT, W. W. The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates. **Analytica Chimica Acta**, v. 15, p. 435-439, 1956.

WU, S.; WALLACE, S.; BRIX, H.; KUSCHK, P.; KIRUI, W.K.; MASI, F.; DONG, R. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, v. 201, p. 107-120, 2015.

XIAO, G.; ZHOU, J.; HUANG, X.; LIAO, X.; SHI, B. Facile synthesis of mesoporous sulfated Ce/TiO₂ nanofiber solid superacid with nanocrystalline frameworks by using collagen fibers as a biotemplate and its application in esterification. **RSC Advances**, v. 4, p. 4010-4019, 2014.

XIE, J.; JIANG, D.; CHEN, M.; LI, D.; ZHU, J.; LÜ, X.; YAN C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO₂ microspheres with visible light photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 372, p. 107-114, 2010.

XIE, Y.; YUAN, C.; LI, X. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, p. 87-94, 2005a.

XIE, Y.; YUAN, C.; LI, X. Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln^{III}-TiO₂ sol in aqueous solution under

visible light irradiation. **Materials Science and Engineering B**, v. 117, p. 325-333, 2005b.

XIE, Y.B.; YUAN, C.W. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 251-259, 2003.

XU, Y.; CHEN, C.; YANG, X.; LI, X.; WANG, B. Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8624-8628, 2009.

XUE, W.; ZHANG, G.; XU, X.; YANG, X.; LIU, C.; XU, Y. Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 397-402, 2011.

YAN, J.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L.; LI, Z.; CAO, X. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 10978-10988, 2013.

YANG, L.; LIU, P.; LI, X.; LI, S. The photo-catalytic activities of neodymium and fluorine doped TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 38, p. 4791-4796, 2012.

YILDIRIM, S.; YURDDASKAL, M.; DIKICI, T.; ARITMAN, I.; ERTEKIN, K.; CELIK, E. Structural and luminescence properties of undoped, Nd³⁺ and Er³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis method. **Ceramics International**, v. 42, p. 10579-10586, 2016.

YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; TRAPALIS, C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 249, p. 135-142, 2006.

YU, K.; ZHAO, J.; GUO, Y.; DING, X.; HARI-BALA; LIU, Y.; WANG, Z. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase nanocrystals from titanium n-butoxide. **Material Letters**, v. 96, p. 2515-2518, 2005.

ZHANG, F.; CHAN, S.; SPAINER, J.E.; APAK, E.; JIN, Q.; ROBINSON, R.D.; HERMAN, I.P. Cerium oxide nanoparticles: size-selective formation and structure analysis. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 127-129, 2002.

ZHANG, H.; LV, X.; LI, Y.; WANG, Y.; LI, J. P25- Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. **ACS Nano**, v. 4, p.380-386, 2010.

ZHANG, T.; DING, Y.; TANG, H. Generation of singlet oxygen over Bi(V)/Bi(III) composite and its use for oxidative degradation of organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 681-689, 2015.

ZHANG, Y.; PARK, M.; KIM, H.; EL-NEWEHY, M.; RHEE, K.Y.; PARK, S. Effect of TiO₂ on photocatalytic activity of polyvinylpyrrolidone fabricated via electrospinning. **Composites Part B**, v. 80, p. 355-360, 2015.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environmental**, v. 38, p. 645-654, 2003.

