

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

**LETICYA LAIS COELHO**

**INCORPORAÇÃO DE LANTÂNIO E ÓXIDO DE GRAFENO  
PARA MODULAR A FOTOATIVIDADE EM  
NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>**

**FLORIANÓPOLIS**

**2017**



Leticya Lais Coelho

**INCORPORAÇÃO DE LANTÂNIO E ÓXIDO DE GRAFENO  
PARA MODULAR A FOTOATIVIDADE EM  
NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

**Florianópolis**

**2017**

Coelho, Leticya Lais

Incorporação de lantânio e óxido de grafeno para modular a fotoatividade em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> / Leticya Lais Coelho ; orientador, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, coorientador, Dachamir Hotza, 2017.

101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise. 3. Síntese e caracterização de fotocatalisadores. 4. Dopagem. 5. Modulação de atividade fotocatalítica. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Hotza, Dachamir . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

# **Incorporação de Lantânio e Óxido de Grafeno para Modular a Fotoatividade em Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**

por  
Leticya Lais Coelho

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de Concentração de *Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
Orientadora

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
Coorientador

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira  
Universidade de São Paulo

---

Dr.<sup>a</sup> Suelen Maria de Amorim  
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 25 de agosto de 2017.



À minha mãe Ivone, à minha irmã  
Elizete e ao meu irmão Édson, meus  
alicerces.

Ao meu pai Altair (em memória), que  
estaria orgulhoso no dia de hoje.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todos os auxílios espirituais, pela saúde, pela força e pelas demais condições que me permitiram chegar até aqui.

À minha família, pelo apoio imensurável. Não tenho palavras para expressar minha gratidão e meu amor por vocês.

À minha orientadora prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina Moreira, a quem eu aprendi a admirar a cada dia mais. Obrigada por toda parceria e confiança, por cada palavra e conhecimento transmitidos.

Ao meu coorientador prof. Dr. Dachamir Hotza por acreditar no meu trabalho mais uma vez.

Ao meu IC Arthur, que foi um presente nessa caminhada e que fez a diferença para este trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização deste mestrado.

Aos meus amigos e colegas de trabalho no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), por cada experiência, apoio e cada conselho compartilhado no dia a dia. À Suélen, pela amizade que se formou. Aos funcionários Ana e Edevilson, pela boa vontade de sempre. À Rozineide por todo apoio de anos.

Aos meus engenheiros do coração: Carina, Diego, Elaine, Hissanaga, Indyanara, Mitchelle, Naiara e Thayla, pela amizade, apoio e parceria.

À família Della Rocca (Ana Maria, Dona Graça e Seu Maurício) e à Luana, por toda ajuda e convivência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq) pelo auxílio financeiro prestado.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME – UFSC) por fornecer a estrutura e o suporte técnico para as análises de microscopia eletrônica de varredura, em especial ao Américo, pela boa vontade de sempre.

À Central de Análises do Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos pelas análises de caracterização textural e espectroscopia no infravermelho.

À todos que, mesmo não citados aqui, torceram por mim e fizeram a diferença na minha trajetória.



“De alguma forma, eu não posso acreditar que existam alturas que não podem ser escaladas por um homem que conhece os segredos de fazer sonhos se tornarem realidade. Este segredo especial, parece-me, pode ser resumido em quatro “c”s. Eles são curiosidade, confiança, coragem e constância, e o maior de todos é a confiança. Quando você acredita em uma coisa, acreditará nela por todo o caminho, implícita e inquestionavelmente.”

(Walt Disney)



## RESUMO

Modular a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  consiste em utilizar diferentes estratégias para aumentar ou diminuir a eficiência do processo, sendo que a dopagem com metais, não metais, terras raras e compostos de nanocarbono pode ser eficiente para esse fim. Sabe-se que a codopagem pode levar a efeitos sinérgicos, porém existe ainda uma falta de entendimento sobre os mecanismos envolvidos na modificação das propriedades fotocatalíticas. A dopagem com metais de terras raras tem sido estudada com diferentes objetivos, sem que se tenha alcançado um consenso sobre os efeitos verificados na modificação da atividade fotocatalítica. Os metais de terras raras podem ser encontrados em resíduos da mineração da ilmenita e o Brasil possui um grande potencial de produção em um futuro próximo. Neste trabalho foram sintetizados fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  P25 dopados com lantânio e/ou óxido de grafeno pelo método hidrotermal, além de fotocatalisadores dopados com alumínio, com diferentes razões de dopante, como forma de modular a atividade fotocatalítica. Os fotocatalisadores foram caracterizados por análises de caracterização textural, DRX, FTIR, MEV, MET, ERD, PL e ensaios de adsorção, e tiveram sua atividade fotocatalítica avaliada sob radiação UV para a degradação do corante azul de metileno. Os resultados obtidos foram discutidos e relacionados com a quantidade de dopante empregada, bem como com sua natureza. A presença de lantânio nos fotocatalisadores dopados aumentou a estabilidade térmica da fase anatase e foi eficiente na supressão de atividade fotocatalítica. A constante cinética de degradação de azul metileno sob foi reduzida em mais de 70% com a adição de 0,5% de lantânio. A incorporação de óxido de grafeno ao  $\text{TiO}_2$  resultou em aumento da absorção de luz no visível e levou a um pequeno aumento na capacidade de adsorção. Contudo, essas modificações não levaram a aumento da atividade no UV. Efeitos sinérgicos na codopagem com lantânio e óxido de grafeno não foram observados.

**Palavras-chave:** Fotocatalisadores dopados e codopados. Dióxido de titânio. P25. Terras-raras. Lantanídeo. Codopagem. Óxido de grafeno.



## ABSTRACT

Modulating the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> consists of different strategies to increase or decrease the efficiency of the processes and may include doping with metals, non-metals, rare earths and nano-carbon compounds. It is known that co-doping may lead to synergistic effects, but there is still a lack of understanding of the mechanisms involved in the modification of photocatalytic properties. Doping with rare earth metals has been studied with different objectives, without a consensus has been reached on the effects observed in the modification of the photocatalytic activity. Rare earth metals can be found in ilmenite mining waste and there is great potential for production in Brazil for the near future. In this work photocatalysts of TiO<sub>2</sub> P25 doped with lanthanum and/or graphene oxide were synthesized by the hydrothermal method, as well as photocatalysts doped with aluminum, with different dopant ratios, as a way to modulate the photocatalytic activity. The photocatalysts were characterized by textural characteristics, XRD, FTIR, MEV, TEM, DRS, PL and adsorption tests, and had their photocatalytic activity evaluated under UV radiation for the degradation of the methylene blue dye. The results obtained were discussed and related to the amount of dopant employed, as well as to their nature. The presence of lanthanum in the doped photocatalysts increased the thermal stability of the anatase phase and was efficient in the suppression of photocatalytic activity. The kinetic degradation constant of methylene blue was reduced by more than 70% with the addition of 0.5% lanthanum. The incorporation of graphene oxide to TiO<sub>2</sub> resulted in increased visible light absorption and caused a small increase in the adsorption capacity. However, these modifications did not lead to increased activity under UV light. Synergistic effects on co-doping with lanthanum and graphene oxide were not observed.

**Keywords:** Doped and codoped photocatalysts. Titanium dioxide. P25. Rare earth. Lanthanide. Codoping. Graphene oxide.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de fotocatalise direta na superfície de um fotocatalisador. ....	30
Figura 2 – Efeitos da dopagem por metais ou não metais. ....	36
Figura 3 – Esquema do mecanismo de fotocatalise para o fotocatalisador puro (a) e dopado com Ln (b).....	42
Figura 4 – Etapas deste trabalho.....	47
Figura 5 – Esquema do aparato experimental para avaliação da atividade fotocatalítica. ....	49
Figura 6 – Metodologia de síntese dos fotocatalisadores. ....	51
Figura 7 – Metodologia de análise da atividade fotocatalítica ...	56
Figura 8 – ATG (a) e FTIR (b) comparativas entre grafeno comercial (GR) e óxido de grafeno (GO).....	59
Figura 9 – ATG e ATD do nitrato de lantânio hexahidratado. ...	60
Figura 10 – Espectro de DRX de nitrato de lantânio hexahidratado submetido a tratamento térmico a 600 °C.....	61
Figura 11 – Imagem de MET da mistura de óxido e hidróxido de lantânio resultante da pirólise de nitrato de lantânio hexahidratado a 600 °C.....	62
Figura 12 – ATG e ADT do nitrato de alumínio nonahidratado.	62
Figura 13 – Espectro de DRX da amostra de nitrato de alumínio nonahidratado submetido a tratamento térmico a 600 °C. ....	63
Figura 14 – MET da amostra de nitrato de alumínio nonahidratado submetido a tratamento térmico a 600 °C. ....	63
Figura 15 – Análises de DRX diferentes fotocatalisadores. ....	65
Figura 16 – Imagens de MEV do (a) P25-Hidro, (b) La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> , (c) PL <sub>La2</sub> -TiO <sub>2</sub> e (d) Al <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	68
Figura 17 – Imagens de MEV do (a) La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> , (b) La <sub>0,5</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> (c) PL <sub>La2</sub> -TiO <sub>2</sub> e (d) Al <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> . ....	69
Figura 18 – Imagens de MET do P25 (a, b) e P25-Hidro (c, d)..	71
Figura 19 – Imagens de MET do PL <sub>La0,5</sub> -TiO <sub>2</sub> (a, b), PL <sub>La2</sub> -TiO <sub>2</sub> (c) e Al <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (d).....	72
Figura 20 – Imagens de MET do La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> (a) e La <sub>0,5</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> (b-d). ....	73
Figura 21 – Análise de FTIR para os diferentes fotocatalisadores. ....	74
Figura 22 – Espectros de ERD para diferentes fotocatalisadores. ....	76
Figura 23 – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}h\nu^{1/2}$ ) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ )	

em função da energia para fotocatalisadores dopados com lantânio ou alumínio. ....	76
Figura 24 – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}$ ) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ ) em função da energia para os fotocatalisadores contendo GO. ....	77
Figura 25 – Espectros de fotoluminescência dos diferentes fotocatalisadores. ....	79
Figura 26 – Cinética de descolorização do AM sob UV-C (4 W) utilizando diferentes fotocatalisadores da etapa I. ( $10 \text{ mg}_{AM} \text{ L}^{-1}$ ; $0,5 \text{ g}_{cat} \text{ L}^{-1}$ ; $T = T_{amb}$ ; $\text{pH} = 5,5$ ) . ....	81
Figura 27 – Cinética de descolorização do AM sob UV-A (8 W) utilizando diferentes fotocatalisadores da etapa I ( $10 \text{ mg}_{AM} \text{ L}^{-1}$ ; $0,5 \text{ g}_{cat} \text{ L}^{-1}$ ; $T = T_{amb}$ ; $\text{pH} = 5,5$ ). ....	81
Figura 28 – Cinética de descolorização do AM sob UV-A (8 W) utilizando fotocatalisadores dopados com La ou Al ( $10 \text{ mg}_{AM} \text{ L}^{-1}$ ; $0,5 \text{ g}_{cat} \text{ L}^{-1}$ ; $T = T_{amb}$ ; $\text{pH} = 5,5$ ) . ....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de fotocatalisadores de TiO <sub>2</sub> estudados. ....	52
Tabela 2 – Análise quantitativa das fases de dióxido de titânio presentes nos fotocatalisadores utilizados e seus respectivos tamanhos de cristalito, calculados a partir da equação de Scherrer.....	66
Tabela 3 – Área superficial BET, volume total e tamanho médio de poros.....	67
Tabela 4 – Análise semi-quantitativa de EDS dos elementos químicos adicionados como dopantes*.....	69
Tabela 5 – Valores de energia de <i>bandgap</i> estimados pelo método gráfico de Kubelka-Munk, conforme as Figuras 23 e 24.....	77
Tabela 6 – Constantes de velocidade k (min <sup>-1</sup> ) e coeficiente de linearidade R <sup>2</sup> para a cinética de degradação AM sob UV-C e UV-A..	82
Tabela 7 - Porcentagem de AM adsorvida anterior à radiação por UV e pH de ponto de carga zero por tipo de fotocatalisador.....	83
Tabela 8 - Constantes de velocidade k (min <sup>-1</sup> ) e coeficiente de linearidade R <sup>2</sup> para a cinética de degradação de AM sob UV-A.....	85
Tabela 9 – Porcentagem de AM remanescente em solução e massa de nitrato hidratado por massa de dióxido de titânio para os diferentes compostos.....	86



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

Ads	Adsorvido
AM	Azul de metileno
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Taller
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X ( <i>energy dispersive X-Ray spectroscopy</i> )
EMC	Departamento de Engenharia Mecânica
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
ERD	Espectroscopia de refletância fofusa
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos por Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform infrared</i> )
GO	Óxido de grafeno ( <i>graphene oxide</i> )
GR	Grafeno
IUPAC	União Internacional de Química Pública e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
KM	Kubelka-Munk
LA7	Laranja ácido 7
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LMI	Laboratório de Materiais Inorgânicos
Ln	Íon lantanídeo
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
p.a.	Pureza analítica
PL	Fotoluminescência ( <i>photoluminescence</i> )
POA	Processos oxidativos avançados
PPH	Poliacrilamida parcialmente hidrolizada

---

---

RD	Refletância difusa
rGO	Óxido grafeno reduzido ( <i>reduced graphene oxide</i> )
TR	Terras raras
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

---

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
A	Constante de absorção	
$\bullet\text{O}_2^-$	Radical superóxido	
$\bullet\text{OH}$	Radical hidroxila	
2D	Bidimensional	
c	Velocidade da luz	$\text{m s}^{-1}$
C	Concentração	$\text{mg L}^{-1}$
$C_0$	Concentração inicial	$\text{mg L}^{-1}$
D	Diâmetro do cristalito	Å
$e^-$	Elétron	
$E_{\text{BG}}$	Energia de <i>bandgap</i>	eV
$F_{\text{KM}}$	Função Kubelka-Munk	
h	Constante de Planck	J s
$h^+$	Lacuna fotogerada	
$h\nu$	Energia de fóton	eV
k	Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem	$\text{min}^{-1}$
K	Fator de forma	
RX	Molécula de poluente	
s	Fator de espalhamento	
t	Tempo	min
$\alpha$	Coefficiente de extinção molar	$\text{cm}^{-1}$
$\beta$	Largura a meia altura do pico de difração	rad
$\theta$	Ângulo de Bragg	rad
$\lambda$	Comprimento de onda	nm



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	28
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
2.1	FOTOCATÁLISE .....	29
<b>2.1.1</b>	<b>Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>32</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Dióxido de titânio e terras raras no Brasil</b> .....	<b>33</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Modulação de atividade fotocatalítica</b> .....	<b>34</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Atividade fotocatalítica aumentada</b> .....	<b>35</b>
<b>2.1.5</b>	<b>Compósitos de TiO<sub>2</sub>/grafeno com alta atividade fotocatalítica</b> .....	<b>37</b>
<b>2.1.6</b>	<b>Fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> com terras raras (lantanídeos)</b> <b>41</b>	
<b>2.1.7</b>	<b>Supressão de atividade fotocatalítica</b> .....	<b>44</b>
2.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA .....	46
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1	MATERIAIS .....	48
<b>3.1.1</b>	<b>Reagentes químicos</b> .....	<b>48</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Aparato experimental</b> .....	<b>48</b>
3.2	MÉTODOS .....	49
<b>3.2.1</b>	<b>Oxidação do grafeno</b> .....	<b>49</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Síntese dos fotocatalisadores</b> .....	<b>49</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Caracterização</b> .....	<b>52</b>
3.2.3.1	Análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/ATD) 52	
3.2.3.2	Caracterização textural .....	52
3.2.3.3	Análises de difração de raios-X (DRX) .....	53
3.2.3.4	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 53	

3.2.3.5	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) .....	54
3.2.3.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	54
3.2.3.7	Espectroscopia de refletância difusa (ERD) .....	54
3.2.3.8	Análise de fotoluminescência (PL).....	55
<b>3.2.4</b>	<b>Descoloração fotocatalítica de AM e capacidade de adsorção</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES DOPANTES .....	57
4.1.1	Óxido de grafeno.....	57
4.1.2	Nitrato de lantânio.....	58
4.1.3	Nitrato de alumínio nonahidratado.....	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS NESTE TRABALHO .....	63
4.2.1	Difração de Raios-X.....	63
4.2.2	Caracterização textural.....	67
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).....	68
4.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	70
4.2.5	Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	72
4.2.6	Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis (ERD).....	75
4.2.7	Fotoluminescência (PL).....	78
4.2.8	Descoloração fotocatalítica de AM e capacidade de adsorção	79
4.2.8.1	Supressão da descoloração fotocatalítica.....	83
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA) têm ganhado destaque entre as opções de tratamento de efluentes líquidos e controle da poluição atmosférica. POAs baseiam-se na oxidação de compostos orgânicos ou inorgânicos por radicais hidroxil,  $\bullet\text{OH}$ , através de reações muito rápidas e não seletivas. Por ser extremamente reativo, o  $\bullet\text{OH}$  é capaz de oxidar compostos de diversas classes (compostos aromáticos, corantes, compostos nitrogenados, organoclorados, etc). Exemplos de processos oxidativos avançados são: peroxidação, ozonização, reação Fenton, ou mesmo uma combinação desses com a luz UV, e a fotocatalise.

A fotocatalise é um processo baseado na transferência de elétrons da banda de valência de um fotocatalisador para a banda de condução por meio de uma fonte de radiação gerando um par elétron/lacuna, nos quais ocorrerão reações de redução e oxidação. Devido ao aumento da complexidade das águas residuárias e a dificuldade no tratamento das mesmas por métodos convencionais, a fotocatalise se mostra uma alternativa promissora de tratamento, tendo a possibilidade de mineralizar ou decompor os poluentes em moléculas menos complexas ao contrário de processos convencionais que apenas os transferem de fases. Adicionalmente esse processo pode ser adaptado a diferentes meios sem o consumo de reagentes ou geração de subprodutos.

Em geral, o fotocatalisador é um semicondutor, sendo o dióxido de titânio o mais utilizado. Neste processo redox, oxigênio pode atuar comoceptor dos elétrons foto-gerados na banda de condução, enquanto água ou os compostos orgânicos/inorgânicos oxidáveis, são convertidos na banda de valência (lacuna). As moléculas de água podem ser oxidadas, levando à formação de radicais hidroxil, cujo potencial de oxidação é de 2.8 eV, sendo capaz de oxidar uma alta gama de compostos.

Ao mesmo tempo em que surge como uma técnica promissora, a eficiência dos processos fotocatalíticos aplicados ao tratamento de água ou efluentes líquidos ainda é demasiada baixa para alcançar a viabilidade econômica. O uso do dióxido de titânio esbarra em dois principais fatores limitantes: a rápida recombinação das cargas – par elétron/lacuna – geradas durante a excitação do fotocatalisador e a baixa ativação sob luz solar. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de fotocatalisadores com atividade fotocatalítica aumentada, que superem as limitações encontradas naqueles disponíveis atualmente. Diversas alternativas têm sido estudadas. Entre elas, o uso de fotocatalisadores

mistos, com adição de metais, não metais, terras raras e compostos de nanocarbono. A hibridização pode gerar modificações eletrônicas no semicondutor, modificando também sua atividade fotocatalítica.

Por outro lado, a atividade fotocatalítica intrínseca dos semicondutores pode ser altamente indesejada em algumas aplicações. Dióxido de titânio é usado, por exemplo, na formulação de polímeros e tintas, que podem sofrer perda em suas propriedades ópticas e mecânicas ao serem expostos à radiação devido à geração de espécies reativas. Outra aplicação é a formulação de filtros solares (absorvedores de UV), onde espécies fotogeradas podem causar danos à saúde humana. Nesses casos, modificações devem ser feitas para suprimir a atividade fotocatalítica. Contudo, os mecanismos envolvidos para alcançar a eficiência desejada e os principais fatores que governam o processo e as propriedades alcançadas ainda não estão bem esclarecidos.

Nesse trabalho, foram sintetizados diferentes fotocatalisadores mistos à base de  $\text{TiO}_2$  P25, óxido de grafeno e terras raras com a finalidade de avaliar o efeito dos dopantes nas propriedades dos sólidos sintetizados. Para tanto, os fotocatalisadores foram caracterizados e a sua atividade fotocatalítica avaliada pela degradação do corante azul de metileno.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da dissertação é demonstrar que é possível modular a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  através da adição de diferentes dopantes, como lantânio e óxido de grafeno.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar, pelo método hidrotermal, fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  dopados e codopados com óxido de grafeno e diferentes razões de lantânio;
- Avaliar o efeito da dopagem com lantânio e/ou óxido de grafeno nas propriedades químicas e físicas dos fotocatalisadores;
- Avaliar o efeito da dopagem com lantânio e/ou óxido de grafeno na atividade fotocatalítica ultravioleta na degradação do corante azul de metileno sob radiação ultravioleta.

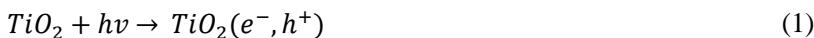
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os assuntos pertinentes a elaboração desta dissertação: os aspectos fundamentais que regem o processo de fotocatalise, os desafios e limitações encontradas no uso e no desenvolvimento dos fotocatalisadores, bem como alternativas que têm sido buscadas para superá-los, seus resultados e perspectivas. Além disso, será abordado um pequeno panorama do uso e extração das terras raras no Brasil.

### 2.1 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise é um processo oxidativo avançado (POA) e é definida como “a mudança da velocidade de uma reação química ou sua iniciação sob luz UV, visível ou infravermelha, na presença de uma substância (fotocatalisador) que absorve luz e é envolvido nas transformações químicas dos participantes da reação”. (IUPAC, 2006).

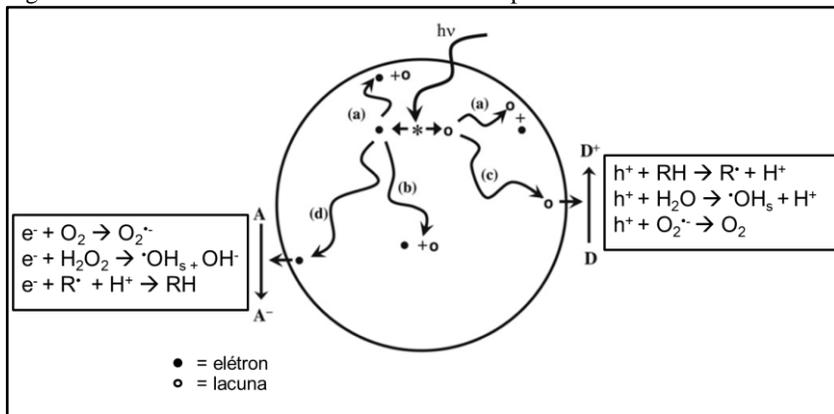
A reação fotocatalítica inicia-se com a absorção de fótons e consequente excitação do fotocatalisador quando o mesmo é irradiado por uma fonte luminosa com energia igual ou superior ao seu *bandgap*, que é definido como a diferença de energia entre o ponto mais alto da banda de valência (BV) e o ponto mais baixo da banda de condução (BC). Com essa excitação ocorre então a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução do fotocatalisador. Como resultado, tem-se a formação de um par elétron-lacuna (Equação 1) na BC e BV, respectivamente. (MOHAMED; BAHNEMANN, 2012; VANCE; SCHIRMER, 2015). Após a excitação pela fonte de radiação ( $h\nu$ ), o elétron e a lacuna passam então a “vagar” pela superfície do fotocatalisador. O elétron  $e^-$  e a lacuna  $h^+$  reagem com moléculas aceptoras/doadoras de elétrons, normalmente adsorvida na superfície do fotocatalisador (Equações 2-6). (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).



Assim, para que o processo fotocatalítico aconteça, duas reações simultâneas devem existir: uma de oxidação (a partir lacunas fotogeradas) e uma envolvendo redução (a partir de elétrons fotogerados). (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Esses processos resultam em radicais catiônicos ou aniônicos reativos que podem se submeter a outras reações, degradando diversos compostos. (YASMINA et al., 2014).

Em geral, a molécula aceptora de  $e^-$  é o oxigênio molecular,  $O_2$  (Equação 5), levando a formação do ânion radical superóxido,  $O_2^-$ , e peróxidos,  $H_2O_2$  (Equação 6), enquanto água (Equação 3) e outros compostos orgânicos/inorgânicos (Equações 2 e 4) oxidáveis são convertidos na banda de valência (lacuna). Da oxidação geralmente resultam radicais  $\bullet OH$ , cujo potencial de oxidação é de 2,8 eV, sendo capazes de oxidar uma alta gama de compostos e considerada a espécie mais importante no processo de degradação fotocatalítica. (DIEBOLD, 2003; VANCE; SCHIRMER, 2015). As lacunas geradas mostram potenciais redox na faixa de +2,0 a +3,5 eV, dependendo do semicondutor e do pH. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Um esquema representativo desse mecanismo é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Mecanismo de fotocatalise direta na superfície de um fotocatalisador.



Fonte: Adaptado de Fujishima, Zhang e Tryk (2008).

Por ser um processo limpo e adaptável a diferentes aplicações, a fotocatalise encontrou tem sido aplicada com êxito na área ambiental: destruição de poluentes aquosos, purificação de ar, recobrimento de metais, e mais recentemente, superfícies de vidro autolimpantes. No entanto, existem aplicações de semicondutores nas quais a atividade

fotocatalítica é indesejada, como na formulação de polímeros e cosméticos, por exemplo. Além disso, é necessário salientar que atividade fotocatalítica está relacionada com vários parâmetros, como a natureza e a intensidade da radiação da fonte de luz ou do número de fótons incidentes, a natureza do meio de reação, quantidade de fotocatalisador, natureza e concentração dos poluentes. (VANCE, 2015; YASMINA et al., 2014).

A natureza da fonte de radiação é um dos principais fatores que regem a fotocatalise. Como mencionado anteriormente, para que ocorra a excitação dos elétrons de um fotocatalisador, é preciso que a energia de radiação seja igual ou superior à sua energia de *bandgap*. Essa energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda de radiação e ambos podem ser relacionadas através da Equação de Plank (Equação 7):

$$E_{BG} = hc/\lambda \quad (7)$$

onde,

$E_{BG}$  = Energia do *bandgap*

$h$  = Constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J s)

$c$  = velocidade da luz no vácuo ( $2,998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

$\lambda$  = Comprimento de onda da luz onde ocorre absorção máxima

Dessa forma, o desempenho de um fotocatalisador está diretamente condicionado às condições de radiação às quais ele é submetido. Tal radiação pode ser proveniente do sol ou de fontes artificiais, como lâmpadas fluorescentes, incandescentes, lâmpadas de cura, germicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, alguns lasers entre outras. (LIMA; MARTINS; SERRA, 2012).

Um dos grandes fatores limitantes da eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores comercialmente disponíveis é a baixa absorção de luz visível dos fotocatalisadores, os quais absorvem predominantemente no espectro UV, como é o caso do TiO<sub>2</sub>. O espectro de radiação UV é normalmente dividido em três intervalos de acordo com seu comprimento de onda: UV-C (100 e 280 nm), UV-B (280 e 320 nm); e UV-A (320 e 400 nm). A radiação UV-C emitida pelo sol é totalmente absorvida pelo oxigênio e ozônio presentes na atmosfera, não atingindo a superfície terrestre, de forma que toda radiação UV-C utilizada é proveniente de fontes artificiais. A radiação UV-B é parcialmente absorvida na atmosfera, de forma que a radiação UV que atinge a

superfície da Terra proveniente do sol é quase totalmente composta de radiação UV-A, a qual é importante para a síntese de vitamina D no organismo. No entanto, a radiação UV-A pode causar queimadura e sérios danos à pele quando ocorre superexposição. Além disso, é responsável pela perda de cor, alteração de propriedades mecânicas e outras modificações no caso de materiais. Por fim, a partir de 400 nm tem-se o espectro visível. (LIMA et al., 2012).

Os fotocatalisadores normalmente são semicondutores, uma vez que o processo se baseia na excitação e transferência de elétrons de uma banda para outra. Grande parte dos semicondutores utilizados na fotocatalise são óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GaO}$ ), os quais têm sido estudados por décadas. Atualmente nanomateriais também têm entrado em cena devido às suas promissoras características. (MOHAMED; BAHNEMANN, 2012). Óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) são usados como pigmentos, absorvedores de luz UV em produtos de higiene pessoal, tintas, e fotocatalisadores para tratamento de água e ar, sendo o segundo o mais estudado na área da fotocatalise. (HE et al., 2016; HAO et al., 2017; RICHTER et al., 2017).

### 2.1.1 Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )

$\text{TiO}_2$ , também conhecido como titânia, é o semicondutor mais pesquisado na área da fotocatalise devido à sua inércia química e biológica, resistência a corrosão química, aplicabilidade a pressão e temperatura ambiente, mesmo sem adição de espécies químicas. Por outro lado, apresenta rápida recombinação de cargas, sendo esta uma desvantagem quando alta atividade fotocatalítica é desejada. (PAN et al., 2015; YASMINA et al., 2014).

São normalmente descritas três fases cristalinas de dióxido de titânio: rutilo, anatase e bruquita, sendo que o último não apresenta propriedades fotocatalíticas. (DIEBOLD, 2003). A anatase e o rutilo apresentam, respectivamente, energias de *bandgap* de 3,2 e 3,0 eV, com uma faixa de absorção aproximadamente entre 200 e 388 nm. (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010). Apesar de seu maior *bandgap*, a anatase apresenta maior atividade fotocatalítica, que pode ser atribuída a uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e maior mobilidade dos elétrons em relação ao rutilo. (FELTRIN et al., 2013). No entanto, a fase anatase é metaestável e sofre transição de fase de anatase para rutilo tendo início em cerca de 600 °C e atingindo a completa conversão por volta de 1000 °C. (CACCIOTI et al., 2011).

O fotocatalisador comercial  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa/Evonik), composto de uma mistura de rutilo (14-17%), anatase (73-85%) e material amorfo (0-13%) (OHTANI et al, 2010), é o mais utilizado atualmente devido à sua elevada eficiência frente aos demais. A mistura dos polimorfos no P25 leva a um aumento da atividade fotocatalítica em relação à anatase ou ao rutilo puros, sendo o exemplo mais conhecido de efeito sinérgico na fotocatalise. No entanto, este comportamento ainda não foi completamente esclarecido (OHTANI, 2011). Por ser o material mais utilizado mundialmente como fotocatalisador, o  $\text{TiO}_2$  P25 foi selecionado para este trabalho como material de partida e referência.

Atualmente a principal mina de minério de titânio no Brasil, localiza-se no litoral paraibano, no local denominado Guaju, no município de Mataraca, de onde vem cerca de 75% dos concentrados de rutilo e de ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) produzidos no país. (SANTOS, 2010).

### **2.1.2 Dióxido de titânio e terras raras no Brasil**

Mesmo chamados de raros, alguns elementos terras raras (TR) – família dos lantanídeos – estão mais presentes no subsolo do planeta que metais como prata, ouro e platina. (REVISTA EM DISCUSSÃO!, 2013). A monazita (sulfato de TRs) é o principal contaminante do concentrado final de ilmenita, visto ser a principal fonte de tório, radioativo. (FERREIRA, 2006).

Devido às suas propriedades físicas e químicas singulares, o uso de TRs vão desde componentes eletrônicos, baterias de carros híbridos, passando por supercondutores, catalisadores para o refino de gasolina, sistemas de orientação espacial e indústria bélica. (FRANÇA, 2012). As TRs vêm sendo chamadas, juntamente com outros minerais, de “portadores do futuro” ou “ouro do século 21”. (BRASIL, 2010).

Existe um grande potencial da produção de terras raras no Brasil para um futuro próximo. Segundo especialistas, o gargalo para a produção de terras-raras no Brasil é a criação de demanda interna, o desenvolvimento da cadeia de produção de terras-raras, desde a lavra e beneficiamento até uma indústria de produtos com alto valor agregado, passando pela pesquisa e desenvolvimento desses produtos. E existe demanda exterior para que se comece a produzir e exportar o minério.

Tendo em vista a existência desses materiais associados à reservas de titânio, somados à dificuldade da separação individual desses minerais, o desenvolvimento de compostos de  $\text{TiO}_2$  dopados com uma ou mais terras pode ser uma estratégia interessante para a obtenção de materiais com novas características e alto desempenho para

diferentes aplicações, tendo ainda como diferencial o reaproveitamento de resíduos. Entre os óxidos de terras raras, os mais baratos são lantânio e cério, por serem os de maior predominância. (MAIDEL, 2016).

Recentemente a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), líder mundial no fornecimento de produtos de nióbio e pioneira no Brasil, tornou-se também pioneira também na produção de metais especiais oriundos dos óxidos de terras raras. A extração é feita a partir da monazita, a qual apresenta cério, lantânio, praseodímio e neodímio. (VILLELA, 2015). Adicionalmente, existem pesquisas para extração de terras raras com tecnologias alternativas, como a utilização de bactérias e fungos. (FRANÇA, 2012).

### **2.1.3 Modulação de atividade fotocatalítica**

A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  puro pode ser considerada insuficiente ou excessiva, dependendo de sua aplicação. Para a maior parte das aplicações, sobretudo as ambientais, é necessário aumentar a eficiência dos processos.

A maior parte dos trabalhos reportados na literatura objetiva aumentar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , diminuindo a recombinação de cargas, ou estendê-la para a faixa visível do espectro da luz (SUN et al. 2014, KHALID et al., 2012), visando a sua utilização em aplicações ambientais. Estender a atividade do  $\text{TiO}_2$  ao espectro visível abre as portas às novas possibilidades de aplicação sob luz solar, dado que o espectro solar contém apenas entre 3 e 5% de radiação UV, contra cerca de 49% de radiação visível.

Por outro lado, para os casos em que a atividade fotocatalítica é indesejada, como por exemplo, nos casos em que se deseja evitar a destruição dos compostos orgânicos e/ou formação de subprodutos prejudiciais à saúde, essa deve ser suprimida ao longo de todo o espectro da luz. Outras vezes, ainda, a eficiência buscada é referente à estabilidade do material, como no caso de aplicações cerâmicas que requerem elevadas temperaturas. (DA SILVA et al., 2016).

Entre as alternativas para modificar a atividade fotocatalítica (aumentando-a ou suprimindo-a), está a dopagem dos semicondutores. A dopagem pode aumentar a absorção de luz por influenciar as propriedades eletrônicas do semicondutor, permitindo a obtenção de diferentes propriedades para um mesmo material. O termo refere-se à incorporação de átomos ou íons na rede cristalina, não somente na superfície. No entanto, esse termo tem sido utilizado também para diversos processos de modificação da superfície do catalisador. Essa

funcionalização pode modificar tanto propriedades eletrônicas quanto a estabilidade dos materiais. Contudo, existem quantidades ótimas de dopante, a partir das quais propriedades requeridas passam a não ser mais encontradas. (DIEBOLD, 2003; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; HENDERSON, 2011; MARSCHALL; WANG, 2014; OHTANI, 2011; ROBERTSON; ROBERTSON; BAHNEMANN, 2012).

#### **2.1.4 Atividade fotocatalítica aumentada**

Os primeiros materiais intensamente aplicados à dopagem de  $\text{TiO}_2$  foram os metais de transição. Posteriormente, em 2001, Asahi, publicou, pela primeira vez, um estudo da dopagem de espécies não metálicas (C, N, F, P e S) no  $\text{TiO}_2$  alcançando atividade fotocatalítica no espectro visível. Após essa publicação, inúmeros trabalhos vêm reportando a atividade fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  com elementos não-metálicos no espectro visível, principalmente com N, por diferentes métodos de síntese. (ASAHI; MORIKAWA, 2007; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Segundo, Dhakshinamoorthy et al. (2012), a dopagem com não metais pode gerar fotocatalisadores mais estáveis e duráveis em relação àqueles dopados com metais de transição, que por vezes apresentam problemas de fotocorrosão. Contudo, ainda segundo os autores, não há um consenso sobre as reais vantagens na dopagem com não metais. (DHAKSHINAMOORTHY et al., 2012).

Na dopagem com não metais, a substituição de átomos de O do semicondutor pelo não metal é esperada, ocorrendo uma hibridização dos orbitais de 2p do não metal com o orbital 2p do semicondutor. Assim, elementos com menor eletronegatividade que o O e raios atômicos similar são os dois requisitos principais para esta dopagem. A hibridização dos orbitais 2p leva à formação de novos níveis acima da banda de valência do semicondutor, estreitando o *bandgap* e levando à fotoatividade sob luz visível. O estado químico e a localização do dopante são fatores chave na formação do espectro de absorção e distribuição dos estados eletrônicos induzidos. (LIU et al., 2010; SAMADI et al., 2016). Portanto, a dopagem com não metal aumenta a fotoatividade do semicondutor na parte visível do espectro por aumentar a área e diminuir o *bandgap* do semicondutor. (RADHIKA et al., 2016).

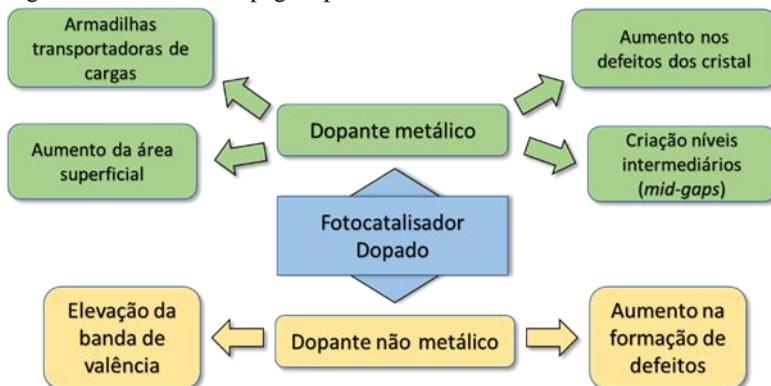
Diferentemente, metais ou complexos metálicos atuam como mediadores entre os reagentes e os semicondutores. Os elétrons excitados do semicondutor migram para níveis energéticos do cocatalisador e o ativam. O cocatalisador ativado provê sítios ativos para

a reação ocorrer. Assim, os metais ou complexos metálicos contribuem para aumentar o tempo de vida dos pares elétron-lacuna fotogerados. Ainda, a adição de dopantes introduz defeitos nos cristais, como vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias podem agir como sequestradores de elétrons e aumentar também a eficiência da separação dos pares elétron-lacuna fotogerados. (MARSCHALL; WANG, 2014).

Metais também têm sido utilizados por ter orbitais  $d$  ou  $f$  incompletos que permitem a geração de níveis intermediários de energia, *mid-gaps*, e podem ser excitados por luz visível. Além disso, a dopagem com metais pode modificar a morfologia, tamanho de partícula e cristalito. A dopagem inibe o crescimento do cristalito, levando à formação de nano estruturas com maior área superficial. (SAMADI et al., 2016).

Assim, os efeitos esperados da dopagem com metais e não metais estão resumidos no esquema da Figura 2.

Figura 2 – Efeitos da dopagem por metais ou não metais.



Fonte: Adaptado de Samadi et al. (2016).

Apesar das vantagens obtidas pela maior separação de cargas e extensão do espectro de absorção para o visível, algumas desvantagens podem ser atribuídas à dopagem quando o objetivo é aumentar a atividade fotocatalítica. Em muitos casos, tanto com metais como com não metais, semicondutores com amplo *bandgap* e altamente ativos sob UV têm sua atividade diminuída nesse espectro de luz quando dopados, enquanto atingem absorção no visível. Alguns efeitos podem explicar este comportamento. Primeiramente, os dopantes podem agir como centros de recombinação. Dependendo da localização do dopante no

cristal, as cargas podem se recombinar nos sítios dos cristais. Além disso, os estados das novas bandas de valência e condução podem reduzir o potencial de oxidação ou redução em relação ao semicondutor não dopado. Existe também uma ligação direta entre a homogeneidade da dopagem, a estrutura cristalina e a atividade resultante. (MARSCHALL; WANG, 2014).

Seguido do desenvolvimento de fotocatalisadores com metais de transição e não metais (C, N, F, P e S), na categoria dos não metais a dopagem de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com vários materiais de nanocarbono, como grafeno, fulerenos, óxido de grafite, fibra de carbono e carvão ativado também têm se mostrado uma alternativa promissora para aumentar a atividade fotocatalítica, com destaque para o grafeno, devido, entre outros fatores, à sua alta mobilidade de cargas. (LIU et al., 2008; WU et al., 2015). Em relação aos metais, metais nobres e, posteriormente, os óxidos de terras raras passaram a chamar atenção como agentes dopantes de fotocatalisadores, apresentando boas propriedades mecânicas, térmicas e anticorrosivas. (SATHISHKUMAR et al., 2014; TOBALDI et al., 2014).

Como estratégia, para alcançar maior eficiência nos processos fotocatalíticos, além da dopagem simples, diversos trabalhos propuseram a utilização conjunta de dois fotocatalisadores (LEE; KOO; YOO, 2012) ou adição de dois ou mais agentes dopantes (codopagem). (KHALID et al., 2012; LIU et al., 2016). Segundo os autores, a mistura de componentes pode levar à transferência de elétrons fotoexcitados e lacunas entre os materiais, aumentando a separação das cargas e assim melhorando a eficiência da utilização dos pares elétron/lacunas. Contudo, os mecanismos dessa transferência, bem como de todos os tipos de dopagem, ainda não estão completamente esclarecidos.

### **2.1.5 Compósitos de $\text{TiO}_2$ /grafeno com alta atividade fotocatalítica**

Grafeno (GR) é um alótropo de carbono, bidimensional e nanométrico, formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Esses átomos de carbono formam hexágonos perfeitos, em uma estrutura similar à de uma colmeia, sendo esta a unidade estrutural básica. Foi reportado pela primeira vez em 2004, por Novoselov et al., e hoje é considerado um material altamente estratégico para diversas aplicações. É considerado um semicondutor orgânico e pode agir como um ótimo cocatalisador, devido às suas propriedades. (DHAKSHINAMOORTHY et al., 2012).

Entre as características do grafeno que têm despertado atenção para aplicações na fotocatalise estão a alta área superficial (cerca de  $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), estabilidade química, alta capacidade de adsorção, estrutura 2D (permitindo transparência), um *bandgap* de 0 eV, além de ser o material com maior mobilidade eletrônica. Esta alta mobilidade eletrônica do GR nos fotocatalisadores pode aumentar o tempo para recombinação levando a uma maior estabilidade dos elétrons e lacunas fotogerados. Tais propriedades levam o grafeno a promover uma ótima separação de cargas, mesmo comparado a outros nanomateriais como fulerenos, nanotubos ou  $\text{TiO}_2$  2D. Além disso, com maior tempo de vida os elétrons podem ser conduzidos por uma maior área, aumentando a possibilidade de sua interação com o substrato. Agindo como suporte, o grafeno aumenta a área superficial do fotocatalisador e a interação do sistema de elétrons  $\pi$ -conjugados do grafeno aumenta a adsorção do substrato no nanocomposto. (CAI et al., 2015; JIANG et al., 2015; LI et al., 2015b; PUTRI et al., 2015; WU et al., 2015). Além disso, pode ocorrer a reação sensibilizada (similar a sensibilização por corante), onde o grafeno injeta um elétron fotoexcitado na banda de condução do semicondutor. (RADHIKA et al., 2016).

Alta capacidade de adsorção dos contaminantes, alta eficiência de absorção de luz e boas condições para o transporte e separação de cargas são fatores cruciais para definir alta atividade fotocatalítica. Assim, o grafeno pode ter papel importante como dopante para assegurar estes três fatores. (ZHANG et al., 2010). Ainda, para um compósito apresentar boa atividade fotocatalítica é importante que exista uma boa associação interfacial entre os componentes. Por sua vez, esta associação depende dos precursores utilizados e da rota de síntese. Quando grafeno é utilizado, a interação interfacial resultante entre grafeno e o semicondutor é limitada. A adição de grupos funcionais no grafeno é uma estratégia utilizada para fortalecer essas interações. Outro precursor geralmente empregado é o óxido de grafeno (GO), no qual a abundância de oxigênio na superfície garante bom contato interfacial com o semicondutor. (RADHIKA et al., 2016).