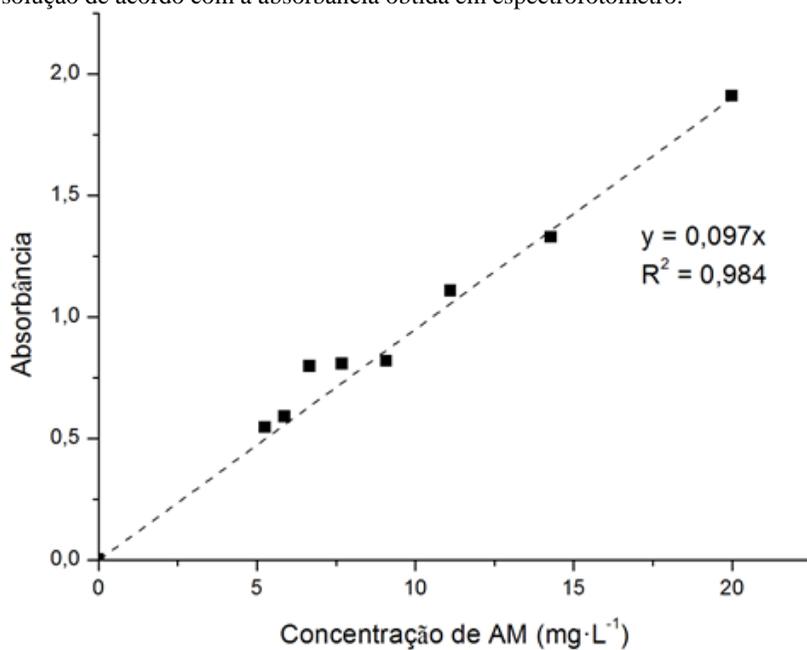
ZHOU, W.; HE, Y. Ho/TiO₂ nanowires heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic properties by hydrothermal synthesis method. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 412-416, 2012.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

ZUAS, O.; HAMIM, N. Synthesis, characterization and properties of CeO₂-TiO₂ composite nanocrystals. **Materials Science**, v. 19, p. 443-447, 2013.

APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO

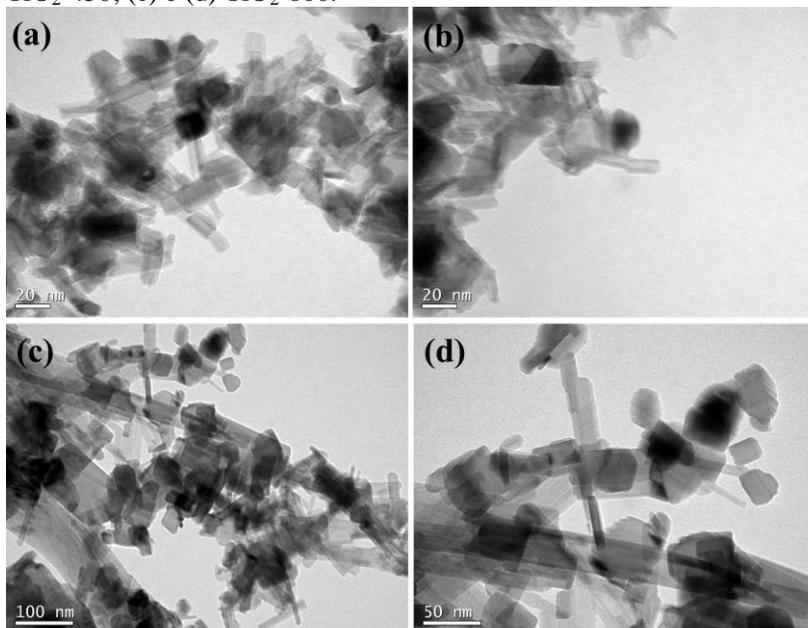
Figura A.1 – Curva de calibração para determinação da concentração de AM em solução de acordo com a absorbância obtida em espectrofotômetro.



Fonte: próprio autor.