Se GO é utilizado, é importante que o compósito resultante passe por uma etapa de redução, com a perda de oxigênio de sua superfície do agente dopante. Essa redução normalmente é realizada por agente químico redutor ou aquecimento, levando o GO a óxido de grafeno reduzido (rGO), e o composto passa a ser rGO-semicondutor. Quando o método hidrotermal é utilizado, o GO pode ser reduzido simultaneamente durante a síntese. Porém, nos casos em que o GO não é reduzido durante o processo de síntese do semicondutor, é necessário

adicionar etapas para a redução. Se a redução não é realizada, o GO, devido a sua condutividade elétrica relativamente baixa, não será capaz de diminuir a recombinação dos pares elétron-lacuna. (RADHIKA et al., 2016). Ao mesmo tempo, a presença de grupos oxigenados residuais na superfície do composto pode contribuir para o aumento da capacidade de adsorção. (BALDISSARELLI et al., 2015).

A escolha do método de síntese é um fator bastante importante. O método hidrotermal tem se mostrado bastante eficiente para a dopagem com grafeno (e derivados), levando a elevada associação entre GR e o semiconductor. (RADHIKA et al., 2016).

A absorção no espectro visível relacionada à presença do grafeno nos fotocatalisadores modificados é atribuída principalmente à formação de ligações Ti-C ou Ti-O-C. (SIM et al., 2015). Essas ligações tendem a ser criadas durante a redução do GO, onde o mesmo sofre desoxigenação e para balancear isto, o semiconductor tende a interagir quimicamente com o rGO. Assim, vacâncias de oxigênio são criadas no semiconductor, formando novos níveis de energia, levando ao estreitamento no *bandgap*, e conseqüente deslocamento do espectro de absorção para comprimentos de onda maiores. (RADHIKA et al., 2016; ZHANG et al., 2010). Baldissareli et. al (2015) verificaram por análise de espectroscopia de refletância difusa que compostos de TiO<sub>2</sub> com óxido de grafeno esfoliado preparados por método hidrotermal absorveram mais luz no espectro visível do que o TiO<sub>2</sub> puro, o que não aconteceu quando os mesmos compostos foram apenas fisicamente misturados. Para este caso, o espectro observado manteve o mesmo perfil daquele observado no TiO<sub>2</sub> puro.

Williams, Seger e Kamat, (2008) foram os primeiros a produzir nanocompósitos de TiO<sub>2</sub> com óxido de grafeno reduzido (rGO). Desde então, várias pesquisas utilizando nanocompósitos de grafeno e TiO<sub>2</sub> na fotodegradação de diversos compostos têm sido relatadas. Os resultados mostram que a introdução do grafeno pode levar a aumentos significativos na atividade fotocatalítica. (WU et al., 2015).

Zhang et al. (2010) produziram compósitos de P25 e grafeno para degradação de azul de metileno (AM) usando óxido de grafeno. Obtiveram um fotocatalisador com melhor adsorvidade de corantes, maior faixa de absorção de luz e melhor separação de cargas comparado ao TiO<sub>2</sub> puro e aos compósitos de TiO<sub>2</sub> com nanotubos de carbono. A presença de ligações Ti-O-C foi detectada e acreditada à interação dos grupos funcionais de ácido carboxílico na superfície do Ti durante a redução hidrotermal.

Nguyen-Phan et al. (2011) estudaram a eficiência da atividade catalítica e da adsorção em compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  com diferentes concentrações de GO. Estudaram a fotodegradação de AM, sob luz visível e UV. O processo utilizando uma concentração de GO de 10% em massa aumentou a eficiência de 50% para 90% em relação ao P25 sob UV. Esse desempenho, de acordo os autores, independente da fonte luminosa, deve-se a efeitos sinérgicos, como a formação de conjugados  $\pi$ - $\pi$  entre as moléculas de corante e os anéis aromáticos e as interações iônicas entre AM e os grupos funcionais contendo oxigênio na superfície das nanofolhas de carbono.

Gao et al. (2014) estudaram os efeitos da atividade catalítica para diferentes nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ , incluindo nanotubos, nanofios e nanoesferas e sua combinação com óxido de grafeno (GO). Analisaram a decomposição do corante Laranja Ácido 7 (LA7) e desinfecção de *E. coli* sob luz solar e UV. Em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro, o melhor resultado de atividade foi encontrado para nanoesferas tipo estrela de  $\text{TiO}_2$ , degradando 100% do LA7 em 35 min sob UV. A partir deste resultado, o nanocomposto foi combinado com GO, e a decomposição do LA7 analisada, resultando desta vez em 100% de degradação em apenas 20 min. Analogamente, sob luz visível, as degradações de LA7 foram de 90% em 1 hora para o composto contendo GO, contra pouco mais de 60% para as nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  puras.

Para a desinfecção, mais uma vez o compósito de  $\text{GO-TiO}_2$  se mostrou mais eficiente, matando quase 100% das células de *E. coli* em 120 min sob radiação solar, enquanto menos de 80% das células foram mortas utilizando apenas as nanoesferas estrela de  $\text{TiO}_2$ . Esses resultados podem ser relacionados ao aumento da absorção de luz e redução na combinação de cargas, conforme indicado na literatura. Adicionalmente, foi mostrado que as nanoesferas estrela de  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{GO-TiO}_2$  exibiram posições similares no espectro de absorbância (com máximo entre 300 e 400 nm), indicando que as folhas de GO modificaram apenas a superfície das nanoesferas, e não foram dopadas na rede de  $\text{TiO}_2$ , o que resultaria em uma maior absorção no espectro visível, entre 400 nm e 770 nm, segundo os autores.

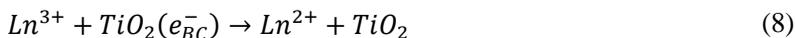
Com isso, é possível observar que o uso de grafeno aumenta a eficiência fotocatalítica, principalmente por aumentar a absorção de fótons. É possível observar ainda que a eficiência depende não só da composição do fotocatalisador, mas também da sua forma, do método de síntese, e da composição na superfície.

## 2.1.6 Fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> com terras raras (lantanídeos)

Os metais terras raras (TR), compreendidos na família dos elementos lantanídeos, são conhecidos pela habilidade de formar complexos com diferentes bases de Lewis (ácidos, amins, aldeídos, álcoois, etc) através da interação desses grupos com os orbitais f vazios dos lantanídeos. A interação dos contaminantes com o catalisador favorece as reações de fotodegradação. (CACCIOTTI et al., 2011; EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009; SATHISHKUMAR et al., 2014).

Adicionalmente, entre as atribuições das TRs que levam ao aumento da atividade fotocatalítica está a inibição do crescimento do cristalito, a inibição da mudança de fase até temperaturas maiores do que a crítica, o estreitamento do *bandgap* e a redução da aglomeração em meio aquoso. (SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016). Além disso, como visto, modificações com metais não apenas reduzem a energia de *bandgap*, mas este age como sequestrador de elétrons. (ZHANG et al., 2004).

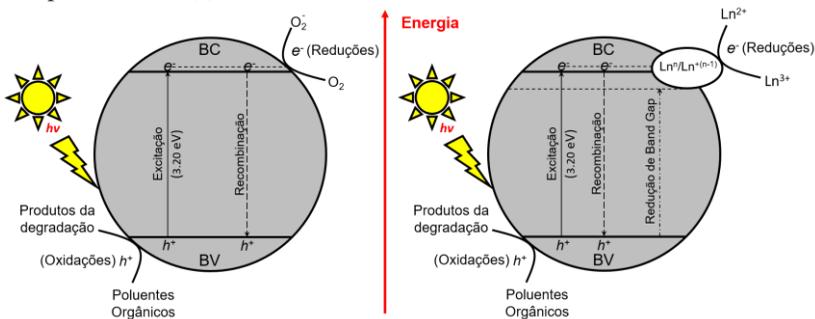
Segundo Saqib, Adnan e Shah (2016), em geral a função de trabalho dos metais lantanídeos é menor do que a do titânio, a qual pode ser definida como “a medida de mínima energia requerida para extrair um elétron da superfície limpa de um sólido contendo uma única estrutura de face cristalina. Isto significa que um lantanídeo, Ln<sup>3+</sup>, tem maior tendência a atrair elétrons de superfícies sólidas se comparado com o titânio metálico. Consequentemente, para TiO<sub>2</sub> dopado com Ln<sup>3+</sup>, os elétrons seriam profundamente atraídos pelo dopante, o que resulta em uma diminuição da recombinação dos pares elétron-lacuna. Consequentemente produzem-se mais elétrons para reação na superfície do fotocatalisador. O mecanismo proposto para a transferência de elétrons está apresentado nas Equações 8 e 9, e representado na Figura 3.



Íons de lantanídeos normalmente adsorvem na superfície do TiO<sub>2</sub> uniformemente na forma de óxidos. Devido à grande diferença de raio iônico, dificilmente um átomo de Ln<sup>3+</sup> substituirá um Ti em sua rede cristalina. O que acontece, então, é a possível substituição do Ln<sup>3+</sup> do óxido de TR por um Ti, formando ligações Ti-O-Ln. A este fato é atribuídas a inibição da nucleação de cristais e, consequentemente, a

inibição da transição de fases do dióxido de titânio pela dopagem com terras raras. (YU et al., 2015c; ZHANG et al., 2005). No entanto, é reportado também que óxidos na superfície do  $\text{TiO}_2$  podem bloquear sítios de reação ou adsorção, inibindo a fotocatalise. O mecanismo, porém, ainda não está esclarecido. (HENDERSON, 2011). Além da adsorção, a presença de terras raras na superfície pode diminuir a excitação de elétrons, o que pode ser outra razão para a diminuição da atividade fotocatalítica. (RESZCZYŃSKA et al., 2016).

Figura 3 – Esquema do mecanismo de fotocatalise para o fotocatalisador puro (a) e dopado com Ln (b).



Fonte: Adaptado de Saqib, Adnan e Shah, (2016).

Outros fatores também aumentariam a separação de cargas. Um deles é o fato de que a substituição de um íon com oxidação  $3^+$  por um íon  $\text{Ti}^{4+}$  criaria um centro de carga positiva, que poderia adsorver ânions (como o  $\text{OH}^-$ ) para satisfazer o desbalanceamento de cargas. Assim, as lacunas fotogeradas poderiam ser imediatamente transferidas para a superfície, o que aumentaria a eficiência na separação de cargas. (YU et al., 2015c). Outro fator é a presença de uma quantidade adequada de defeitos superficiais (vacâncias de oxigênio) gerados durante a dopagem. (SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016).

Huo et al. (2007) obtiveram fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  dopados com lantânio que apresentaram maior atividade no UV do que o P25, e encontraram uma razão ótima  $\text{La}:\text{TiO}_2$  de 1,25% (mol). Sob radiação UV, o aumento da atividade fotocatalítica deve estar relacionado com o aumento da área superficial. (KRALOVA et al., 2015).

Li et. al (2008) analisaram a atividade fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  dopado com diferentes íons:  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , na decomposição de poliácridamida parcialmente hidrolisada (PPH) sob UV e em diferentes composições. Os comprimentos de onda absorvidos

foram pouco alterados e permanecem apenas no UV. Ao mesmo tempo, a degradação do PPH teve um grande aumento em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro para todos os fotocatalisadores sintetizados. As amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  mostraram-se também mais eficientes que o P25. Por exemplo, a decomposição de 100% de PPH levou 40 min com P25 sob UV, e apenas 10 min para a amostra contendo 2,4% (massa) de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Tobaldi et al. (2014) modificaram e avaliaram P25 com diferentes TRs (Ce-, La-, Eu- e Y- $\text{TiO}_2$ ) nas razões molares de 0, 1 e 2,5%. Com exceção do Ce- $\text{TiO}_2$ , todos apresentaram atividade estendida para o visível, bem como aumentaram a estabilização da fase anatase, tendo o La- $\text{TiO}_2$  (2,5%) apresentado a maior atividade fotocatalítica e o La- $\text{TiO}_2$  (1%) a maior estabilidade térmica.

Reszczyńska et al. (2015) produziram fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  via sol-gel e hidrotermal e analisaram seu desempenho na decomposição de soluções aquosas contendo fenol, e os resultados mostraram fotocatalisadores capazes de absorver em luz UV e visível.

Esellami, Lachheb e Houas, (2015) encontraram uma diminuição na adsorção de 4-nitrofenol quando aumentaram a razão de lantânio de 1 para 5% em fotocatalisadores de La- $\text{TiO}_2$  sintetizados. A amostra contendo 1% de lantânio inibiu levemente a atividade sob UV. Com o aumento dessa quantidade para 5% a atividade fotocatalítica foi fortemente inibida. Por outro lado, sob radiação visível a atividade fotocatalítica foi inversamente proporcional à quantidade adsorvida e o desaparecimento do 4-nitrofenol foi mais rápido do que sob UV.

Nota-se que o deslocamento do espectro de luz para o visível tende a diminuir a atividade fotocatalítica no espectro UV. No entanto, novamente há muitas divergências entre os vários estudos reportados na literatura. Isto ocorre porque o dopante pode agir como centro de recombinação de cargas, resultando em diminuição da atividade fotocatalítica. Entretanto, a maior parte dos trabalhos reportados na literatura utilizam compostos coloridos para avaliar a atividade fotocatalítica. Embora seja um método muito rápido e eficiente para avaliar a atividade num processo fotocatalítico, a atividade sob luz visível pode ser confundida com a catálise fotossensibilizada e conclusões incompletas podem ser alcançadas.

Por sua vez, a codopagem pode ser uma estratégia importante para reduzir as limitações encontradas na dopagem simples, bem como no semicondutor puro. Tal resultado deve-se à forte interação entre os codopantes dentro da matriz de  $\text{TiO}_2$ , gerando efeitos sinérgicos

(KUMAR; DEVI, 2011; SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016; YU et al., 2015a).

Por um lado, a dopagem com elementos não metálicos, como C, N, S, F e P poderiam facilmente ser incorporados na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  para induzir um estreitamento no *bandgap*, levando a uma resposta na luz visível. Por outro lado, a dopagem com TRs poderiam sequestrar elétrons e lacunas, o que aumentaria a separação de cargas. (LIU et al., 2016). Além disso, a TR pode inserir um estado impuro de energia logo abaixo da banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , levando também a um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores. Dessa forma, haveria três possíveis formas de transição eletrônica: da banda de valência do  $\text{TiO}_2$  para o estado impuro do Ln, do estado impuro do não metal para o estado impuro do Ln, do estado impuro do não metal para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Estas possibilidades podem aumentar a quantidade de pares elétron-lacuna fotogerados. (YU et al., 2015a).

Reszczyńska et al. (2014) prepararam nanocompostos de  $\text{TiO}_2$  dopados e codopados com diferentes terras raras ( $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  -  $\text{TiO}_2$ ) nas proporções de 0,5 e 1% molar, por método sol-gel. Para degradação de fenol ou ácido acético, todas as amostras codopadas apresentaram melhor atividade que o  $\text{TiO}_2$  puro, tanto no UV quanto no visível. No entanto, só foram mais ativas que o P25 no visível. As amostras codopadas apresentaram menor atividade sob UV quando comparadas com as mono-dopadas, e maior atividade no visível.

A codopagem de  $\text{TiO}_2$  com uma TR e um não metal já foi reportada na literatura, verificando-se efeitos sinérgicos com a adição de lantânio e nitrogênio (Yu et al. 2015a) ou lantânio e grafeno (Khalid et al. 2012), com aumento de atividade sob luz visível. Os trabalhos referentes a  $\text{TiO}_2$  codopados com grafeno e terras raras, entretanto, são raros e não foram encontradas avaliação de atividade fotocatalítica sob luz UV para estes materiais.

### **2.1.7 Supressão de atividade fotocatalítica**

Se por um lado a atividade fotocatalítica dos óxidos semicondutores deve ser aplicada para aumentar sua viabilidade em diferentes aplicações, como aplicações ambientais e desinfecção de ambientes e superfícies, por outro existem diversas aplicações para as quais esta habilidade deve ser suprimida.

A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  pode levar à fotodegradação de diversos componentes da formulação de diferentes materiais, como

tintas, tecidos e plásticos. Como resultado, pode ocorrer a perda de suas propriedades ópticas e mecânicas, o que limita a aplicação do semicondutor na indústria têxtil, de papel, filmes plásticos e tintas, por exemplo. (CHENG et al., 2014; LEE; KOO; YOO, 2012).

Outro exemplo é a aplicação dos óxidos nanoparticulados, como ZnO e TiO<sub>2</sub>, em produtos de cuidados pessoais, como filtros, onde atuam como ótimos absorvedores de UV. Para estas aplicações, seu tamanho deve ser reduzido ao máximo, conferindo-os transparência quando aplicados. No entanto, com tamanho de partículas menores, mais radicais reativos devem ser formados devido à fotoatividade desses materiais. (CASEY et al., 2006). Estudos já apontaram que essas espécies reativas fotogeradas podem causar danos significativos nas células, afetando o DNA ou levando à morte celular. (LEWICKA et al., 2013). Ainda, Barker e Branch (2008) aplicaram filtros solares contendo TiO<sub>2</sub> e ZnO em superfícies de telhados de ferro pré-pintados e uma rápida corrosão da superfície pintada foi observada.

Uma alternativa para inibir a atividade fotocatalítica é o recobrimento de nanopartículas do semicondutor com SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em uma conformação *core/shell*. No entanto, a síntese tem que ser extremamente controlada e dificulta a produção em larga escala. (CHA et al., 2006; LE; BUI; LE, 2014; LEE; KOO; YOO, 2012).

Alguns trabalhos estudaram a dopagem com metais para redução da atividade fotocatalítica do ZnO, mas essa estratégia não foi ainda utilizada com o objetivo declarado de suprimir a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, embora trabalhos, na tentativa de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> acabem demonstrando um efeito negativo.

Le, Bui e Le (2014) estudaram o efeito da dopagem de ZnO com ferro visando diminuir a atividade fotocatalítica sem modificar sua capacidade de absorção de UV. Foram realizados estudos de degradação de AM sob luz UV e visível e uma elevada inibição de atividade foi obtida. Por sua vez, Dao et al. (2016) reportaram elevada inibição da atividade para nanopartículas de ZnO dopadas com Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Al<sup>2+</sup> sob UV. Os autores acreditam que a diminuição deve ser relacionada ao aumento da recombinação de cargas devido à defeitos estruturais gerados durante a síntese.

Contudo, existem muitos resultados conflitantes. Por exemplo, enquanto em alguns trabalhos metais como Co (XU et al., 2010), Mn (AHMAD et al., 2016) e Al (AHMAD et al., 2013) sintetizados por diferentes métodos levaram a um aumento da atividade fotocatalítica, em outros, a mesma foi fortemente suprimida pela dopagem com os

mesmos metais: Mn (TSUZUKI, 2009), , Co (HE; HOCKING; TSUZUKI, 2012) e Al (DAO et al., 2016).

## 2.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA

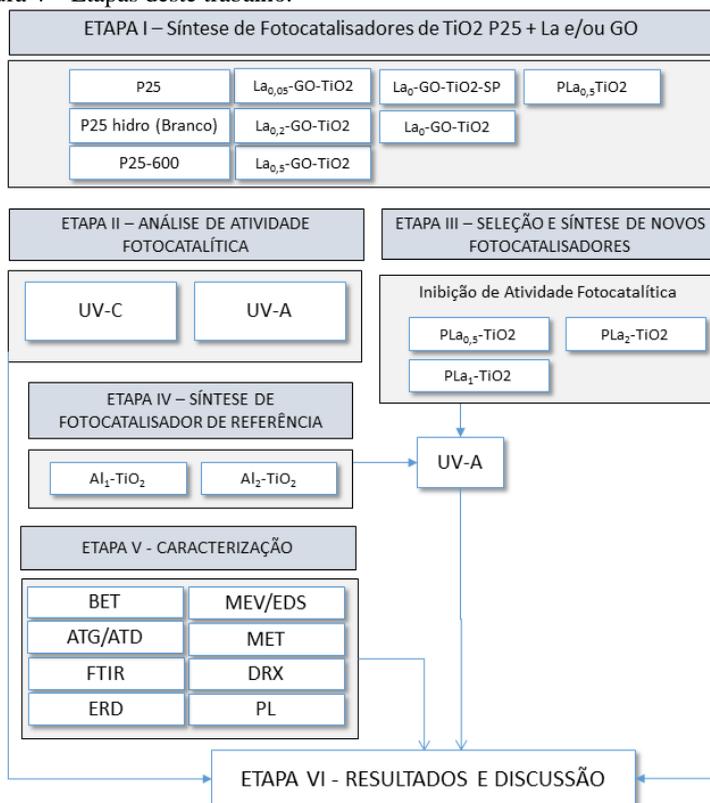
A partir desta revisão, nota-se que existem ainda muitos conflitos e falta de esclarecimento em relação aos mecanismos e resultados obtidos no âmbito da fotocatalise e, principalmente, no que diz respeito aos fotocatalisadores modificados. Contudo, a modificação de fotocatalisadores mostra-se uma alternativa interessante, e por vezes necessária, para alcançar novas propriedades desses materiais. Além disso, o uso de terras-raras associada a dióxido de titânio parece ser uma alternativa promissora, tanto tecnologicamente quanto em relação ao reaproveitamento dos resíduos da mineração de titânio.

Dessa forma, fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  dopados com lantânio e/ou grafeno foram desenvolvidos, caracterizados e sua atividade fotocatalítica foi avaliada. A partir da análise e discussão dos resultados, espera-se contribuir para um maior entendimento dos fatores envolvidos no aumento ou diminuição da atividade fotocatalítica.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização deste trabalho, desde a síntese dos fotocatalisadores até sua caracterização e avaliação de suas atividades fotocatalíticas. Os materiais obtidos foram comparados com fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  P25 puros ou dopados com alumínio, conforme será mostrado adiante. Dividiu-se assim, este trabalho em seis etapas, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Etapas deste trabalho.



Na primeira etapa do trabalho foram preparados fotocatalisadores mistos de  $\text{TiO}_2$  P25 dopados com lantânio (La) e/ou óxido de grafeno (GO) (previamente preparado a partir de grafeno comercial). Na segunda etapa, a atividade fotocatalítica destes compostos foi avaliada

sob radiação UV-A e UV-C. Baseado nos resultados obtidos, o fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  com lantânio puro foi selecionado e novas composições foram sintetizadas visando a inibição da atividade fotocatalítica (etapa III) e posteriormente (etapa IV) fotocatalisadores dopados com alumínio (Al) foram sintetizados e utilizados para comparação com os fotocatalisadores anteriores. Todos os novos fotocatalisadores foram avaliados sob radiação UV-A. A etapa V, a qual ocorreu ao longo do trabalho, consistiu da utilização de diferentes técnicas para caracterizar os fotocatalisadores. Por fim, na sexta e última etapa os resultados foram organizados e discutidos.

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 Reagentes químicos

Para as sínteses, os precursores sólidos utilizados foram:  $\text{TiO}_2$  P25 (Evonik Degussa), nitrato de lantânio hexahidratado  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec), nitrato de alumínio nonahidratado (Vetec) e óxido de grafeno (GO) produzido a partir de grafeno comercial (GR) (Graphene Nanopowder 1-5 nm SkySpring Nanomaterials). Segundo dados do fabricante, o grafeno utilizado neste trabalho possui área BET igual a  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada. Álcool etílico absoluto (Dinâmica) foi utilizado na síntese hidrotermal e azul de metileno (AM) LAFAN ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{C}_1\text{N}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) foi selecionado para avaliação da atividade fotocatalítica. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional. Nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) foi utilizado durante tratamento térmico dos fotocatalisadores.

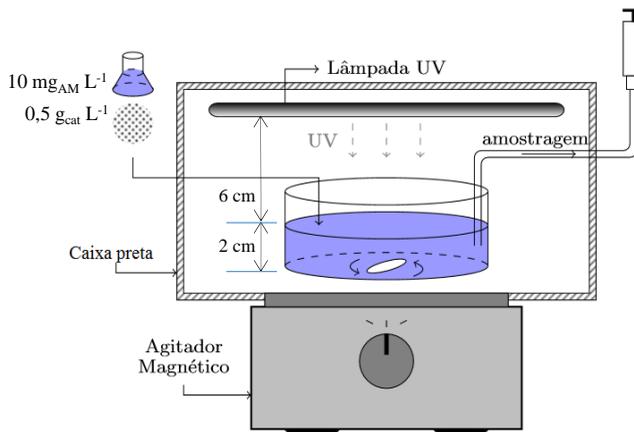
#### 3.1.2 Aparato experimental

Para as sínteses foram utilizados equipamento de ultrassom (Unique, modelo USC1650-A, 25 kHz), estufas (estufa MS Equipamentos dotada de controlador Tholz MDH, para secagem e estufa Biopar com controle por termostato, para reação em autoclave), autoclave de teflon, forno de pirólise tubular (Dist) e mufla (Novus modelo N480D).

Para análise da atividade fotocatalítica, o aparato experimental (Figura 5) constou de uma caixa preta contendo um vaso reacional cilíndrico, barra magnética e uma lâmpada UV-C ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ , 4 W) ou UV-A ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 8 W) de 26,5 cm de comprimento posicionada a

6 cm acima da superfície da solução a ser analisada. Para 250 mL de solução, a altura resultante da camada de líquido era de 2 cm.

Figura 5 – Esquema do aparato experimental para avaliação da atividade fotocatalítica.



## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Oxidação do grafeno

O grafeno foi inicialmente oxidado por tratamento com ozônio durante 16 h para produzir óxido de grafeno (GO) (BALDISSARELLI et al., 2015), utilizando-se um fluxo de ozônio de  $0,400 \text{ N min}^{-1}$ .

### 3.2.2 Síntese dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método hidrotermal, dividido em duas partes ou processos principais. O esquema da Figura 6 resume todos os passos da síntese. No primeiro processo, para os fotocatalisadores codopados, pesaram-se inicialmente 2,4 g de P25 e a massa de nitrato de lantânio desejada, equivalente a razões molares La:P25 iguais a 0%, 0,05%, 0,2%, e 0,5% mol/mol. Em seguida, os sólidos eram adicionados a um erlenmeyer contendo 70 mL de uma solução de etanol/água (1:2) previamente preparada. Em outro erlenmeyer, contendo 30 mL da mesma solução foram adicionados 0,12 g de GO (5% em massa em relação ao  $\text{TiO}_2$  P25). Ambas as suspensões

foram levadas ao banho de ultrassom em temperatura ambiente e sonicadas por 2 h. Após esse período, as suspensões foram misturadas e sonicadas por mais 2 h para garantir uma completa dispersão e homogeneidade.

Os fotocatalisadores monodopados foram preparados de forma semelhante, pesando-se 2,4 g de TiO<sub>2</sub> P25 e a respectiva massa dopante (La, GO). Em seguida os sólidos eram adicionados a um mesmo erlenmeyer contendo 100 mL da solução etanol/água (1:2) e sonicados por 4 h. As razões de dopagem empregadas dopante:TiO<sub>2</sub> foram de 0,5% mol/mol para La ou 5% em massa para o GO. Em seguida, a suspensão resultante foi colocada em uma autoclave de teflon e mantida a 120 °C por 3 h. A mistura final foi resfriada em temperatura ambiente e levada à estufa por no mínimo 15 h a 60 °C para secagem. O sólido resultante foi então moído manualmente com auxílio de um pistilo, resultando em um pó fino, sendo este o fim do primeiro processo.

Na segunda parte da síntese, o catalisador foi submetido a tratamento térmico, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e mantido a 600 °C durante 3 h. Este procedimento foi realizado em mufla, sob atmosfera de ar, para os fotocatalisadores sem GO, e em um reator tubular de quartzo em forno de pirólise sob atmosfera de N<sub>2</sub> (0,4 NL min<sup>-1</sup>) para os demais, a fim de evitar-se a combustão do carbono presente. Neste caso, inicialmente realizou-se uma purga por 20 min em temperatura ambiente previamente ao aquecimento. Após o tratamento a amostra foi retirada do forno em questão e deixada resfriar a temperatura ambiente ainda com fluxo de N<sub>2</sub>.

Como mencionado anteriormente, na etapa III e IV, foram também sintetizados fotocatalisadores dopados com La (1% e 2% mol/mol) ou Al (1% e 2% mol/mol) a fim de se avaliar a inibição da atividade fotocatalítica. A metodologia foi a mesma utilizada para os fotocatalisadores dopados com apenas um agente na etapa I.

As amostras codopadas foram denominadas La<sub>x</sub>-GO-TiO<sub>2</sub>. Os fotocatalisadores sem GO, contendo La ou Al, foram denominados PLa<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> e Al<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>, respectivamente, em que x indica a porcentagem molar de dopante utilizada. Um fotocatalisador La<sub>0</sub>-GO-TiO<sub>2</sub> não pirolisado foi avaliado e a esta amostra deu-se o nome de La<sub>0</sub>-GO-TiO<sub>2</sub>-SP. Uma amostra de TiO<sub>2</sub> P25 comercial foi também submetido às etapas anteriores sem a adição de agentes dopantes e chamada P25-Hidro. Por fim, outra amostra de P25 foi submetida apenas ao tratamento térmico na mufla e foi denominado P25-600. A Tabela 1 resume os fotocatalisadores preparados.

Figura 6 – Metodologia de síntese dos fotocatalisadores.

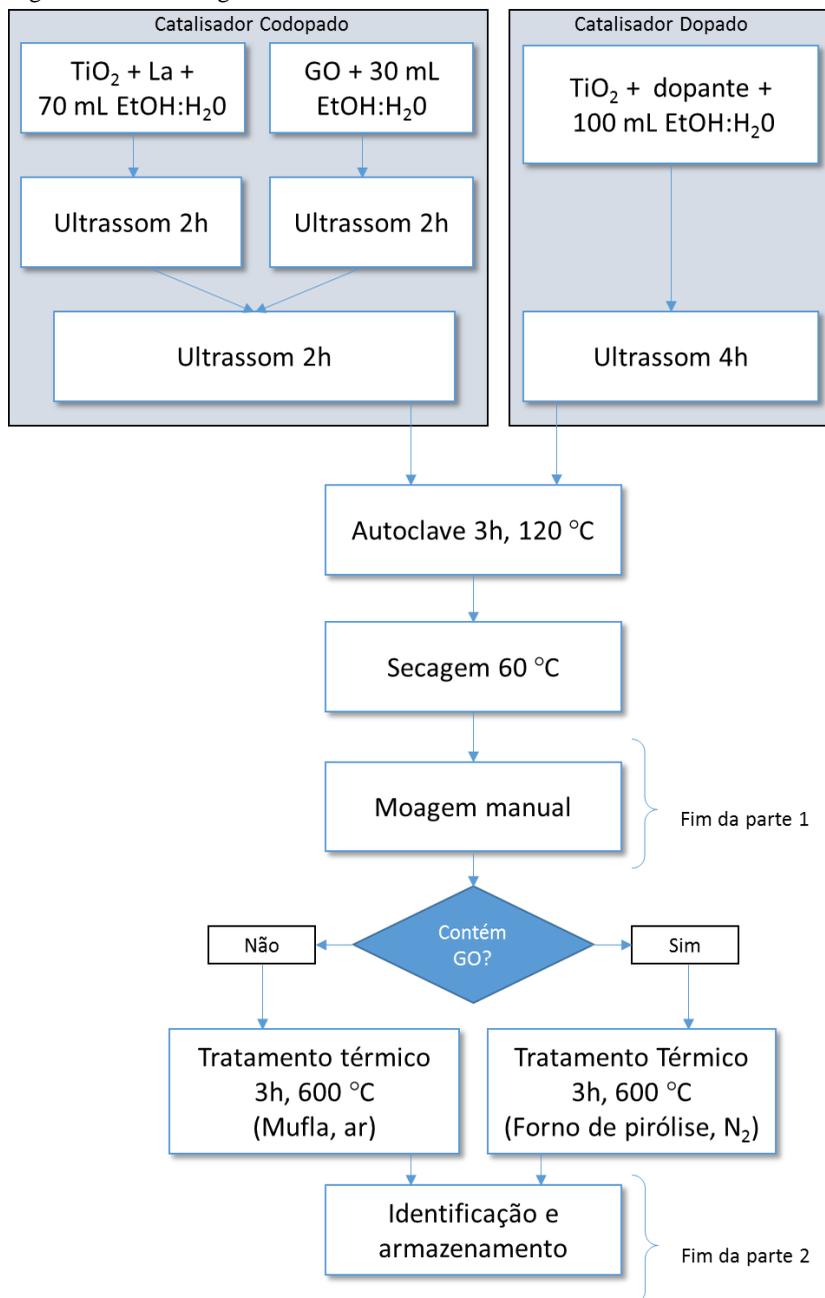


Tabela 1 – Lista de fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> estudados.

Denominação	% La (mol/mol)	% GO (m/m)	% Al (mol/mol)	Tratamento térmico a 600°C
TiO <sub>2</sub> P25	-	-	-	Não
P25-600	-	-	-	Sim
P25-Hidro	-	-	-	Sim
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> -SP	-	5	-	Não
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	-	5	-	Sim
La <sub>0,05</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	0,05	5	-	Sim
La <sub>0,2</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	0,2	5	-	Sim
La <sub>0,5</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	0,5	5	-	Sim
PLa <sub>0,5</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,5	-	-	Sim
PLa <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,0	-	-	Sim
PLa <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	2,0	-	-	Sim
Al <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	-	1,0	Sim
Al <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	-	2,0	Sim

### 3.2.3 Caracterização

#### 3.2.3.1 Análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/ATD)

Análises de TGA/DTA foram obtidas utilizando-se um analisador termogravimétrico Shimadzu DTG 60/60H, em atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 1000 °C, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC).

#### 3.2.3.2 Caracterização textural

A área de superfície específica dos compostos foi obtida por fisissorção de N<sub>2</sub> obtidas a 77 K em um equipamento *Quantachrome* modelo Autosorb-1, na Central de Análises EQA/UFSC com os dados obtidos sendo tratados pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Previamente às análises, as amostras foram submetidas à temperatura de

200 °C por 4 h para secagem e dessorção de possíveis materiais adsorvidos.

### 3.2.3.3 Análises de difração de raios-X (DRX)

As diferentes fases presentes nos compostos foram analisadas através de DRX. Para as análises foi utilizado difratômetro de raios-X D2-Phaser, marca Bruker, equipado com radiação  $\text{CuK}\alpha$  na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC e no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC, utilizando-se um difratômetro Philips X'Pert. O difratômetro é equipado com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 40 kV e 30 mA, geometria  $\theta - 2\theta$  e  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Foram utilizadas velocidades de varredura de  $2\theta$ , de  $0^\circ$  a  $80^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de passo de 1 s, em temperatura ambiente. As amostras foram quantificadas utilizando-se o software Rietveld Refinement, no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC.

O tamanho dos cristalitos de  $\text{TiO}_2$  foi calculado pela equação de Scherrer (Equação 10), utilizando-se o pico referente ao plano 101 da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (10)$$

em que,

D = tamanho cristalito ( $\text{\AA}$ );

K = fator de forma, cujo valor típico é 0,9;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação do  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5406 \text{ \AA}$ );

$\beta$  = largura do pico na meia altura (rad);

$\theta$  = ângulo de Bragg no plano referente ao pico (rad).

### 3.2.3.4 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para avaliar possíveis mudanças nas ligações químicas presentes nas amostras. Para a análise, utilizou-se um equipamento Agilent Technologies – Cary 600 Series FTIR Spectrometer da Central de Análises do EQA/UFSC.

### 3.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A morfologia das amostras foi observada através de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se o microscópio JEOL JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Esta análise exige um preparo prévio, o qual consiste em depositar uma fina camada de fotocatalisador sobre um *stub* metálico, seguida da deposição uma fina camada de ouro sobre a amostra e posterior evaporação por alto vácuo. Concomitantemente, análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas utilizando-se uma sonda NORAN de microanálise de raios-X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, permitindo a identificação da composição na superfície das amostras.

### 3.2.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para esta análise, as amostras foram previamente preparadas, adicionando-se uma pequena quantidade de catalisador a uma solução de etanol absoluto (p.a.) e sonicadas para garantir uma boa dispersão do sólido. Em seguida, para cada dispersão, alíquota de uma gota foi adicionada a um *grid* recoberto com cobre, o qual foi posteriormente levado ao microscópio JEM-1011 do LCME-UFSC para obtenção das imagens.

### 3.2.3.7 Espectroscopia de refletância difusa (ERD)

Análises de espectroscopia de refletância difusa (ERD) foram realizadas no Laboratório de Materiais Inorgânicos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (LMI/UFMS) utilizando equipamento Tensor 27 (Bruker) com o objetivo de obter-se informações sobre a capacidade de absorção de radiação UV dos mesmos.

Os dados de refletância podem ser utilizados para estimar a energia de *bandgap* a partir da função de Kubelka-Munk, apresentada na Equação 11.

$$F_{KM}(RD) = \frac{(1 - RD)^2}{2RD} = \frac{\alpha}{s} \quad (11)$$

onde,

RD = Refletância  
 $\alpha$  = coeficiente de extinção molar  
 s = fator de espalhamento.

Por sua vez, o coeficiente de extinção molar pode ser definido pela Equação 12. Assim, desprezando o fator de espalhamento s, a função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}$ ) é igual ao coeficiente de extinção molar.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (12)$$

em que,

A = constante de absorção.

$h\nu$  = energia do fóton emitida, relacionada com o comprimento de onda pela equação 7, onde  $\nu = c/\lambda$ .

$E_{BG}$  = energia de *bandgap*

n = 2, para o caso do TiO<sub>2</sub>, para o qual a transição eletrônica é do tipo indireta.

Assim, plotando-se um gráfico  $(F_{KM}h\nu)^{1/2}$  por  $h\nu$ , o valor aproximado da energia de *bandgap* pode ser obtido pela extrapolação da região linear da curva até  $(F_{KM}h\nu)^{1/2} = 0$ .

### 3.2.3.8 Análise de fotoluminescência (PL)

Como a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna é um fator importante no entendimento do comportamento químico dos fotocatalisadores, análises de fotoluminescência (PL) foram realizadas no Laboratório de Materiais Inorgânicos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (LMI/UFSM), utilizando-se um equipamento Varian Eclipse, com excitação em 320 nm, passos de 1 nm e 2 s/passos. A técnica baseia-se na energia luminosa liberada pelos elétrons ao retornar do seu estado excitado para a banda de valência.

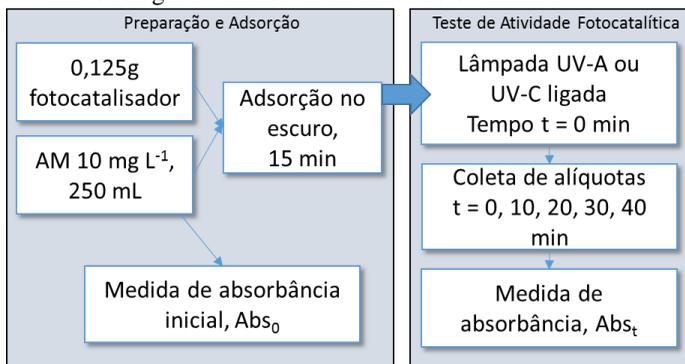
### 3.2.4 Descoloração fotocatalítica de AM e capacidade de adsorção

A atividade fotocatalítica foi avaliada pela descoloração de uma solução aquosa de AM, da forma sugerida na norma ISO 10678:2010,

com as modificações descritas a seguir. Foram utilizadas duas fontes de radiação UV (UV-C e UV-A).

O procedimento experimental para a análise da atividade fotocatalítica foi esquematizado na Figura 7. Em todos os casos, 250 mL de uma solução de AM ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e fotocatalisador ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) foram adicionados ao vaso reacional. O fotocatalisador foi mantido em suspensão através de agitação vigorosa utilizando uma barra magnética. Após 15 min sob agitação, até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, a lâmpada era ligada e as reações de descolorização eram iniciadas. Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota (3 mL) do meio reacional era retirada e filtrada em membrana de PVDF ( $0,22 \mu\text{m}$ , Millipore) nos testes com os fotocatalisadores monodopados com La ou Al, e centrifugada para as amostras contendo GO (já que a separação era mais fácil, não havendo a necessidade de separação por filtração). Em seguida, a absorbância da solução livre de sólidos era medida no espectrofotômetro UV-Vis (HACH, modelo DR 5000), no comprimento de onda de máxima absorção do AM (665 nm). Utilizando-se uma curva de calibração, a concentração do AM foi calculada. O mesmo processo foi realizado para os fotocatalisadores P25 (UV-C e UV-A), P25-600 (UV-A) e P25-Hidro (UV-A). Por fim, a cinética de degradação na ausência de catalisador (fotólise) foi também realizada.

Figura 7 – Metodologia de análise da atividade fotocatalítica



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Primeiramente serão apresentadas as caracterizações dos agentes dopantes, caracterização dos fotocatalisadores e em seguida a avaliação de atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores. Por fim, o resultado das diferentes análises de caracterização realizadas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES DOPANTES

#### 4.1.1 Óxido de grafeno

A caracterização química do grafeno e do óxido de grafeno é necessária para o entendimento das mudanças na atividade fotocatalítica dos compósitos GO-TiO<sub>2</sub> e rGO-TiO<sub>2</sub>. A literatura tem mostrado que o aumento da atividade fotocatalítica estaria relacionado à inibição da recombinação e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, geralmente detectada para os compósitos de dióxido de titânio com grafeno, uma vez que a simples mistura física do GO e TiO<sub>2</sub> não produziria alterações na fotoatividade (FARALDOS; BAHAMONDE, 2017). Essa inibição da recombinação é comprovada pela diminuição do sinal de fotoluminescência.

É consenso entre vários autores que um dos fatores responsáveis pelo aumento da atividade fotocatalítica do compósito GO-TiO<sub>2</sub>, é a existência de ligações químicas Ti-C ou Ti-O-C e, para melhorar a interação química, a funcionalização superficial do grafeno é uma forma efetiva para aumentar a interação do dióxido de titânio com o grafeno. A existência dessas ligações é, em geral, comprovada por: redução do *band-gap*; aumento da absorção de luz UVvis; aparecimento da ligação Ti-O-C sobreposta parcialmente pelo sinal da ligação Ti-O-Ti no espectro FTIR; alargamento do pico na região C<sub>1s</sub> e Ti<sub>2p</sub> no espectro XPS, devido à contribuição da ligação Ti-O-C e Ti-C; deslocamento do pico de perda de massa na análise termogravimétrica, pela estabilização de espécies quando o GO-TiO<sub>2</sub> interagem fortemente; e atenuação do sinal da ligação Ti-OH no espectro Raman. (FARALDOS; BAHAMONDE, 2017).

Assim, é de fundamental importância que os materiais precursores sejam bem caracterizados, e que se consiga estabelecer uma relação entre a caracterização físico-química e atividade fotocatalítica.

A Figura 7 apresenta os resultados de TGA (a) e FTIR (b) para o grafeno comercial (GR) e o óxido de grafeno (GO) produzido por

ozonização. Conforme observado no TGA, as amostras perderam 14,92% e 39,38% de suas massas, respectivamente, ao serem aquecidas da temperatura ambiente até 1000° C. Este resultado é atribuído à inserção efetiva de grupos oxigenados na superfície do grafeno no tratamento com ozônio. Este fato é confirmado no espectro de FTIR, que exibiu aumento de intensidade de vibrações, sobretudo nas frequências de 1150, 1401, 1580 e 1702  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são relacionadas a ligações C-O, C-O-H, C=C e C=O respectivamente (LAMPMAN et al., 2009; RADHIKA et al., 2016). As vibrações ao redor de 1580  $\text{cm}^{-1}$  podem ainda ser relacionadas à presença de grupos carboxílicos. Os espectros de vibração na frequência de 3421  $\text{cm}^{-1}$  são associados à presença de grupamentos hidroxila (SIM et al., 2015).

#### 4.1.2 Nitrato de lantânio

A decomposição térmica do nitrato de lantânio hexahidratado foi analisada por meio de análise de TGA (Figura 9) com o objetivo de selecionar a temperatura de calcinação na segunda etapa de síntese. É possível observar uma perda acentuada de massa até cerca de 570 °C, que diminui até a estabilização da massa na região próxima aos 700 °C. Além disso, observa-se um pico endotérmico na curva de DTA em 550 °C.