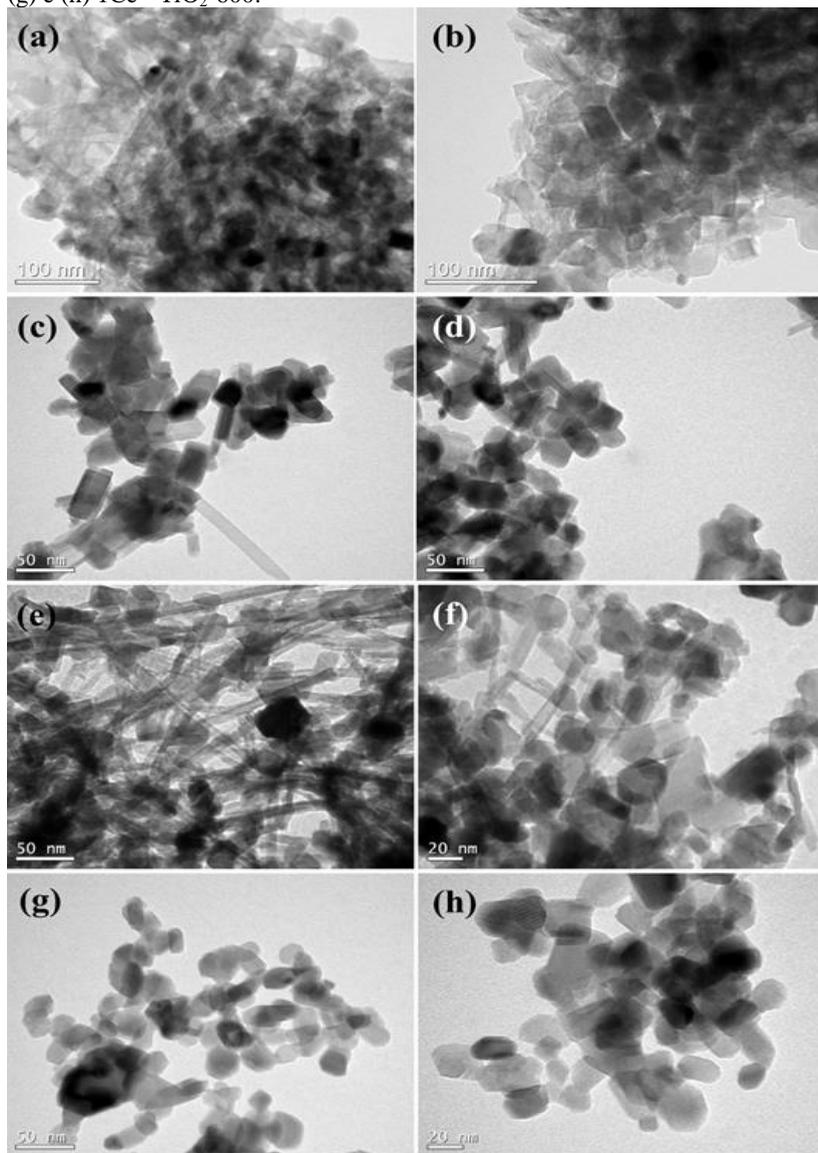
APÊNDICE B – IMAGENS OBTIDAS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Figura B.1 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores puros preparados pelo método hidrotérmico: (a) e (b) TiO_2 -450; (c) e (d) TiO_2 -600.