Muccillo; Rocha; Tadokoro, (2005) estudaram a decomposição térmica de nitratos hexahidratados de terras raras sob atmosfera de ar sintético e obtiveram, para a decomposição do nitrato de lantânio, uma curva bastante semelhante à encontrada neste trabalho para TGA/DTA. Segundo seu trabalho, inicialmente ocorre a formação de compostos anidros no patamar próximo a 300 °C, seguida da formação de oxinitratos entre 450 e 470 °C para então, com o aumento da temperatura ocorrer a formação de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Além disso, foi reportado que pode ocorrer a formação de  $\text{La}(\text{OH})_3$  a partir da água de hidratação do sal.

Com base nestas informações, a temperatura de 600 °C foi escolhida para a segunda etapa da síntese dos fotocatalisadores, com o objetivo de obter-se a completa degradação do nitrato de lantânio em óxido, além da formação de ligações entre  $\text{TiO}_2$  e a terra rara.

Para validar a escolha da temperatura, uma amostra de nitrato de lantânio foi submetida às mesmas condições da segunda etapa de síntese dos fotocatalisadores (tratamento térmico durante 3 h a 600 °C em atmosfera de nitrogênio), resultando em um pó branco. Análises de DRX indicaram que o material resultante é, de fato, constituído de uma

mistura de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nas formas alfa e hexagonal, além de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , conforme visto na Figura 10. A morfologia da amostra resultante foi analisada por MET (Figura 11). Os óxidos de La caracterizam-se por formas arredondadas, enquanto os hidróxidos apresentam-se na forma de agulhas.

Figura 8 – ATG (a) e FTIR (b) comparativas entre grafeno comercial (GR) e óxido de grafeno (GO).

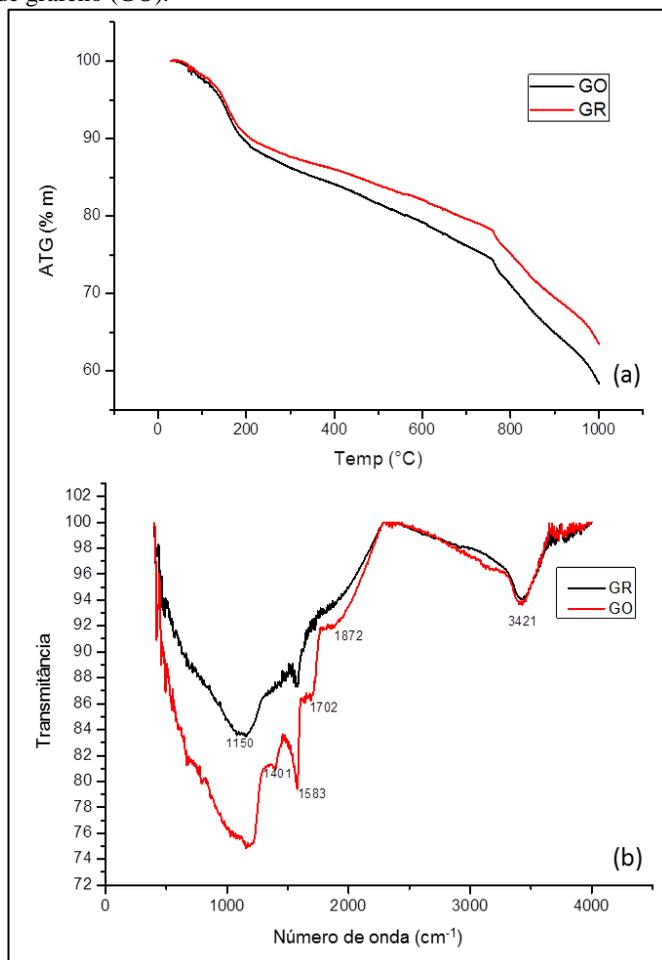
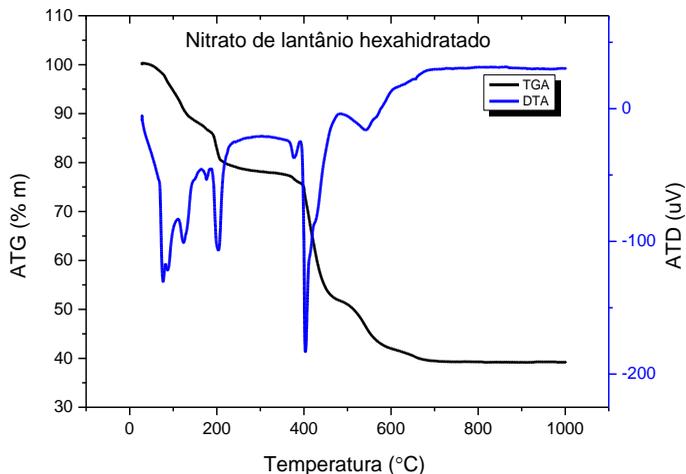


Figura 9 – ATG e ATD do nitrato de lantânio hexahidratado.



#### 4.1.3 Nitrato de alumínio nonahidratado

Analogamente ao nitrato de lantânio, o nitrato de alumínio nonahidratado foi submetido à análise de TGA/DTA, conforme apresentado na Figura 12. Observa-se que a análise de DTA apresentou um pico altamente endotérmico em aproximadamente 150 °C, não havendo picos posteriores a este. A decomposição teve início em cerca de 90 °C iniciando uma perda de massa acentuada até 375 °C, totalizando uma perda de massa 84% em relação ao nitrato hidratado.

Até o final da rampa de aquecimento a 1000 °C esta perda chegou a 86%. Esta perda de massa é equivalente à transformação de nitrato nonahidratado de alumínio em alumina, cuja perda de massa teórica é de aproximadamente 87%. Apesar da decomposição do nitrato em menores temperaturas, os fotocatalisadores dopados com alumínio foram tratados a 600 °C como temperatura padrão, idêntica à dos fotocatalisadores com lantânio. A análise de DRX para a amostra tratada termicamente mostrou a formação de um composto amorfo (Figura 13). A morfologia da amostra foi analisada por MET e apresentou formas pouco definidas (Figura 14).

Figura 10 – Espectro de DRX de nitrato de lantânio hexahidratado submetido a tratamento térmico a 600 °C.

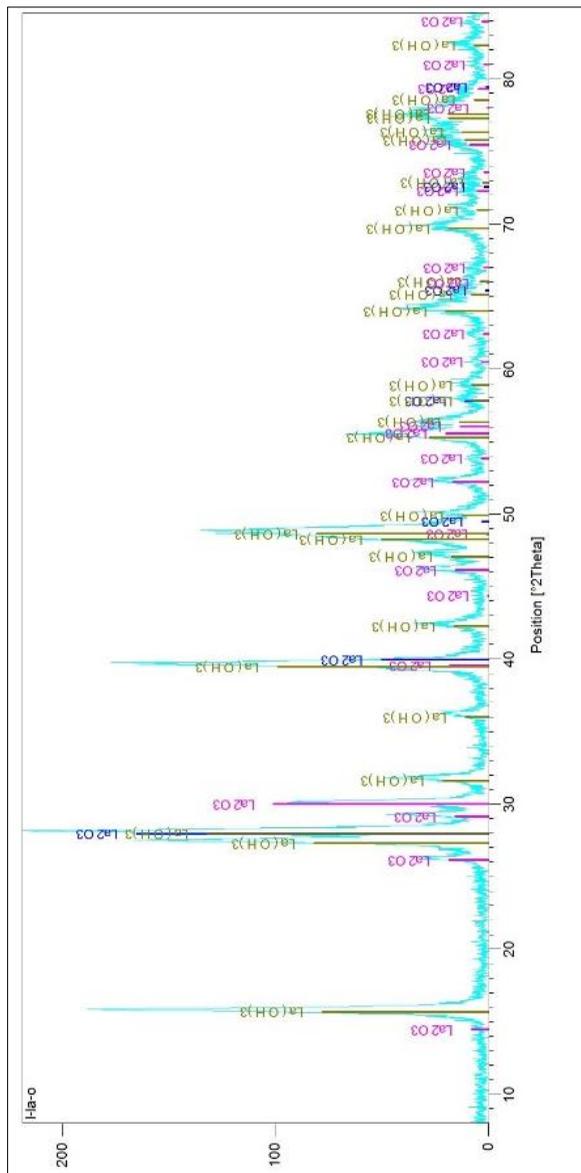


Figura 11 – Imagem de MET da mistura de óxido e hidróxido de lantânio resultante da pirólise de nitrato de lantânio hexahidratado a 600 °C.

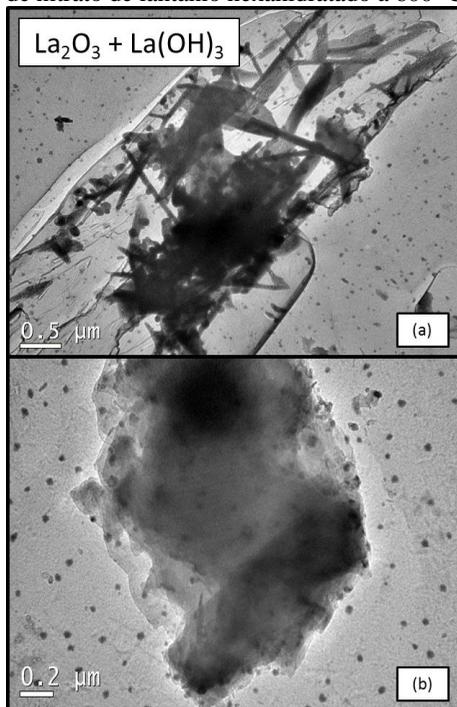


Figura 12 – ATG e ADT do nitrato de alumínio nonahidratado.

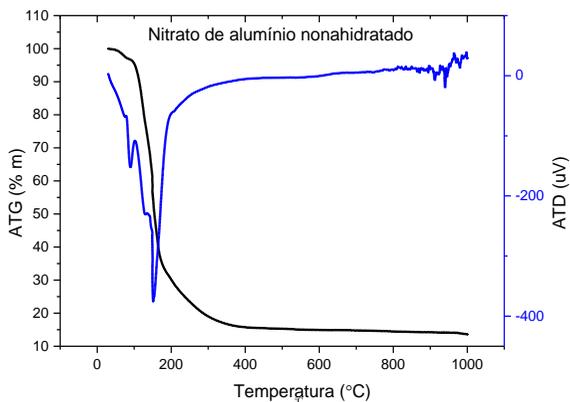


Figura 13 – Espectro de DRX da amostra de nitrato de alumínio nonahidratado submetido a tratamento térmico a 600 °C.

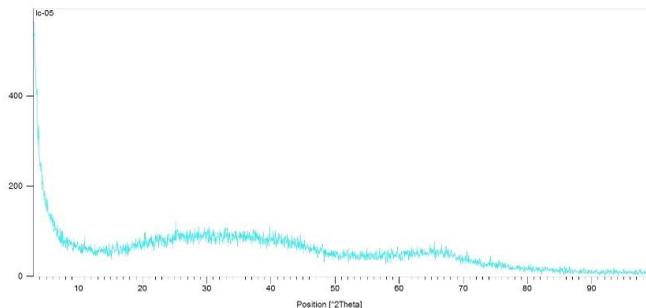
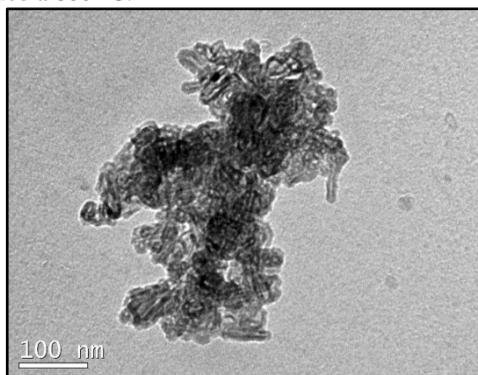


Figura 14 – MET da amostra de nitrato de alumínio nonahidratado submetido a tratamento térmico a 600 °C.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS NESTE TRABALHO

### 4.2.1 Difração de Raios-X

A Figura 15 mostra os difratogramas de raios X dos diferentes fotocatalisadores utilizados neste trabalho. Anatase e rutilo, típicas da composição cristalina do  $\text{TiO}_2$  P25 (CACCIOTTI et al., 2011), foram as únicas fases cristalinas identificadas, mesmo após o tratamento térmico a 600°C.

Nenhum dos fotocatalisadores dopados mostrou o aparecimento de qualquer outra fase cristalina (grafeno, óxido de lantânio ou óxido de

alumínio), o que pode acontecer devido à baixa concentração dos mesmos na amostra, aliado à baixa sensibilidade do equipamento. Os espectros resultantes para os demais fotocatalisadores dopados com La e/ou GO se mostraram bastante semelhantes e por este motivo não serão apresentados aqui.

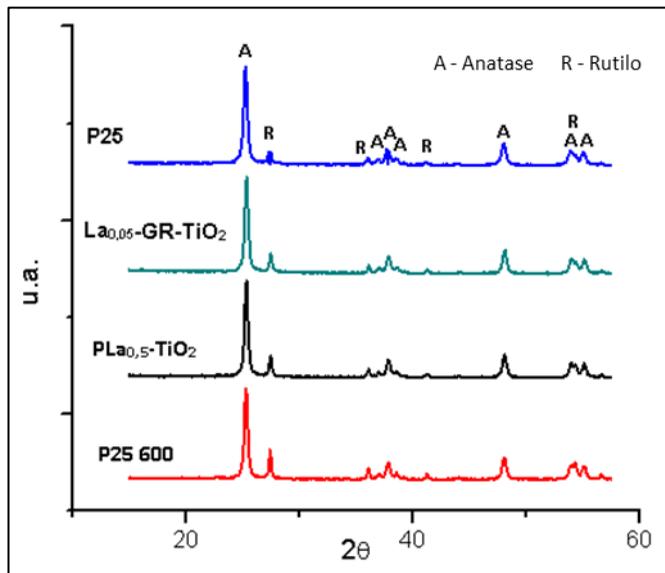
É sabido que a fase anatase é metaestável e sofre transição de fase para rutilo tendo início em cerca de 600 °C e atingindo a completa conversão por volta de 1000 °C. A presença de dopantes, como lantanídeos, poderia aumentar a temperatura de transição de fases, dependendo da quantidade e do íon dopante. (CACCIOTTI et al., 2011; MEKSI et al., 2016), pois é reconhecido que os íons de terras raras poderiam estabilizar a fase anatase. (MOHAMED; MKHALID, 2010).

A Tabela 2 mostra o resultado da análise quantitativa das fases presentes nos diferentes fotocatalisadores. De fato, observa-se que a proporção de rutilo passou de 14,2% na amostra de P25 para 23,8 e 23,1% nas amostras P25-600 e P25-Hidro, respectivamente. Ou seja, para as amostras de P25 não dopadas, submetidas ao aquecimento a 600 °C por 3h e por todo o processo hidrotérmico, respectivamente, ocorre uma transformação parcial da fase anatase para a fase rutilo.

Resultado similar foi observado para as amostras contendo apenas grafeno como dopante: o fotocatalisador La<sub>0</sub>-GR-TiO<sub>2</sub>-SP, o qual foi dopado com 5% em massa de grafeno, apresentou 14,9% de rutilo em relação à anatase. Após o tratamento a 600 °C, sendo denominado La<sub>0</sub>-GO-TiO<sub>2</sub>, a porcentagem de rutilo passou a 27,4%. Apesar dos valores um pouco maiores, que podem ter variado de acordo com a amostragem, é possível concluir que em ambos os casos houve um aumento considerável de rutilo.

Entretanto, para as amostras contendo grafeno e lantânio, La<sub>0,05</sub>-GR-TiO<sub>2</sub> e La<sub>0,2</sub>-GR-TiO<sub>2</sub>, ou só lantânio, PL<sub>La0,5</sub>-TiO<sub>2</sub> e PL<sub>La2</sub>-TiO<sub>2</sub>, a quantidade de rutilo nas amostras foi quase constante, variando entre 13,6 e 16,9%. Dessa forma, é possível atribuir claramente ao lantânio a habilidade de estabilizar a fase anatase dos fotocatalisadores sintetizados, mesmo a baixas concentrações (0,05%) e na presença do grafeno. (HUO et al., 2007; LAN et al., 2014; MEKSI et al., 2016; PARIDA; SAHU, 2008).

Figura 15 – Análises de DRX diferentes fotocatalisadores submetido a tratamento térmico a 600 °C.



Durante a dopagem, íons da rede cristalina podem ser substituídos pelos íons dopantes, dependendo da compatibilidade de raio iônico e eletronegatividade, levando a distorções na rede cristalina e consequente deslocamento nos picos do espectro de DRX. (YU et al., 2015b).

A ausência de deslocamentos consideráveis no pico principal da anatase (101) em 25,3°, indica que não houve incorporação mensurável dos dopantes no interior da estrutura cristalina de TiO<sub>2</sub>. De fato, a incorporação de íons de lantânio na estrutura do TiO<sub>2</sub> é quase impossível, devido à grande diferença de raio iônico entre Ti<sup>4+</sup> (0,68 Å) e La<sup>3+</sup> (1,040Å), que deve estar presente na forma de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La(OH)<sub>2</sub> na superfície das partículas sólidas. (KHALID et al., 2012; ZHANG et al., 2011).

O contrário, ou seja, a substituição de La<sup>3+</sup> na estrutura do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Ti<sup>4+</sup>, entretanto, pode ocorrer. (PARIDA; SAHU, 2008). O aumento da estabilidade térmica, retardando a mudança da fase anatase para a fase rutilo, é explicado por estas terminações que, na superfície do grão, restringem a aglomeração das partículas de TiO<sub>2</sub> e o crescimento dos cristalitos. (ZHANG et al., 2004).

Nas amostras dopadas apenas com grafeno também não foi observado nenhum deslocamento do ângulo de difração, indicando que o mesmo não modifica a estrutura do cristal de  $\text{TiO}_2$ . (KHALID et al., 2012).

Tabela 2 – Análise quantitativa das fases de dióxido de titânio presentes nos fotocatalisadores utilizados e seus respectivos tamanhos de cristalito, calculados a partir da equação de Scherrer.

<b>Catalisador</b>	<b>Rutilo (% m/m)</b>	<b>Anatase (% m/m)</b>	<b>Tamanho médio do cristalito (nm)</b>
P25	14,2	85,8	22,5
P25-600	23,8	76,2	23,8
P25-Hidro	23,1	76,9	21,7
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> -SP	14,9	85,1	17,5
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	27,4	72,6	18,9
La <sub>0,05</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	14,8	85,2	19,4
La <sub>0,2</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	13,6	86,4	15,9
La <sub>0,5</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> *			
PLa <sub>0,5</sub> -TiO <sub>2</sub>	16,9	83,1	19,4
PLa <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	16,9	83,1	18,0
PAI <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	16,5	83,5	17,5

\* não medido

Os valores obtidos para os tamanhos médio de cristalito calculados a partir da equação de Scherrer (Equação 10) estão apresentados na Tabela 2. Os valores ficaram entre 21,7 e 23,8 nm para os fotocatalisadores não dopados e entre 15,9 e 19,4 nm para aqueles dopados. Nota-se que não houve aumento expressivo no tamanho do cristal devido ao tratamento térmico para as amostras não dopadas. Isto pode ter acontecido devido à temperatura relativamente baixa do tratamento térmico.

Em relação às amostras dopadas, uma pequena diminuição no tamanho de cristalito foi observada para todas as amostras, não havendo uma relação clara entre a quantidade ou natureza do dopante e o tamanho do cristalito, mas sim uma diminuição geral. No entanto, a diminuição do tamanho de cristalito mesmo para o fotocatalisador La<sub>0</sub>-

GO-TiO<sub>2</sub>-SP pode indicar que ligações entre GO e TiO<sub>2</sub> devem ocorrer durante a primeira fase do preparo dos fotocatalisadores, durante o tratamento hidrotérmico em autoclave, onde acredita-se que ligações Ti-O-C sejam formadas. (MIN et al., 2012).

#### 4.2.2 Caracterização textural

A caracterização textural dos fotocatalisadores, na Tabela 3, mostra que, sem a adição dos dopantes, o tratamento térmico a 600 °C produz diminuição da área BET em aproximadamente 50%. Este resultado é coerente com o aumento da quantidade da fase rutilo determinada nas amostras P25-TiO<sub>2</sub>-600 e P25-hidro.

Tabela 3 – Área superficial BET, volume total e tamanho médio de poros.

Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho médio de poros (Å)
P25	50,0	0,156	124,8
GR	710,3	1,310	742,0
P25-600	23,8	0,068	114,4
P25-Hidro	23,8	0,106	178,9
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> -SP	66,8	0,300	179,3
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	46,7	0,205	178,0
La <sub>0,05</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	54,8	0,262	191,4
La <sub>0,2</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	56,7	0,222	157,1
La <sub>0,5</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	70,2	0,216	123,3
PLa <sub>0,5</sub> -TiO <sub>2</sub>	47,3	0,164	139,0
PLa <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	50,0	0,256	206,5
PAI <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	49,5	0,234	189,5

Da mesma forma, o fotocatalisador La<sub>0</sub>-GO-TiO<sub>2</sub>-SP, o qual contém grafeno e não foi submetido à pirólise, apresentou área BET igual a 66,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. O aumento da área superficial é atribuído à presença do GO, que tem maior área superficial do que o TiO<sub>2</sub>. Após a pirólise (La<sub>0</sub>-GO-TiO<sub>2</sub>), a área BET foi de 46,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Por sua vez, as amostras codopadas La<sub>0,05</sub>-GO-TiO<sub>2</sub>, La<sub>0,2</sub>-GO-TiO<sub>2</sub> e La<sub>0,5</sub>-GO-TiO<sub>2</sub> apresentaram áreas superficiais semelhantes,

indicando um efeito de estabilização progressivo do lantânio em relação à estrutura do  $\text{TiO}_2$ , e conseqüentemente à área BET. Este fato é comprovado pelas amostras  $\text{PLa}_{0,5}\text{-TiO}_2$  e  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$ , cujas áreas permaneceram praticamente inalteradas em relação ao  $\text{TiO}_2$  P25. Além disso, a amostra dopada com alumínio tem aproximadamente a mesma área BET que as dopadas com lantânio. De acordo com o tamanho médio de poros encontrados (Tabela 3), todos os fotocatalisadores mantiveram uma estrutura mesoporosa,

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A imagens resultantes de MEV então apresentadas na Figura 16 para os compostos para o P25-Hidro,  $\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$ ,  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$ . As partículas encontram-se aglomeradas e apresentam morfologias e tamanhos bastante irregulares. Esta característica é comum a todos os fotocatalisadores e mudanças estruturais não foram identificadas em nenhuma amostra.