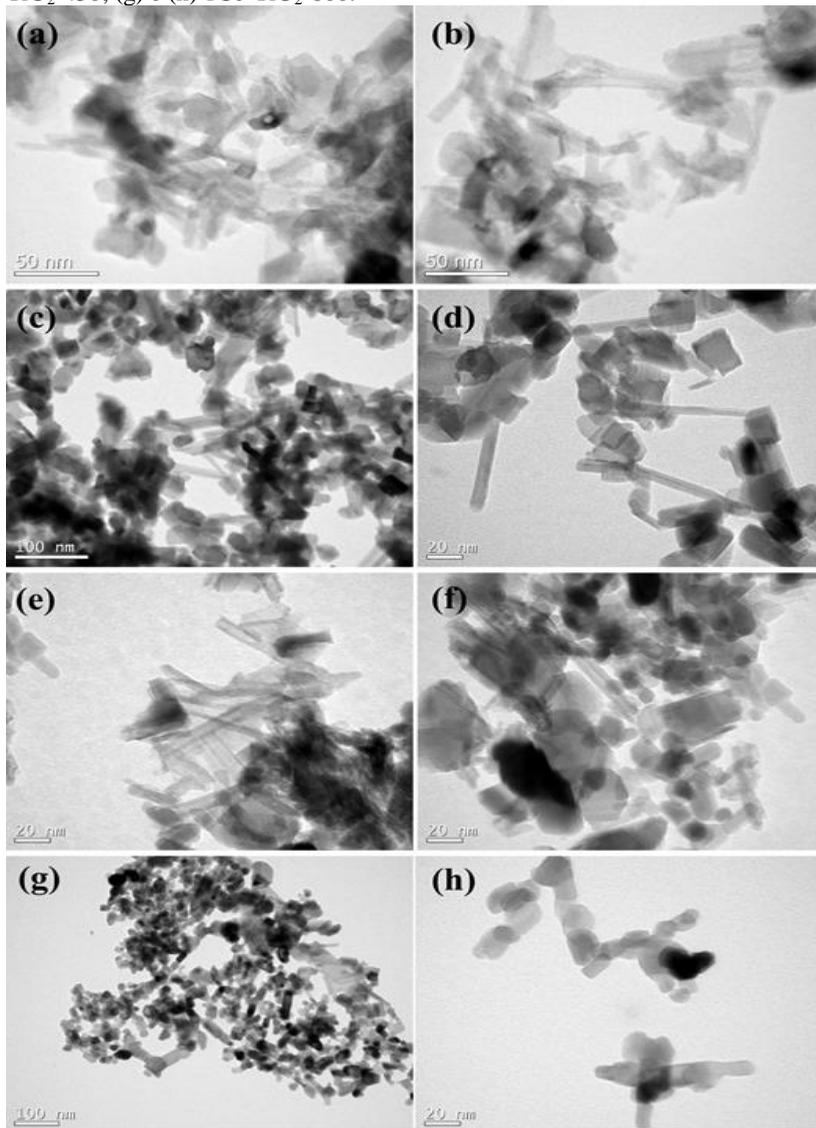
Fonte: próprio autor.

Figura B.2 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores dopados com Ce, a partir do CeO_2 , pelo método hidrotérmico: (a) e (b) $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2-450$; (c) e (d) $0,5\text{Ce}^*-\text{TiO}_2-600$; (e) e (f) $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2-450$; (g) e (h) $1\text{Ce}^*-\text{TiO}_2-600$.



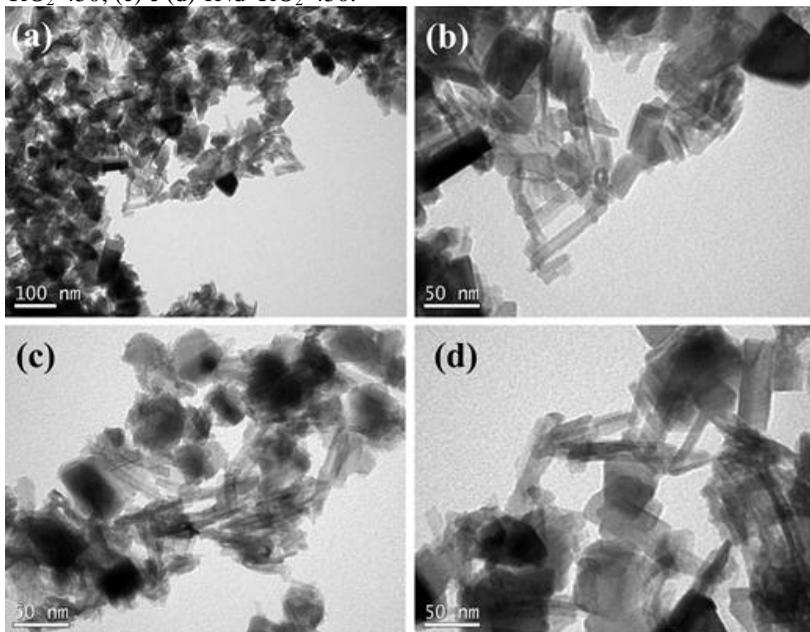
Fonte: próprio autor.

Figura B.3 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores dopados com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, pelo método hidrotérmico: (a) e (b) $0,5\text{Ce-TiO}_2-450$; (c) e (d) $0,5\text{Ce-TiO}_2-600$; (e) e (f) 1Ce-TiO_2-450 ; (g) e (h) 1Ce-TiO_2-600 .



Fonte: próprio autor.

Figura B.4 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores dopados com Nd pelo método hidrotérmico: (a) e (b) 0,5Nd-TiO₂-450; (c) e (d) 1Nd-TiO₂-450.



Fonte: próprio autor.

APÊNDICE C - EXPERIMENTOS RELIZADOS DURANTE O DOUTORADO SANDUÍCHE

C.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

C.1.1 Testes fotocatalíticos

Esta etapa experimental foi realizada durante o período de doutorado sanduíche na Rice University em Houston/TX, utilizando um reator diferente (Figura C.1) do utilizado nos demais experimentos.

Os fotocatalisadores foram avaliados com base na fotodegradação do azul de metileno. Para isso, 20 mg·L⁻¹ de AM e 0,5 g·L⁻¹ de fotocatalisador foram misturados e irradiados com seis lâmpadas 4 W que emitem no espectro visível (400 - 700 nm) ou seis lâmpadas UVA 4 W (Eiko, Preto Azul-claro; intensidade de iluminação medida de 18 W·m⁻²), após o equilíbrio de adsorção no escuro ter sido atingido (60 min). Os experimentos de fotodegradação foram acompanhados por até 120 minutos e foram realizados em um béquer de quartzo de 50 mL, com injeção de oxigênio, sob agitação magnética de 600 rpm e em temperatura ambiente de 20 °C. Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota de 1 mL foi retirada do meio reacional, filtrada em membrana de PVDF com diâmetro de poro de 0,22 μm (Millipore) e a absorbância analisada em um espectrofotômetro de UV-Vis (marca Thermo Fisher Scientific, modelo NanoDrop 1000 Spectrophotometer).

C.1.2 Determinação das espécies reativas de oxigênio

A fim de determinar as espécies reativas de oxigênio que agem na fotodegradação do azul de metileno pelo melhor fotocatalisador dopado com cério, utilizou-se reagentes sequestrantes de radicais. Como sequestrante do oxigênio singlete foi utilizado a L-histidina e como sequestrante do radical hidroxila foi utilizado o dimetilsulfóxido (DMSO), todos utilizados na concentração de 5 mM. O uso destes sequestrantes inibe ou retarda a degradação do azul de metileno conforme ocorre a retirada dos radicais oxidantes. Portanto, a leitura da absorbância via espectrômetro de UV-Vis proporciona uma medida da cinética de degradação.

Figura C.1 – Imagens fotográficas do reator fotocatalítico utilizado durante o doutorado sanduíche.



Legenda: (1) Lâmpadas; (2) Agitador magnético; (3) Injeção de oxigênio; (4) Béquer de quartzo com solução de AM.

Fonte: próprio autor.

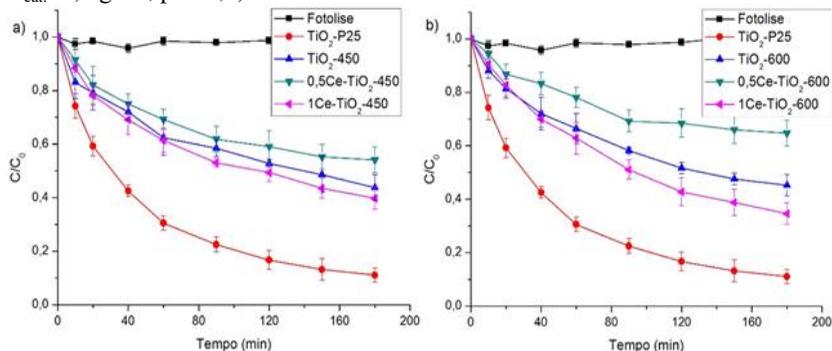
C.2 RESULTADOS

C.2.1 Atividade dos fotocatalisadores dopados com cério, a partir do nitrato de cério, sob luz UV.