Figura 16 – Imagens de MEV do (a) P25-Hidro, (b)  $\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$ , (c)  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$  e (d)  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$ .

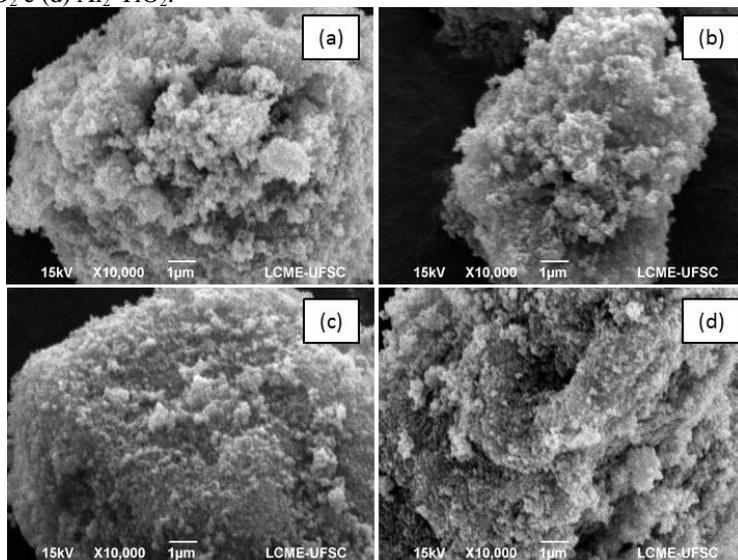


Figura 17 – Imagens de MEV do (a)  $\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$ , (b)  $\text{La}_{0,5}\text{-GO-TiO}_2$  (c)  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$  e (d)  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$ .

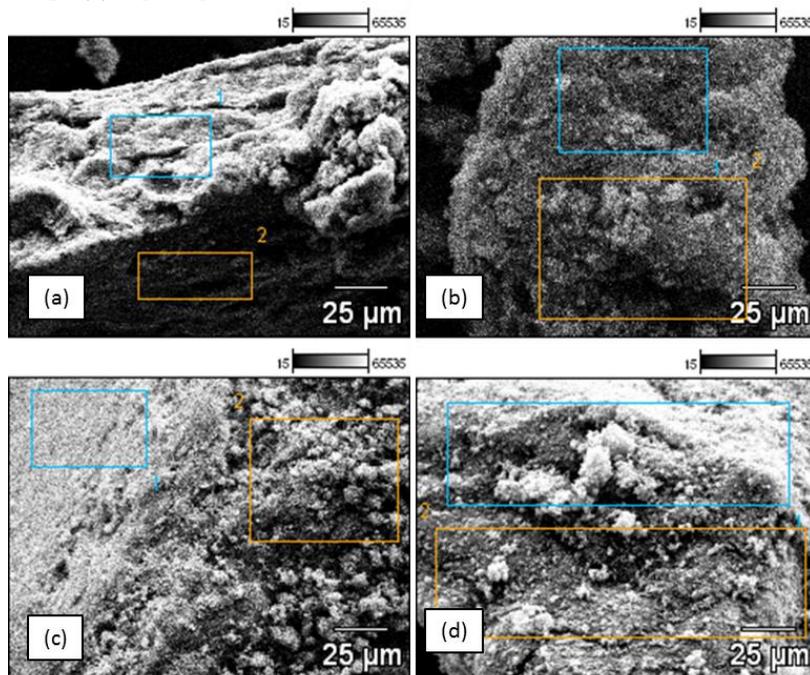


Tabela 4 – Análise semi-quantitativa de EDS dos elementos químicos adicionados como dopantes\*.

Composto	C (% mássica)	La (% mol)	Al (% mol)
	Área 1 - Área 2	Área 1 - Área 2	Área 1 - Área 2
$\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$	4,44 - 8,02	0	0
$\text{La}_{0,5}\text{-GO-TiO}_2$	4,42 - 3,09	0,30 - 0,31	0
$\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$	0	1,62-2,19	0
$\text{Al}_2\text{-TiO}_2$	0	0	0,91 - 0,80

\* Área 1 e Área 2, conforme Figura 17.

Não foi possível identificar a presença dos dopantes na superfície do fotocatalisador. Isto se deve à baixa resolução do equipamento, aliados aos tamanhos e concentrações reduzidas dos dopantes, bem como sua elevada dispersão na amostra. Apesar de não visíveis, análises

semi-quantitativas de EDS (Figura 17) permitiram a identificação de carbono (proveniente do GO), lantânio e alumínio na superfície das amostras, conforme apresentado na Tabela 4 para os compostos  $\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{-GO-TiO}_2$ ,  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$ .

Assim, os resultados de EDS confirmaram a presença dos diferentes dopantes na superfície dos compostos. Houve pequena diferença entre os valores encontrados para cada área de cada composto, indicando boa dispersão dos mesmos sobre a superfície. Ademais, os valores em porcentagem encontrados estão próximos dos nominais adicionados a cada composto.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

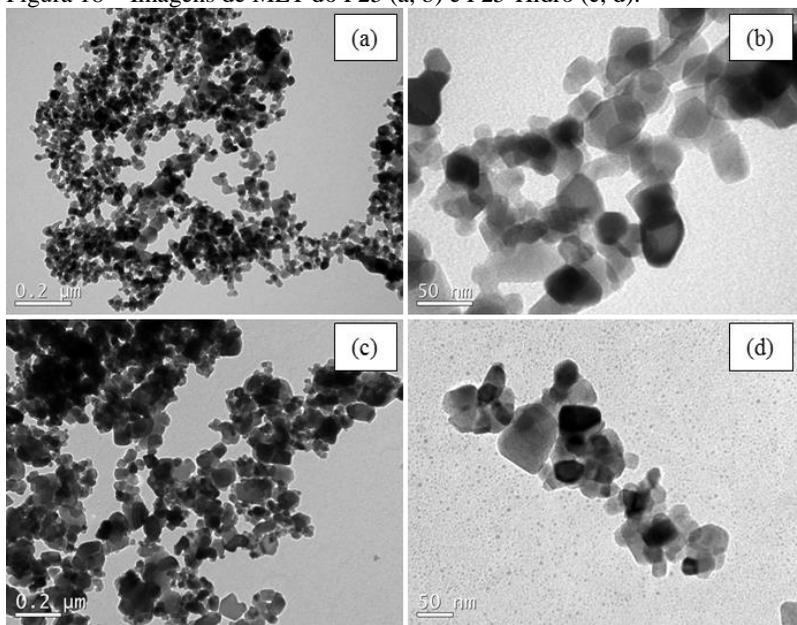
A análise de microscopia eletrônica de transmitância (MET) foi realizada para obtenção de maiores informações sobre a superfície dos fotocatalisadores após dopagem. A Figura 18 mostra as imagens obtidas para o fotocatalisador comercial P25 (Figuras 18a e 18b) e para o material submetido a todo tratamento hidrotermal, sem adição de dopantes, P25-Hidro (Figuras 18c e 18d). Ambas as amostras apresentaram estruturas bastante similares com contornos bem definidos, aparentando apenas uma maior aglomeração para a amostra submetida a tratamento.

Pequenas partículas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  são difíceis de serem visualizadas devido à resolução do equipamento e à semelhança morfológica das partículas. Apesar disso, a Figura 19a mostra a presença de óxido e hidróxido de lantânio distribuídas na superfície do P25 para a amostra  $\text{PLa}_{0,5}\text{-TiO}_2$ , em contraste com aglomerados da mesma amostra nas quais a presença de lantânio não foi identificada (Figura 19b).

Mesmo na ausência visual de agulhas de hidróxido de lantânio, acredita-se que a presença de lantânio pode ser identificada por modificações superficiais encontradas em todas as amostras dopadas com o metal, caracterizada por uma perda de contornos bem definidos, como visto também na Figura 19c do  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$ .

O lantânio é incapaz de entrar na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  e deve, de fato, ficar na superfície do fotocatalisador, como discutido no item 4.2.1 (DRX). O recobrimento da superfície de  $\text{TiO}_2$  com lantânio poderia ser responsável pela formação de sítios de recombinação como foi comprovado neste trabalho pela análise de fotoluminescência (item 4.2.7), com consequente diminuição da atividade fotocatalítica.

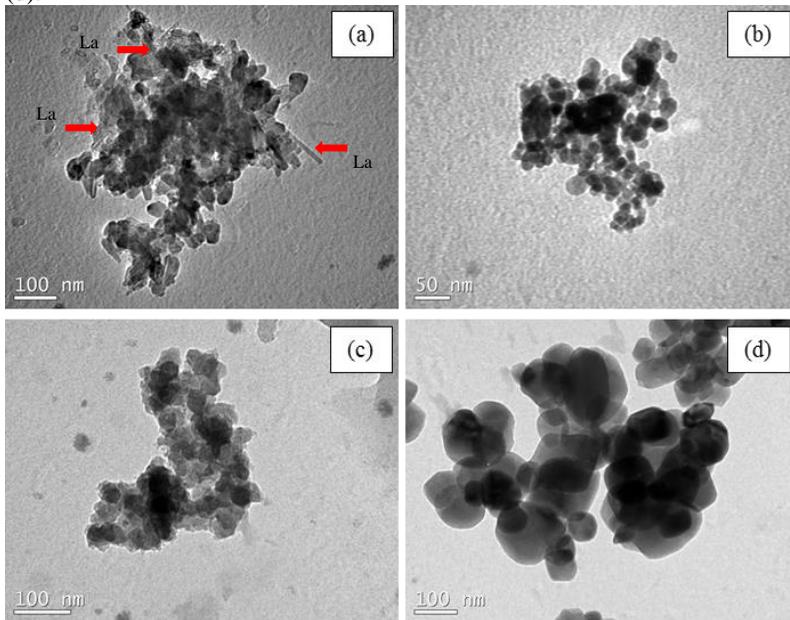
Figura 18 – Imagens de MET do P25 (a, b) e P25-Hidro (c, d).



Por outro lado, para o  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$  não foram identificadas modificações morfológicas claras na superfície do fotocatalisador (Figura 19d).

Para as amostras contendo grafeno, partículas de  $\text{TiO}_2$  aderidas sobre folhas do mesmo foram observadas (Figuras 20a e 20b), indicando a interação íntima  $\text{GO-TiO}_2$ . Foram encontrados *clusters* de  $\text{TiO}_2$  com e sem lantânio (Figura 20c) e outros ainda contendo, acredita-se, apenas compostos de lantânio (Figura 20d). Não foram identificadas, nas amostras analisadas, regiões onde a presença conjunta de titânio, lantânio e grafeno tivesse sido visivelmente observada. Este fato demonstra, primeiramente a existência de uma falta de homogeneidade das amostras, apesar dos resultados obtidos por EDS, além de indicar uma possível falta de afinidade entre os compostos de carbono e lantânio para este caso.

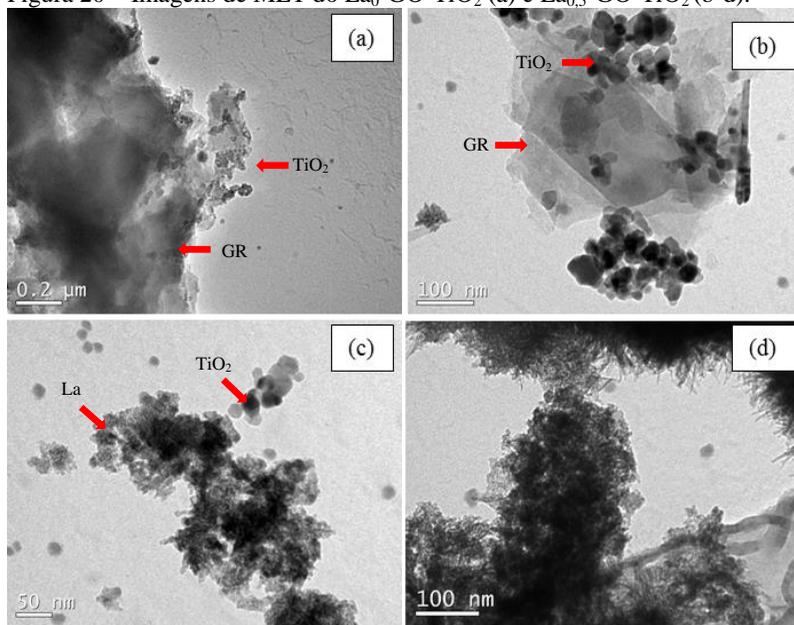
Figura 19 – Imagens de MET do  $\text{PLa}_{0,5}\text{-TiO}_2$  (a, b),  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$  (c) e  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$  (d).



#### 4.2.5 Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos pelas análises de FTIR estão apresentados na Figura 21. Em todas as amostras uma larga banda de absorção entre  $400$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  foi observada. Picos nessa região são típicos de ligações  $\text{Ti-O}$  do  $\text{TiO}_2$  (JIANG et al., 2013). Ademais, todos os fotocatalisadores submetidos a tratamento térmico a  $600\text{ °C}$  apresentaram picos bastante evidentes em  $669\text{ cm}^{-1}$ , diferentemente do  $\text{P25-TiO}_2$  e  $\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2\text{-SP}$ . O aparecimento de picos nessa região é normalmente atribuído à presença de ligações com o dopante, como  $\text{Ti-O-C}$  (ZHANG et al., 2010). Porém, este pico foi observado também para o fotocatalisador  $\text{P25-Hidro}$ , na ausência de dopantes, além dos fotocatalisadores com lantânio ou alumínio. Os picos não podem ser relacionados ao aparecimento da fase rutilo, visto que o lantânio inibiu a transição de fases para a temperatura trabalhada. Não foram encontradas até o momento informações na literatura que justifiquem este pico de vibração.

Figura 20 – Imagens de MET do  $\text{La}_{0.5}\text{-GO-TiO}_2$  (a) e  $\text{La}_{0.5}\text{-GO-TiO}_2$  (b-d).

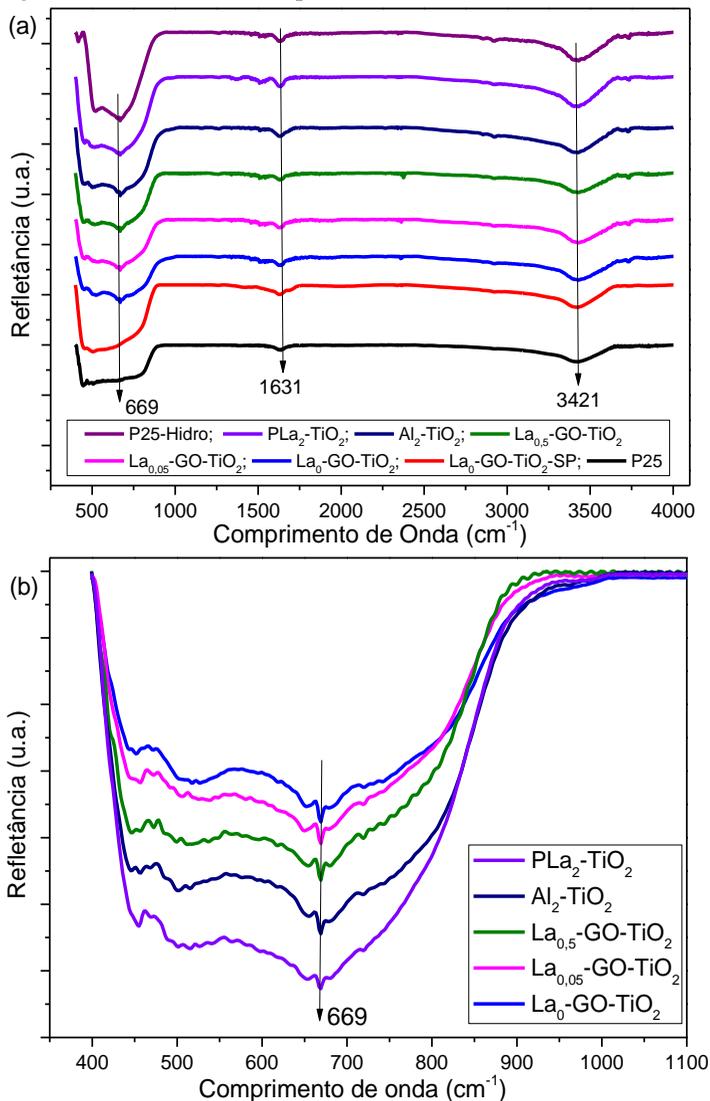


Apesar disso, como destacado na Figura 21b, parece haver uma relação entre a intensidade de vibração e a quantidade de dopante metálico: a intensidade observada aumentou com o aumento da quantidade de lantânio. Além disso, a intensidade observada para o  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$ , foi a segunda maior, apresentando valores intermediários entre o  $\text{PLa}_{0.5}\text{-TiO}_2$  e o  $\text{PA}_2\text{-TiO}_2$ , mostrando ainda uma possível relação secundária com a natureza do íon metálico. Dessa forma, acredita-se que o pico esteja relacionado com mudanças estruturais causadas no  $\text{TiO}_2$  durante o tratamento térmico, as quais sofrem influência, dentre outros fatores, da quantidade de dopante na amostra, bem como de sua natureza, embora sua relação não seja clara.

Além do pico supracitado, em todas as amostras, foram observados picos de absorção característicos em  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $3421\text{ cm}^{-1}$ , característicos de grupos OH na superfície. (LAMPMAN et al., 2009), típicas de ligações OH de água adsorvida fisicamente na superfície. (PARIDA; SAHU, 2008) e que poderiam ter papel fundamental na atividade fotocatalítica, por aumentar a hidrofiliabilidade e consequente capacidade de adsorção de poluentes dissolvidos, além de poderem reagir com as lacunas fotogeradas, aumentando a separação de cargas. Por sua vez, é relatado que a dopagem pode aumentar a

quantidade de grupos OH na superfície do fotocatalisador. (CHENG et al., 2016). Neste trabalho, porém, não foram observadas mudanças consideráveis na intensidade de tais picos para os diferentes fotocatalisadores (Figura 21a).

Figura 21 – Análise de FTIR para os diferentes fotocatalisadores.



#### 4.2.6 Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis (ERD)

Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis foi realizada a fim de avaliar as propriedades de absorção óptica dos materiais utilizados neste trabalho. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 22.

Todos os fotocatalisadores apresentaram absorção elevada, caracterizada pela baixa refletância, e comum para todo espectro UV-C e UV-B (200 a 315 nm), passando a divergir entre si no espectro UV-A (315 a 400 nm) e visível (> 400 nm). Para estas duas faixas, os materiais codopados mantiveram elevada absorção, a qual diminuiu levemente com o tratamento térmico e com o aumento da quantidade de lantânio de 0 a 0,5%. Os demais materiais reduzem a absorção no espectro UV-A até alcançar um patamar de baixa absorção no visível.

Para o UV-A, os fotocatalisadores dopados com lantânio e alumínio apresentaram absorção semelhantes entre si e maiores do que o TiO<sub>2</sub> P25, indicando que estes podem atuar como ótimos filtros UV (LIMA et al., 2009). Além disso, o fotocatalisador PLa<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> apresentou um aumento da absorção no visível quando comparado ao P25, PLa<sub>0,5</sub>-TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Ainda ao longo do UV-A, a amostra P25-Hidro apresentou elevada absorção em relação aos demais materiais, o que se acredita estar relacionado à maior quantidade de rutilo encontrada na amostra.

Os valores de energia de *bandgap* para os fotocatalisadores foram obtidos através da função de Kubelka-Munk (Equação 11) e estão apresentados na Figura 23 e Figura 24 e resumidos na Tabela 5. Salienta-se porém que, sendo um método gráfico, os valores apresentados são apenas estimativas. Observa-se, contudo, que todos os fotocatalisadores apresentaram *bandgap* menores que o P25. Os menores valores encontrados (2,85 e 3,05 eV), referentes aos fotocatalisadores P25-Hidro e La<sub>0</sub>-GO-TiO<sub>2</sub> podem ser atribuídos a maior quantidade da fase rutilo encontrada nesses em relação aos demais materiais. Ao demais catalisadores dopados apresentaram *bandgaps* variando entre 3,11 e 3,21, conforme visto na Tabela 5. Este estreitamento, mantida a proporção de anatase, é normalmente atribuído à formação de ligações Ti-O-D, onde D é o dopante. (MIN et al., 2012).

Figura 22 – Espectros de ERD para diferentes fotocatalisadores.

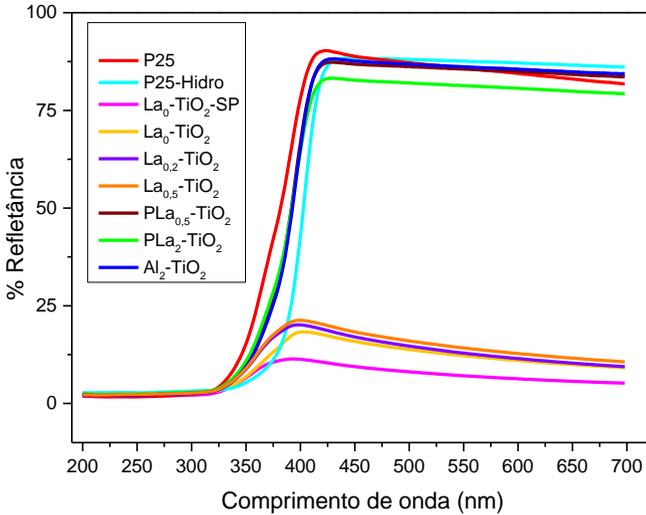


Figura 23 – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}/h\nu^{1/2}$ ) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ ) em função da energia para fotocatalisadores dopados com lantânio ou alumínio.