Os experimentos realizados durante o doutorado sanduíche, desenvolvidos em um reator possuindo seis lâmpadas UVA 4-W (Eiko, Preto Azul-claro; intensidade de iluminação medida de $18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) ao redor de reator de quartzo de 50 mL (Figura C.1), corroboram com os resultados mostrados anteriormente apesar de o tempo de degradação ter

sido o dobro (180 min). Os resultados obtidos nos experimentos são mostrados na Figura C.2 e na Tabela C.1.

Figura C.2 – Cinética de descolorização do AM pelo $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e pelos fotocatalisadores preparados não dopados e dopados com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, e calcinados a (a) 450 °C e (b) 600 °C, sob luz UV. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

A Tabela C.1 mostra que os fotocatalisadores com maior atividade fotocatalítica nestes experimentos são aqueles calcinados a 450 °C, sendo o 0,5Ce-TiO₂-450 o mais eficiente entre os fotocatalisadores preparados, além de possuir a maior capacidade de adsorção. Porém, o TiO₂-P25 continua sendo o mais eficiente sob luz UV.

Tabela C.1 – Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a degradação do AM pelo TiO₂-P25 e pelos fotocatalisadores preparados não dopados e dopados com cério, a partir do Ce(NO₃)₃, sob luz UV.

Fotocatalisador	Capacidade de adsorção (mg·g ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ²
Fotólise	-	0,0006±0,0002	0,913
TiO ₂ -P25	1,668	0,0209±0,0010	0,987
TiO ₂ -450	32,907	0,0084±0,0008	0,952
TiO ₂ -600	24,281	0,0076±0,0006	0,969
0,5Ce-TiO ₂ -450	34,460	0,0086±0,0009	0,943
0,5Ce-TiO ₂ -600	31,752	0,0040±0,0004	0,954
1Ce-TiO ₂ -450	33,075	0,0085±0,0003	0,995
1Ce-TiO ₂ -600	28,552	0,0081±0,0004	0,986

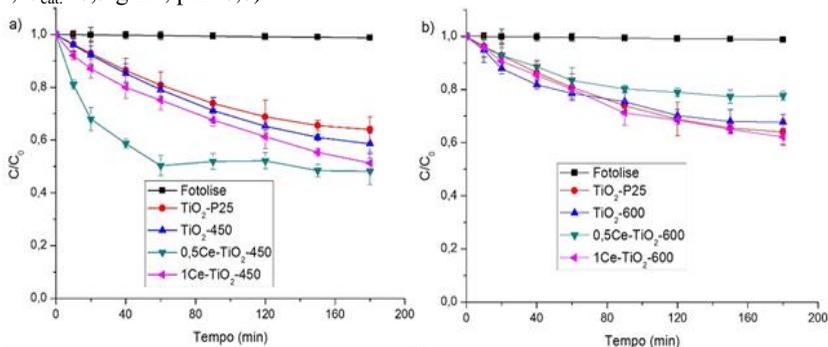
Fonte: próprio autor.

Comparando a capacidade de adsorção e as constantes de velocidade de degradação do AM pelos fotocatalisadores obtidas nos experimentos realizados durante o doutorado sanduíche (Tabela C.1), observa-se que ocorre uma relação direta, quanto maior a quantidade de AM adsorvido, maior é a atividade fotocatalítica do fotocatalisador. Somente o 0,5Ce-TiO₂-600 não segue esta relação. Estes resultados corroboram com a hipótese de que a adsorção e a atividade fotocatalítica estão estreitamente relacionadas, além de que a fotodegradação do corante ocorre na superfície do fotocatalisador, quando sob luz UV.

C.2.2 Atividade dos fotocatalisadores dopados com cério, a partir do nitrato de cério, sob luz visível.

Os fotocatalisadores não dopados e dopados com cério, a partir do nitrato de cério, (0,5Ce-TiO₂-450 e 1Ce-TiO₂-450) também foram avaliados durante o estágio de doutorado sanduíche na Rice University (EUA). Os experimentos foram desenvolvidos em um reator possuindo seis lâmpadas 4-W que emitem espectro no visível (400 - 700 nm) ao redor de reator de quartzo de 50 mL (Figura C.1).