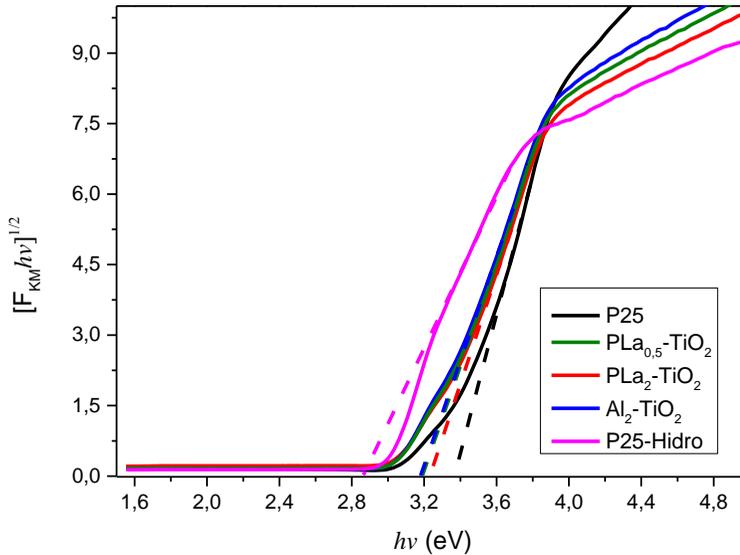


Figura 24 – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}$ ) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ ) em função da energia para os fotocatalisadores contendo GO.

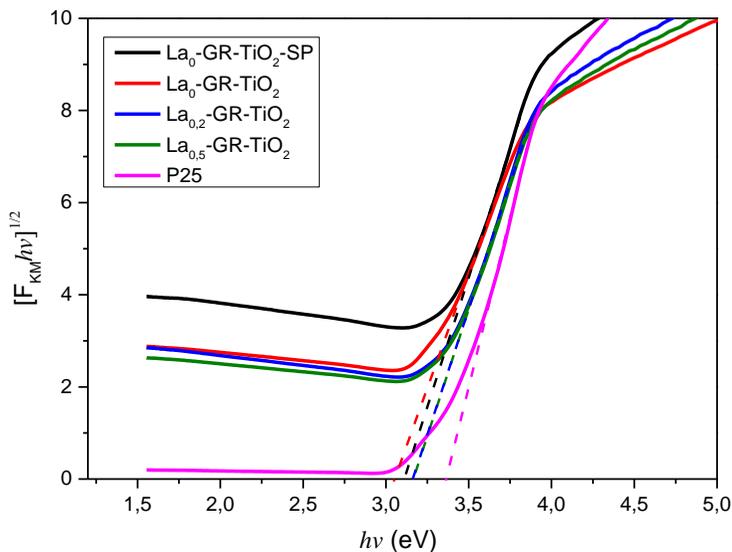


Tabela 5 – Valores de energia de *bandgap* estimados pelo método gráfico de Kubelka-Munk, conforme as Figuras 23 e 24.

Fotocatalisador	$E_{BG}$ (eV)
TiO <sub>2</sub> P25	3,36
P25-Hidro	2,85
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub> -SP	3,11
La <sub>0</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	3,05
La <sub>0,2</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	3,16
La <sub>0,5</sub> -GO-TiO <sub>2</sub>	3,16
PLa <sub>0,5</sub> -TiO <sub>2</sub>	3,20
PLa <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	3,15
Al <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	3,21

#### 4.2.7 Fotoluminescência (PL)

Durante a recombinação das cargas de um fotocatalisador excitado, retornando ao seu estado fundamental, um fóton é liberado. A espectroscopia de fotoluminescência (PL) 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  $\text{TiO}_2$  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 PL, melhor a separação de cargas, ou seja, menor a recombinação. (WU et al., 2015; XU et al., 2009). Análises de PL foram realizadas para diferentes fotocatalisadores sintetizados neste trabalho e os espectros resultantes então apresentados na Figura 25. Entre as amostras, o P25-Hidro foi utilizado como amostra de referência.

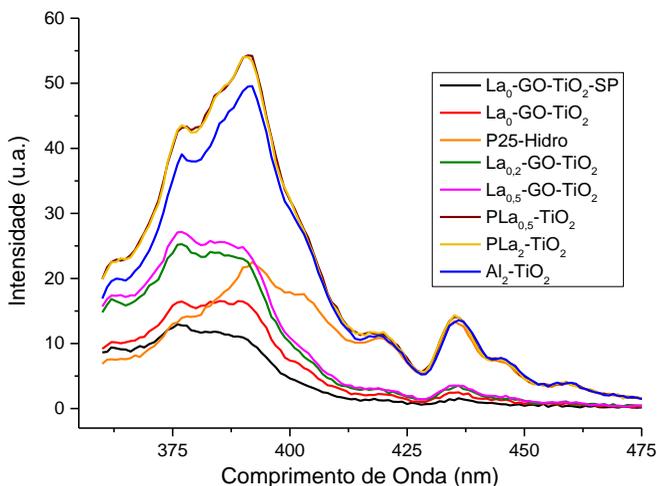
No geral os fotocatalisadores apresentaram aumento considerável na intensidade de emissão entre 365 e 393 nm, o que corresponde aproximadamente à suas energias de *bandgap*. (AO et al., 2015).

As menores intensidades de emissão foram encontradas para os fotocatalisadores dopados apenas com GO ( $\text{La}_0\text{-TiO}_2\text{-GO}$  e  $\text{La}_0\text{-TiO}_2\text{-GO-SP}$ ). Contudo, essa intensidade foi bastante similar ao espectro do P25-Hidro até o comprimento de onda 385nm, a partir do qual as intensidades de recombinação passaram a ser sempre menores do que as encontradas para as amostras sem GO, inclusive no espectro visível.

Para as amostras codopadas, com GO e La, um aumento da intensidade de emissão para o UV é claramente observado com o aumento da quantidade de lantânio, mesmo nas baixas concentrações utilizadas: 0,2 e 0,5%. Para comprimentos de onda maiores, as amostras seguiram o perfil das amostras com apenas GO, apresentando emissão quase nula. Visto que as amostras com GO absorvem consideravelmente mais radiação no visível do que as amostras não dopadas, esta baixa intensidade de emissão pode ser traduzida como uma baixa taxa de recombinação de cargas, a qual pode levar a um aumento da atividade fotocatalítica, sobretudo na região de luz visível.

As amostras dopadas apenas com lantânio, 0,5% e 2%, ou apenas com alumínio, 2%, apresentaram elevada intensidade de emissão, e conseqüentemente elevada taxa de recombinação de cargas ao longo do espectro UV, além de terem mantido os níveis de emissão iguais ao P25-Hidro no espectro visível. Não houve diferença entre os espectros encontrados para 0,5 ou 2% de lantânio. Além disso, as emissões para estes foram levemente maiores do que para a amostra contendo Al.

Figura 25 – Espectros de fotoluminescência dos diferentes fotocatalisadores.



#### 4.2.8 Descoloração fotocatalítica de AM e capacidade de adsorção

A atividade fotocatalítica para os fotocatalisadores codopados e  $\text{PLa}_{0,5}\text{-TiO}_2$ , além do P25, foi avaliada através da cinética de degradação de AM sob radiação UV-C (4 W) e UV-A (8 W). Os resultados estão apresentados nas Figuras 26 e 27, respectivamente, em termos da razão  $C/C_0$  onde  $C$  é concentração de AM no tempo  $t$  e  $C_0$  a concentração no tempo  $t = 0$ , considerado o momento em que a lâmpada foi acesa. Para ambos os casos, a degradação na ausência de fotocatalisador (fotólise) foi também avaliada.

É possível observar que a degradação por fotólise pode ser considerada nula e dessa forma toda a degradação de corante ocorrida pode ser associada ao processo de fotocatalise.

Na presença de luz e do fotocatalisador, a descoloração do AM (Figuras 26 e 27) obedeceu a uma cinética típica de uma reação de pseudo-primeira ordem (Eq. 13). Assim, a constante de velocidade  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) foi calculada a partir desta equação linearizada (Eq. 14) para os diferentes fotocatalisadores. Os valores obtidos e os respectivos coeficientes de determinação estão na Tabela 6.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (13)$$

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (14)$$

em que,

$C_0$  é a concentração no tempo zero (instante em que a lâmpada foi acesa);

$C$  é a concentração no tempo  $t$ ;

$t$  é o tempo (min);

$k$  é a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ )

Como pode ser visto na Tabela 6, a cinética de degradação se ajusta bem ao modelo proposto e o desempenho relativo dos diferentes fotocatalisadores foi bastante semelhante para cada tipo de radiação. O valor maior das constantes de velocidades para radiação UV-A é atribuído, sobretudo, à potência da lâmpada, a qual é duas vezes maior do que a lâmpada UV-C. A diminuição da atividade fotocatalítica do P25-Hidro e P25-600, em relação ao seu precursor,  $\text{TiO}_2$  P25, pode ser atribuída à maior aglomeração de partículas no primeiro, causada pelo tratamento com líquido, e à elevada perda de área superficial em ambos, verificada pela análise BET (Tabela 3), atribuída ao tratamento térmico.

Os fotocatalisadores  $\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2\text{-SP}$ ,  $\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$  e  $\text{La}_{0,05}\text{-GO-TiO}_2$  apresentaram comportamento comparáveis ao  $\text{TiO}_2$  P25 em termos de velocidade específica de degradação. Para estes, sob radiação UV-C e UV-A entre 55 e 60% e entre 77 e 79% da solução de corante foram degradados em apenas 40 min de irradiação, respectivamente. Os demais catalisadores apresentaram efeito supressivo da atividade fotocatalítica, o qual ficou mais pronunciado à medida que a proporção de lantânio aumentou.

A menor atividade fotocatalítica obtida, entre os fotocatalisadores da etapa I, foi a apresentada pelo fotocatalisador  $\text{PLa}_{0,5}\text{-TiO}_2$ , o qual contém apenas 0,5% molar de lantânio sem adição de GO e cujo efeito inibitório do lantânio, resultou em redução de 71,5% da atividade fotocatalítica em termos da constante  $k$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  P25. Quando GO é adicionado mantendo-se a proporção de lantânio ( $\text{La}:\text{TiO}_2 = 0,5\%$  mol/mol), essa redução passa para apenas 42,8%, indicando papel favorável do GO na atividade fotocatalítica da amostra.

Figura 26 – Cinética de descolorização do AM sob UV-C (4 W) utilizando diferentes fotocatalisadores da etapa I. ( $10 \text{ mg}_{\text{AM}} \text{ L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ ;  $T = T_{\text{amb}}$ ;  $\text{pH} = 5,5$ ).

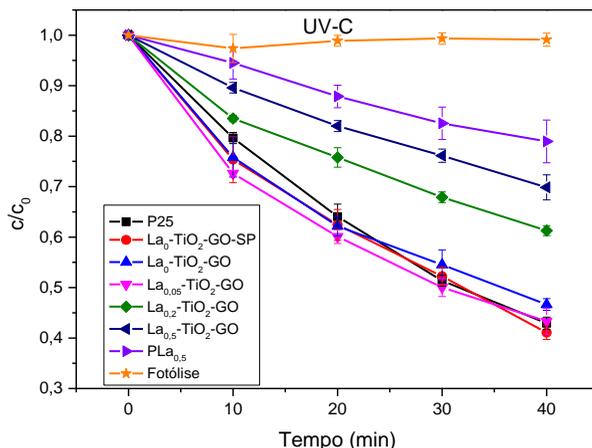
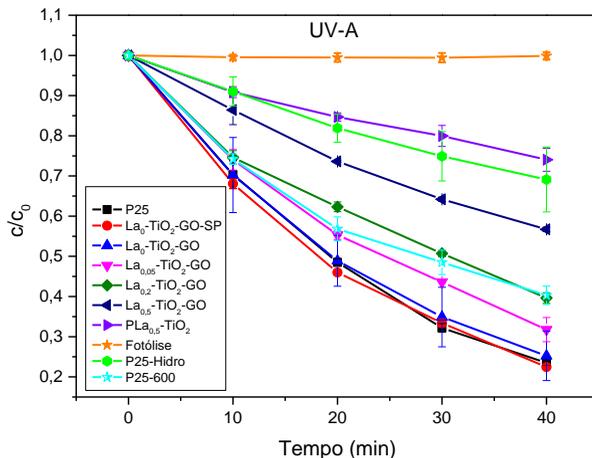


Figura 27 – Cinética de descolorização do AM sob UV-A (8 W) utilizando diferentes fotocatalisadores da etapa I ( $10 \text{ mg}_{\text{AM}} \text{ L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ ;  $T = T_{\text{amb}}$ ;  $\text{pH} = 5,5$ ).



A Tabela 7 apresenta resultados obtidos para ensaios de adsorção, em % da solução de AM  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , após adsorção no escuro por 15 min, para cada tipo de composto.

Na ausência de luz, a capacidade de adsorção dos fotocatalisadores foi aumentada com a presença de GO quando

comparada à dos fotocatalisadores que passaram por tratamento sem adição de dopantes. O aumento relativo de atividade quando há adição de GO pode ser atribuído à sua elevada capacidade adsorção de AM (KHALID et al., 2012) e área de superfície, essenciais à fotocatalise. (YANG et al., 2015; ZHANG et al., 2010).

Por outro lado, a presença de lantânio inibiu fortemente a adsorção nas concentrações avaliadas, colaborando na inibição da fotoatividade por dificultar o contato entre o fotocatalisador e o poluente, no caso o corante AM. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento do ponto de carga zero dos sólidos causado pela adição de lantânio, como pode ser avaliado na Tabela 7. A carga superficial do fotocatalisador  $\text{La}_2\text{-TiO}_2$  é positivo no pH dos experimentos (pH = 5,5), causando efeitos repulsivos para a adsorção do corante, que é catiônico. O aumento do ponto de carga zero se tornou mais pronunciado à medida que a quantidade de lantânio no sólido aumentou.

Tabela 6 – Constantes de velocidade  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e coeficiente de linearidade  $R^2$  para a cinética de degradação AM sob UV-C e UV-A.

Catalisador	UV-C 254 nm (4 W)		UV-A 365 nm (8 W)	
	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
P25	0,021 $\pm$ 0,001	0,996	0,036 $\pm$ 0,002	0,997
P25 600	* *	*	0,027 $\pm$ 0,002	0,984
P25-Hidro	* *	*	0,009 $\pm$ 0,002	0,994
$\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2\text{-SP}$	0,022 $\pm$ 0,001	0,960	0,037 $\pm$ 0,001	0,996
$\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$	0,020 $\pm$ 0,000	0,962	0,039 $\pm$ 0,001	0,999
$\text{La}_{0,05}\text{-GO-TiO}_2$	0,022 $\pm$ 0,001	0,956	0,029 $\pm$ 0,002	0,992
$\text{La}_{0,2}\text{-GO-TiO}_2$	0,012 $\pm$ 0,000	0,972	0,022 $\pm$ 0,001	0,992
$\text{La}_{0,5}\text{-GO-TiO}_2$	0,009 $\pm$ 0,001	0,983	0,014 $\pm$ 0,000	0,993
$\text{PLa}_{0,5}\text{-TiO}_2$	0,006 $\pm$ 0,010	0,953	0,008 $\pm$ 0,001	0,978

Existem diversos trabalhos na literatura que mostram que a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com as terras raras poderia aumentar a atividade fotocatalítica. Este efeito positivo da dopagem é restrito às baixas concentrações de dopante, e varia com o sistema fotocatalítico estudado. (KHALID et al., 2012; LI et al., 2015a) Neste trabalho a dopagem com lantânio inibiu a atividade para todas as condições testadas. Entretanto,

quando ocorre o aumento da atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  com a dopagem com terras raras, é porque ocorreria um aumento da mobilidade eletrônica, diminuição da recombinação das cargas fotogeradas (ŠTENGL; BAKARDJIEVA; MURAFÁ, 2009), e aumento da capacidade de adsorção na superfície do catalisador. (BELLARDITA et al., 2011; EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009; SUN et al., 2014). Do contrário, foram obtidos neste trabalho fotocatalisadores com elevada recombinação de cargas e baixa adsorção de AM, o que torna a atividade fotocatalítica reduzida condizente com o esperado para as características químicas e físicas obtidas.

Tabela 7 - Porcentagem de AM adsorvida anterior à radiação por UV e pH de ponto de carga zero por tipo de fotocatalisador.

<b>Fotocatalisador</b>	<b>% Média de AM adsorvida</b>	<b>pH<sub>pcz</sub></b>
$\text{TiO}_2$ P25	15,2	6,2
$\text{TiO}_2$ P25-600	16,2	
P25-Hidro	11,5	4,9
$\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2\text{-SP}$	53,2	
$\text{La}_0\text{-GO-TiO}_2$	32,0	5,3
$\text{La}_{0,05}\text{-GO-TiO}_2$	26,4	
$\text{La}_{0,2}\text{-GO-TiO}_2$	19,0	
$\text{La}_{0,5}\text{-GO-TiO}_2$	19,7	5,7
$\text{PLa}_{0,5}\text{-TiO}_2$	1,7	
$\text{PLa}_1\text{-TiO}_2$	5,4	
$\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$	1,4	7,8
$\text{Al}_1\text{-TiO}_2$	8,1	
$\text{Al}_2\text{-TiO}_2$	7,3	

#### 4.2.8.1 Supressão da descoloração fotocatalítica

Os fotocatalisadores  $\text{PLa}_1\text{-TiO}_2$  e  $\text{PLa}_2\text{-TiO}_2$ , contendo 1 e 2% de lantânio (mol/mol) respectivamente foram sintetizados para melhor analisar o poder de inibição de atividade dos fotocatalisadores do lantânio, comparando-os aos contendo alumínio, o qual tem se mostrado eficiente na supressão de atividade fotocatalítica. (DAO et al., 2016). Com base nisso, P25 contendo 1% e 2% de alumínio –  $\text{Al}_1\text{-TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{-TiO}_2$

TiO<sub>2</sub> – foram sintetizados. A Figura 28 de C/C<sub>0</sub> por tempo e a Tabela 8 de constantes de velocidade exibem os resultados obtidos.

O aumento da concentração de lantânio de 0,5 para 2% (mol/mol) diminui a velocidade de descolorização da solução de AM fez cair pela metade a constante de velocidade k, levando a um pequeno aumento na concentração final de AM observada. A concentração 1% de lantânio apresentou um valor de k maior entre os três. No entanto, dado que a presença de 0,5% já levou a uma elevada inibição, os valores para constante de velocidade são muito próximos e a diferença não pode ser considerada significativa nas condições estudadas. Os resultados foram comparáveis ao composto Al<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Por outro lado, o Al<sub>1</sub>-TiO<sub>2</sub> inibiu fracamente a fotoatividade.

Fazendo uma análise mássica da quantidade de nitrato hidratado necessária em relação à massa de P25 para cada um dos compostos sintetizados (Tabela 9), verifica-se que o aumento de massa necessário é bastante elevado em relação ao ganho de supressão de atividade fotocatalítica. Dependendo da aplicação requerida, uma adição de 0,5% molar de La pode ser mais vantajosa do que aquela de 2% de La ou Al.

Não é incomum a obtenção de fotocatalisadores que, quando a estrutura eletrônica é modificada durante a dopagem, tem sua atividade fotocatalítica diminuída no UV e estendida, porém, para o visível. Apesar de haver um deslocamento da banda de absorção, significando que mais fótons podem ser absorvidos, a atividade fotocatalítica diminui sob as mesmas condições. Isso acontece porque a dopagem normalmente gera defeitos, como vacâncias de oxigênio, na superfície do fotocatalisador, e dependendo de sua quantidade, as mesmas podem atuar como sítios de recombinação de cargas, levando a uma sucessiva supressão de atividade, conforme observado neste trabalho. (HE; HOCKING; TSUZUKI, 2012; MARSCHALL; WANG, 2014; ŠTENGL; BAKARDJEVA; MURFA, 2009).

Para os fotocatalisadores dopados com GO, um pequeno aumento da área superficial, elevada absorção de radiação no visível e baixa recombinação de cargas em todo o espectro foram observados, enquanto mantida a atividade fotocatalítica no UV. Estes resultados indicam que seu uso pode ser uma ferramenta importante para aumentar a atividade fotocatalítica no espectro solar.

Por outro lado, a dopagem com La – sobretudo – ou Al, além de não gerar um aumento considerável de absorção no visível (como visto na análise de EED), leva a um forte aumento da recombinação de cargas, sem alterar a perfil encontrado na PL para o P25-Hidro no visível. Ou seja, diferentemente das amostras contendo GO, não é

esperado um aumento da atividade fotocatalítica no visível gerada pelo dopante metálico. Dessa forma esses podem ser ótimos fotocatalisadores para aplicações em filtros solares e demais aplicações cuja atividade fotocatalítica é indesejada ao longo do todo o espectro.

Figura 28 – Cinética de descolorização do AM sob UV-A (8 W) utilizando fotocatalisadores dopados com La ou Al ( $10 \text{ mg}_{\text{AM}} \text{ L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ ;  $T = T_{\text{amb}}$ ;  $\text{pH} = 5,5$ )

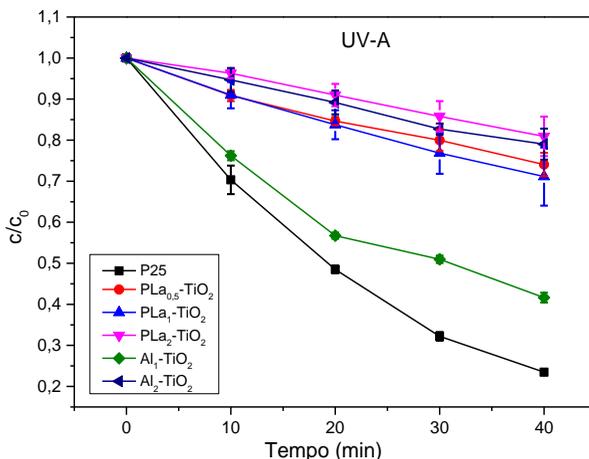


Tabela 8 - Constantes de velocidade  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e coeficiente de linearidade  $R^2$  para a cinética de degradação de AM sob UV-A.