Figura C.3 – Cinética de descolorização do AM pelo TiO_2 -P25 e pelos fotocatalisadores preparados não dopados e dopados com Ce, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, e calcinados a (a) 450 °C e (b) 600 °C, sob luz visível. ($C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,0$)



Fonte: próprio autor.

É possível observar na Figura C.3a que o TiO_2 não dopado, calcinado a 450 °C, e o TiO_2 -P25 possuem atividade fotocatalítica semelhantes. No entanto, os fotocatalisadores dopados com cério possuem comportamento diferente. O fotocatalisador $0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450 possui atividade fotocatalítica até 60 min e depois a degradação para, enquanto o outro tem uma degradação linear até 180 minutos de reação.

Tabela C.2 – Capacidade de adsorção e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a degradação do AM pelo TiO_2 -P25 e pelos fotocatalisadores preparados não dopados e dopados com cério, a partir do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, sob luz visível.

Fotocatalisador	Capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k (min^{-1})	R ²
Fotólise	-	0,00129±0,00058	0,950
TiO_2 -P25	1,668	0,00401±0,00023	0,987
TiO_2 -450	32,907	0,00537±0,00042	0,976
TiO_2 -600	24,281	0,00603±0,00014	0,998
$0,5\text{Ce-TiO}_2$ -450	34,460	0,02002±0,00322	0,904
$0,5\text{Ce-TiO}_2$ -600	31,752	0,00259±0,00042	0,904
1Ce-TiO_2 -450	33,075	0,00519±0,00079	0,914
1Ce-TiO_2 -600	28,552	0,00448±0,00060	0,932

Fonte: próprio autor.

Para compreender este fenômeno, as amostras finais coletadas nestes testes foram investigadas por análise espectrofotométrica. Os espectros das amostras não mostraram qualquer absorção de luz UV-Vis, assumindo-se que a concentração de azul de metileno na solução é extremamente baixa e, conseqüentemente, a reação termina. Uma hipótese é que todo o composto foi adsorvido e/ou degradado na superfície do fotocatalisador.

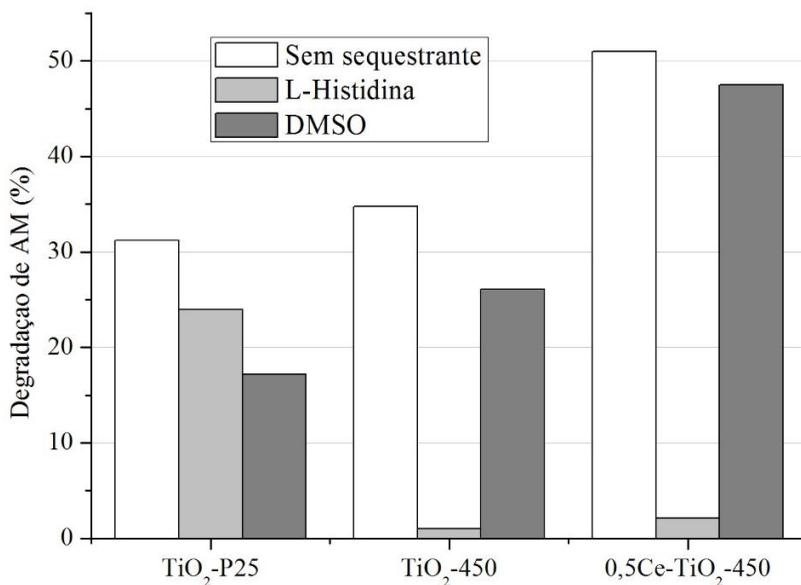
A menor atividade fotocatalítica do fotocatalisador 1Ce-TiO₂-450 pode ser explicada pelo fato de que uma elevada concentração de dopante sobre a superfície do fotocatalisador impediria a absorção de luz (MAGESH *et al.*, 2009; DU *et al.*, 2013; RAPSOMANIKIS *et al.*, 2014; THOMAS, RADHIKA e YOON, 2016).