Fotocatalisador	UV-A 365 nm (8 W)	
	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
PL <sub>a0,5</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,008 ±0,001	0,978
PL <sub>a1</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,008 ±0,002	0,997
PL <sub>a2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,004 ±0,002	0,997
Al <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,024 ±0,002	0,984
Al <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,006 ±0,001	0,991

Por sua vez, para lantânio em baixas concentrações (0,05), foi observada apenas uma pequena inibição da atividade em relação ao P25 puro, enquanto inibiu a aglomeração do mesmo e estabilizou a fase anatase. A obtenção e entendimento dessas diferentes propriedades são importantes para a modulação da atividade fotocatalítica, dependendo da

aplicação desejada, e reforça a complexidade dos mecanismos que envolvidos na fotocatalise.

Tabela 9 – Porcentagem de AM remanescente em solução e massa de nitrato hidratado por massa de dióxido de titânio para os diferentes compostos.

Composto	% AM remanescente	g Nitrato hidratado/10g TiO <sub>2</sub>
PLa <sub>0,5</sub> -TiO <sub>2</sub>	74,0	0,271
PLa <sub>1</sub> -TiO <sub>2</sub>	71,1	0,542
PLa <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	80,9	1,084
Al <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	79,0	0,934

## 5 CONCLUSÕES

A metodologia de dopagem empregada neste trabalho foi efetiva e fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> P25 cuja superfície foi dopada com lantânio e/ou óxido de grafeno e com alumínio foram obtidos.

A fase anatase teve sua estabilidade fortemente aumentada pela presença de lantânio – concordando com a literatura – ou alumínio, e a aglomeração de partículas foi inibida e assim também o aparecimento da fase rutilo. O efeito estabilizador do lantânio foi observado mesmo a baixas concentrações (0,05% mol). O GO não gerou qualquer modificação na estabilidade térmica do semiconductor, apenas um pequeno aumento na área superficial devido à sua própria área BET elevada.

Os fotocatalisadores contendo grafeno possuem coloração cinza e absorveram fortemente no visível. Os fotocatalisadores dopados apenas com La ou Al são brancos e o perfil de absorção de luz foi bastante similar ao P25, com baixa absorção no visível. Todas as amostras, porém, apresentaram um leve estreitamento no *bandgap*. O aumento da razão de La aumentou a recombinação de cargas no espectro UV. No entanto, não foram observados acréscimos adicionais de recombinação quando a razão de lantânio passou de 0,5 a 2%. A amostra contendo 2% de Al apresentou comportamento semelhante, com recombinação de cargas levemente menor. Para o espectro visível as amostras contendo apenas La ou Al tiveram uma taxa de recombinação similar ao fotocatalisador não dopado. As amostras contendo GO apresentaram diminuição da recombinação de cargas, sendo esta quase nula para o espectro visível.

Em relação à atividade fotocatalítica, os fotocatalisadores contendo 0,5 e 2% de lantânio inibiram fortemente a atividade sob UV-A, mesmo mantida a área superficial e razão de anatase. Adicionalmente, o lantânio inibiu também a adsorção de AM nas condições trabalhadas. A baixa atividade fotocatalítica no UV, aliada à baixa absorção de luz no visível e à não diminuição da recombinação de cargas no visível fazem desses dopantes bons candidatos a supressores de atividade fotocatalítica para todo o espectro de luz. Por sua vez, a adição de 0,05% de La não teve efeitos consideráveis na atividade fotocatalítica, porém foi suficiente para inibir a aglomeração das partículas e estabilizar a fase anatase. Todo aumento posterior a esta concentração, contudo, levou à diminuição da atividade fotocatalítica e assim não observou-se a existência uma concentração ótima de dopante.

Não houve mudanças consideráveis de atividade fotocatalítica para os fotocatalisadores dopados apenas com GO em relação ao P25, embora tenha aumentado a absorção de AM e diminuído a recombinação de cargas. Porém, essas características levaram a um aumento relativo de atividade quando comparados os fotocatalisadores com e sem GO, mantida a razão de 0,5% de La. Assim, La e GO apresentaram efeitos antagônicos para a atividade fotocatalítica. Como resultado, os fotocatalisadores codopados apresentaram comportamentos intermediários em termos de adsorção, recombinação de cargas no UV e atividade fotocatalítica.

Por fim, conclui-se que, apesar das contribuições deste trabalho, bastante esforço deve ainda ser realizado para um maior entendimento dos fatores que regem a fotocatalise, sobretudo ao observar-se a divergência de resultados encontrados na literatura. De toda forma, conclui-se que a adição da terra-rara pode gerar efeitos consideráveis nas propriedades do semicondutor, seja pela estabilização térmica do mesmo, seja pela modulação da atividade fotocatalítica, fazendo com que a associação dessa com  $\text{TiO}_2$  possa ser útil em diferentes aplicações.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a atividade dos fotocatalisadores contendo GO sob luz visível;
- Estudar a extração e purificação dos metais de terras raras a partir de resíduos industriais da mineração da ilmenita para aplicações em fotocatalise;
- Avaliar a viabilidade do uso de La para supressão de atividade fotocatalítica para aplicação de fotocatalisadores na formulação de protetores solares para a pele.



## REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; AHMED, E.; ZHANG, Y.; KHALID, N. R.; XU, J.; ULLAH, M.; HONG, Z. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 4, p. 697–704, 2013.
- AHMAD, R.; AHMAD, Z.; KHAN, A. U.; MASTOI, N. R.; ASLAM, M.; KIM, J. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4143–4164, 2016.
- ANDRADE, R. H. P. Terras raras. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral 2015**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 35, 2015, p. 108-109.
- AO, Y.; XU, L.; WANG, P.; WANG, C.; HOU, J.; QIAN, J.; LI, Y. Graphene and TiO<sub>2</sub> co-modified flower-like Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: A novel multi-heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 411–418, 2015.
- ASAHI, R. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269–271, 2001.
- ASAHI, R.; MORIKAWA, T. Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO<sub>2</sub> for visible-light sensitized photocatalysis. **Chemical Physics**, v. 339, n. 1–3, p. 57–63, 2007.
- BALDISSARELLI, V. Z.; DE SOUZA, T.; ANDRADE, L.; OLIVEIRA, L. F. C. DE; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Preparation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-exfoliated graphite oxide composite using an ecofriendly graphite oxidation method. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 868–874, 2015.
- BARKER, P. J.; BRANCH, A. The interaction of modern sunscreen formulations with surface coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, n. 3, p. 313–320, 2008.
- BELLARDITA, M.; DI PAOLA, A.; PALMISANO, L.; PARRINO, F.; BUSCARINO, G.; AMADELLI, R. Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3–4, p. 291–299, 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia e Ministério de Ciência e Tecnologia. **Relatório do Grupo de Trabalho Interministerial MME – MCT de Minerais Estratégicos**. Portaria Interministerial N° 614 de 2010 de 30 de junho de 2010. Brasília, 2010.

CACCIOTTI, I.; BIANCO, A.; PEZZOTTI, G.; GUSMANO, G. Synthesis, thermal behaviour and luminescence properties of rare earth-doped titania nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 751–764, 2011.

CAI, Z.; RONG, M.; ZHAO, T.; ZHAO, L.; WANG, Y.; CHEN, X. Solar-induced photoelectrochemical sensing for dopamine based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decorated graphene nanosheets. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2015.

CASEY, P. S.; ROSSOUW, C. J.; BOSKOVIC, S.; LAWRENCE, K. A.; TURNEY, T. W. Incorporation of dopants into the lattice of ZnO nanoparticles to control photoactivity. **Superlattices and Microstructures**, v. 39, n. 1–4, p. 97–106, 2006.

CHA, H. J.; PARK, O. K.; KIM, Y. H.; CHA, H. G.; KANG, Y. S. Treatment of TiO<sub>2</sub> for the suppression of photo-catalytic property and dispersion Stability. **International Journal of Nanoscience**, v. 5, n. 6, p. 795–801, 2006.

CHENG, F.; SAJEDIN, S. M.; KELLY, S. M.; LEE, A. F.; KORNHERR, A. UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 246–252, 2014.

CHENG, Z.; GU, Z.; CHEN, J.; YU, J.; ZHOU, L. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of porous La–N–co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for gaseous chlorobenzene oxidation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 46, p. 203–213, 2016.

DA SILVA, A. L.; MUCHE, D. N. F.; DEY, S.; HOTZA, D.; CASTRO, R. H. R. Photocatalytic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5113–5122, 2016.

DAO, D. V.; VAN DEN BREMT, M.; KOELLER, Z.; LE, T. K. Effect of metal ion doping on the optical properties and the deactivation of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for application in sunscreens. **Powder Technology**, v. 288, p. 366–370, 2016.

E\_RICHTER, R.; MING, T.; DAVIES, P.; LIU, W.; CAILLOL, S. Removal of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases by large-scale atmospheric solar photocatalysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 60, p. 68–96, 2017.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; NAVALON, S.; CORMA, A.; GARCIA, H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by TiO<sub>2</sub> and related titanium containing solids. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9217, 2012.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. v. 48, n. x, 2003.

EL-BAHY, Z. M.; ISMAIL, A. A.; MOHAMED, R. M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 138–43, 15 jul. 2009.

ELSELLAMI, L.; LACHHEB, H.; HOUAS, A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Li-, Cd-, and La-doped TiO<sub>2</sub>. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 36, p. 103–114, 2015.

FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Environmental applications of titania-graphene photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 285, p. 13–28, 2017.

FERREIRA, Karime Ribeiro e Silva. **Caracterização do Concentrado de Ilmenita produzido na Mina do Guaju, Paraíba, visando identificar inclusões de monazita e outros contaminantes**. 2006. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006. Disponível em:

<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/7710/000554445.pdf?squence=1>>. Acesso em: 21 jul 2017.

FRANÇA, Martha San Juan. Terras que valem ouro. Abril 2012, p. 32-34. **Unesp Ciência**, 2012. Disponível em: <661-Unesp\_Ciencia\_abril\_de\_2012.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2017.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 2008.

GAO, P.; LI, A.; DELAI, D.; JERN, W. Effects of various TiO<sub>2</sub> nanostructures and graphene oxide on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. v. 279, p. 96–104, 2014.

HAO, L.; GUAN, S.; TAKAYA, S.; YOSHIDA, H.; TOCHIHARA, M.; LU, Y. Preparation of visible-light-responsive TiO<sub>2</sub> coatings using molten KNO<sub>3</sub> treatment and their photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 276–281, 2017.

HE, R.; HOCKING, R. K.; TSUZUKI, T. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 1035–1040, 2012.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, 2011.

HUO, Y.; ZHU, J.; LI, J.; LI, G.; LI, H. An active La/TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by ultrasonication-assisted sol-gel method followed by treatment under supercritical conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 278, n. 1–2, p. 237–243, 2007.

IUPAC. União Internacional da Química Pura e Aplicada. **Glossary of terms used in photochemistry**. (IUPAC Recommendations 2006). 3 ed. p. 384.

JIANG, H.; WANG, Q.; ZANG, S.; LI, J.; WANG, Q. Enhanced photoactivity of Sm, N, P-tridoped anatase-TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst for 4-chlorophenol degradation under sunlight irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 44–54, 2013.

JIANG, S.; WANG, R.; PANG, M.; WANG, H.; ZENG, S.; YUE, X.; NI, L.; YU, Y.; DAI, J.; QIU, S.; ZHANG, Z. Assembling porous carbon-coated TiO<sub>2</sub>(B)/anatase nanosheets on reduced graphene oxide for high performance lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 406–415, 2015.

KHALID, N. R.; AHMED, E.; HONG, Z.; AHMAD, M. Synthesis and photocatalytic properties of visible light responsive La/TiO<sub>2</sub>-graphene composites. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 254–259, 2012.

KRALOVA, M.; LEVCHUK, I.; KASPAREK, V.; SILLANPAA, M.; CIHLAR, J. Influence of synthesis conditions on physical properties of lanthanide-doped titania for photocatalytic decomposition of metazachlor. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 10, p. 1679–1684, 2015.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on

interfacial charge carrier transfer dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211–13241, 2011.

LAMPMAN, P.; VYVYAN, K.; PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 4 ed. Brooks Cole. 2009. 752 p.

LAN, X.; WANG, L.; ZHANG, B.; TIAN, B.; ZHANG, J. Preparation of lanthanum and boron co-doped TiO<sub>2</sub> by modified sol–gel method and study their photocatalytic activity. **Catalysis Today**, v. 224, p. 163–170, 2014.

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.

LE, T. H.; BUI, A. T.; LE, T. K. The effect of Fe doping on the suppression of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for the application in sunscreens. **Powder Technology**, v. 268, n. 1, p. 173–176, 2014.

LEE, H. S.; KOO, S. M.; YOO, J. W. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparticles for suppressing photocatalytic activities and improving hydrophilicity. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 13, n. 2, p. 300–303, 2012.

LEWICKA, Z. A.; YU, W. W.; OLIVA, B. L.; CONTRERAS, E. Q.; COLVIN, V. L. Photochemical behavior of nanoscale TiO<sub>2</sub> and ZnO sunscreen ingredients. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 263, p. 24–33, 2013.

LI, J.; YANG, C.; WU, L.; CAO, Y.; WANG, T.; JIANG, B. Enhancement on the performance of TiO<sub>2</sub> photocatalysts under weak UV light irradiation via asorbed-layer nanoreactor technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 413–422, 2015a.

LI, Z.-Q.; WANG, H.-L.; ZI, L.-Y.; ZHANG, J.-J.; ZHANG, Y.-S. Preparation and photocatalytic performance of magnetic TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene (RGO) composites under VIS-light irradiation. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 10634–10643, 2015b.

LIAO, Y.; QUE, W.; JIA, Q.; HE, Y.; ZHONG, P. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 7937–7944, 2012.

LIMA, J. F. DE; MARTINS, R. F.; NERI, C. R.; SERRA, O. A. ZnO:CeO<sub>2</sub>-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 22, p. 9006–9009, 2009.

LIMA, J. F. DE; MARTINS, R. F.; SERRA, O. A. Transparent UV-Absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process. **Optical Materials**, v. 35, n. 1, p. 56–60, 2012.

LIU, D.; WU, Z.; TIAN, F.; YE, B. C.; TONG, Y. Synthesis of N and la co-doped TiO<sub>2</sub>/AC photocatalyst by microwave irradiation for the photocatalytic degradation of naphthalene. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, p. 489–498, 2016.

LIU, G.; WANG, L.; YANG, G.; CHENG, H.; QING, G.; LU, M. Titania-based photocatalysts — crystal growth, doping and heterostructuring. p. 831–843, 2010.

LIU, Z.; LIU, Q.; HUANG, Y.; MA, Y.; YIN, S.; ZHANG, X.; SUN, W.; CHEN, Y. Organic photovoltaic devices based on a novel acceptor material: Graphene. **Advanced Materials**, v. 20, n. 20, p. 3924–3930, 2008.

MAIDEL, Michele. **Recuperação de terras raras provenientes de catalisador de equilíbrio de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva**. 2016. 67 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de concentração Fenômenos de Transporte, Universidade Federal do Paraná. 2016.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 225, p. 111–135, 2014.

MEKSI, M.; TURKI, A.; KOCHKAR, H.; BOUSSELMI, L.; GUILLARD, C.; BERHAULT, G. The role of lanthanum in the enhancement of photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanomaterials obtained by calcination of hydrogenotitanate nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 651–660, 2016.

MIN, Y.; ZHANG, K.; ZHAO, W.; ZHENG, F.; CHEN, Y.; ZHANG, Y. Enhanced chemical interaction between TiO<sub>2</sub> and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 203–210, 2012.

MOHAMED, H. H.; BAHNEMANN, D. W. *Applied Catalysis B:*

Environmental The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 128, p. 91–104, 2012.

MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A. The effect of rare earth dopants on the structure, surface texture and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 143–147, jul. 2010.

MUCCILLO, E. N. S.; ROCHA, R. A.; TADOKORO, S. K. Estudo da decomposição térmica de nitratos de terras raras. **49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 125, 2005.

NGUYEN-PHAN, T.-D.; PHAM, V. H.; SHIN, E. W.; PHAM, H.-D.; KIM, S.; CHUNG, J. S.; KIM, E. J.; HUR, S. H. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 226–232, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. a Fotocatálise Heterogênea E Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A.K; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, V.; FIRSOV, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

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, n. 2, p. 157–178, 2011.

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**, v. 216, n. 2-3, p.179-182, 201

PAN, L.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. Controlling surface and interface of TiO<sub>2</sub> toward highly efficient photocatalysis. **Materials Letters**, v. 460, p. 576–580, 2015.

PARIDA, K. M.; SAHU, N. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 287, n. 1–2, p. 151–158, 2008.

PUTRI, L. K.; ONG, W.-J.; CHANG, W. S.; CHAI, S.-P. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. **Applied Surface Science**, 2015.

RADHIKA, N. P.; SELVIN, R.; KAKKAR, R.; UMAR, A. Recent advances in nano-photocatalysts for organic synthesis. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

RESZCZYŃSKA, J.; GRZYB, T.; SOBCZAK, J. W.; LISOWSKI, W.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; ZALESKA, A. Lanthanide co-doped TiO<sub>2</sub>: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 333–345, 2014.

RESZCZYŃSKA, J.; GRZYB, T.; WEI, Z.; KLEIN, M.; KOWALSKA, E.; OHTANI, B.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Photocatalytic activity and luminescence properties of RE<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 825–837, 2016.

**REVISTA EM DISCUSSÃO!** v. 4, n. 17, set. 2013. Senado Federal: Secretaria Especial de Comunicação Social. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www2.senado.leg.br/bdsf/handle/id/496343>>. Acesso em: 21 jul. 2017.

ROBERTSON, P. K. J.; ROBERTSON, J. M. C.; BAHNEMANN, D. W. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 161–171, 2012.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, 2016.

SANTOS, Juarez Fontana dos. **Relatório Técnico 36**: Perfil do Dióxido de Titânio. v 4. Ministério de Minas e Energia - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. 2010.

SAQIB, N. US; ADNAN, R.; SHAH, I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic remediation of wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 16, p. 15941–15951, 2016.

SATHISHKUMAR, P.; MANGALARAJA, R. V.; ROZAS, O.;

MANSILLA, H. D.; GRACIA-PINILLA, M. A.; ANANDAN, S. Low frequency ultrasound (42kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in the presence of visible light driven rare earth nanoclusters loaded TiO<sub>2</sub> nanophotocatalysts. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1675–1681, 2014.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub> - Testes fotocatalíticoS. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85–89, 2010.

SIM, L. C.; LEONG, K. H.; SARAVANAN, P.; IBRAHIM, S. Rapid thermal reduced graphene oxide/Pt-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 122–129, 2015.

SOUZA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014. Disponível em:

< <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n4a29.pdf>>. Acesso em: 21 jul. 2017.

ŠTENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MURFA, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 217–226, mar. 2009.

SUN, X.; LI, C.; RUAN, L.; PENG, Z.; ZHANG, J.; ZHAO, J.; LI, Y. Ce-doped SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite as an effective visible light photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 800–804, 2014.

TOBALDI, D. M.; PULLAR, R. C.; ŠKAPIN, A. S.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO<sub>2</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 183–190, 2014.

TSUZUKI, T.; SMITH, Z.; PARKER, A.; HE, R.; WANG, X. Photocatalytic activity of manganese-doped ZnO nanocrystalline powders, **Journal of the Australian Ceramic Society**, v 45, n. 1, p 58–62, 2009.

VANCE, M. E.; SCHIRMER, W. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, v. 4, n. 2, p 309-325, 2015.

VILLELA, Marcelo. CBMM – Pioneira no nióbio e agora também nas terras raras. **Revista Mining.com**. 2015. Disponível em:

<<http://noticiasmineracao.mining.com/2015/06/19/cbmm-pioneira-no-niobio-e-agora-tambem-nas-terras-raras/>>. Acesso em: 21 jul 2017.

WILLIAMS, G.; SEGER, B.; KAMAT, P. V. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-Assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 2, n. 7, p. 1487–1491, 2008.

WU, F.; LIU, W.; QIU, J.; LI, J.; ZHOU, W.; FANG, Y.; ZHANG, S.; LI, X. Enhanced photocatalytic degradation and adsorption of methylene blue via TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on graphene-like bamboo charcoal. **Applied Surface Science**, v. 358, parte A, p 425-435, 2015.

XU, C.; CAO, L.; SU, G.; LIU, W.; QU, X.; YU, Y. Preparation , characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1–2, p. 373–376, 2010.

XU, J.; AO, Y.; FU, D.; YUAN, C. Synthesis of Gd-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under mild condition and their photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 334, n. 1–3, p. 107–111, 2009.

YANG, Y.; LUO, L.; XIAO, M.; LI, H.; PAN, X.; JIANG, F. One-step hydrothermal synthesis of surface fluorinated TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites for photocatalytic degradation of estrogens. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 183–193, 2015.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559–566, 2014.

YU, L.; YANG, X.; HE, J.; HE, Y.; WANG, D. One-step hydrothermal method to prepare nitrogen and lanthanum co-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {001} facets and study on their photocatalytic activities in visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 308–314, 2015a.

YU, L.; YANG, X.; HE, J.; HE, Y.; WANG, D. Synthesis of magnetically separable N, La-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity. **Separation and Purification Technology**, v. 144, p. 107–113, 2015b.

YU, Y.; CHEN, G.; ZHOU, Y.; HAN, Z. Recent advances in rare-earth elements modification of inorganic semiconductor-based photocatalysts for efficient solar energy conversion: A review. **Journal of Rare Earths**, v. 33,

n. 5, p. 453–462, 2015c.

ZHANG, H.; LV, X.; LI, Y.; WANG, Y.; LI, J. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 380–386, 2010.

ZHANG, X.; ZHOU, G.; ZHANG, H.; WU, C.; SONG, H. Characterization and activity of visible light-driven TiO<sub>2</sub> photocatalysts co-doped with nitrogen and lanthanum. **Transition Metal Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 217–222, 2011.

ZHANG, Y.; XU, H.; XU, Y.; ZHANG, H.; WANG, Y. The effect of lanthanide on the degradation of RB in nanocrystalline Ln/TiO<sub>2</sub> aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 170, n. 3, p. 279–285, 2005.

ZHANG, Y.; ZHANG, H.; XU, Y.; WANG, Y. Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 10, p. 3490–3498, 2004.