Para os fotocatalisadores calcinados a 600 °C (Figura C.3b), observa-se que o TiO₂-600 possui uma constante cinética próxima ao do TiO₂-450, enquanto a dopagem com 0,5 e 1% de Ce acaba reduzindo a atividade fotocatalítica. Sabe-se que a temperatura de calcinação influencia diretamente na área superficial, a qual se relaciona com a capacidade de adsorção, o que pode estar influenciando na atividade, já que se sabe que a fotodegradação ocorre na superfície do fotocatalisador.

C.2.3 Determinação das espécies reativas de oxigênio

A Figura C.4 mostra os resultados obtidos nos experimentos realizados durante o doutorado sanduíche, avaliando os fotocatalisadores TiO₂-P25, TiO₂-450 e 0,5Ce-TiO₂-450 quando irradiados com luz visível. Estes resultados corroboram com os obtidos no Brasil.

Figura C.4 – Degradação do AM pelos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-450}$ na presença de sequestrantes de ERO, sob luz visível. (C_0 é o último ponto de adsorção para cada reação; $C_{\text{cat.}}=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{seq.}}=5 \text{ mM}$).



Fonte: próprio autor.

Com a adição de DMSO (sequestrante de $\cdot\text{OH}$), há uma redução pequena na taxa de degradação utilizando os fotocatalisadores preparados em comparação ao uso do $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Como $\text{TiO}_2\text{-450}$ e $0,5\text{Ce-TiO}_2\text{-P25}$ possuem uma capacidade de adsorção de AM muito maior do que o $\text{TiO}_2\text{-P25}$, pode ser facilitada a transferência de um elétron dos anéis aromáticos do AM para a lacuna fotogerada na superfície dos fotocatalisadores. A menor capacidade de adsorção de AM na superfície do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ implicaria na ocorrência da reação de oxidação da água adsorvida para produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Assim, haveria maior inibição da degradação do AM utilizando o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ do que com os demais catalisadores.

A adição de L-histidina, que age como um sequestrador de radicais de oxigênio singlete, inibiu quase completamente a reação do AM sobre os fotocatalisadores preparados (não dopado e dopado com Ce), indicando que o mecanismo de degradação ocorre via reação com os radicais de oxigênio produzidos na banda de condução pela reação do oxigênio dissolvido com os elétrons fotogerados. A reação do AM

utilizando o TiO₂-P25 sofre menor inibição, indicando que praticamente todos os radicais livres fotogerados ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{2\cdot-}$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$, h^+) estão envolvidos na degradação.

Assim, pode-se afirmar que a degradação do azul de metileno por TiO₂-P25 é mediada tanto pela reação superficial (nas lacunas fotogeradas) como pelos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). Enquanto, a degradação do AM pelo TiO₂-450 e o 0,5Ce-TiO₂-450 é quase totalmente mediada pelo oxigênio singlete e pelos radicais hidroxila, pois não se observa degradação do composto quando se usa o L-histidina.

APÊNDICE D – PUBLICAÇÕES

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

VIEIRA, G.B.; JOSÉ, H.J.; PETERSON, M.; BALDISSARELLI, V.Z.; ALVAREZ, P.; MOREIRA, R.F.P.M. CeO₂/TiO₂ nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 353, p. 325-336, 2018.

ARTIGOS COMPLETOS EM FASE FINAL DE REDAÇÃO E REVISÃO

VIEIRA, G.B.; SCARATTI, G.; RODEMBUSCH, F. S.; PETERSON, M.; LI PUMA, G.; MOREIRA, R.F.P.M. Tuneable photoactivity of TiO₂ nanoarchitured by rare-earth doping and its application to color removal from wastewaters.

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

VIEIRA, G.B.; PETERSON, M.; ALVAREZ, P.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. Geração fotocatalítica de múltiplos tipos de ROS usando nanotubos de TiO₂ com óxido de cério. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21, 2016. Fortaleza/CE. Anais... Fortaleza, 2016.

VIEIRA, G.B.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J.; PETERSON, M. Efeito da dosagem de CeO₂ no TiO₂ utilizados na degradação fotocatalítica do azul de metileno. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 8, 2015. Belo Horizonte/MG. Anais... Belo Horizonte, 2015.