



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

GUSTAVO LOPES COLPANI

**DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ COM TERRAS
RARAS VIA ULTRASSOM E FUNCIONALIZAÇÃO COM
CARBOXIMETIL-β-CICLODEXTRINA PARA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

**Florianópolis
2017**

Gustavo Lopes Colpani

DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ COM TERRAS
RARAS VIA ULTRASSOM E FUNCIONALIZAÇÃO COM
CARBOXIMETIL-β-CICLODEXTRINA PARA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Química como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutor
em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia
Soares

Coorientadores: Prof.^a Dr.^a Regina
de Fátima Peralta Muniz Moreira
Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Florianópolis
2017

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

Colpani, Gustavo Lopes

Dopagem de Nanopartículas de TiO_2 com Terras Raras via Ultrassom e Funcionalização com Carboximetil- β -Ciclodextrina para Fotocatálise Heterogênea ; Gustavo Lopes Colpani ; orientadora, Cintia Soares ; coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Márcio Antônio Fiori. – Florianópolis, SC, 2017.

215 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Lantânio. 4. Samário. 5. Carboximetil- β -ciclodextrina. I. Soares, Cintia. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. III. Fiori, Márcio Antônio. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Sociologia Política. V. Título.

Gustavo Lopes Colpani

“DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ COM TERRAS RARAS VIA ULTRASSOM E FUNCIONALIZAÇÃO COM CARBOXIMETIL-β-CICLODEXTRINA PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA”

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, na 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.

Florianópolis, 30 de outubro de 2017.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Orientadora

Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientadora

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Prof. Dr. Márcio Roberto da Rocha

Prof. Dr. Luciano Luiz Silva

*Dedico este trabalho à minha
esposa Marivandra e aos meus
filhos Artur e Vicente*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida que tenho e pelas pessoas que fazem parte dela e a tornam melhor.

Em especial à minha esposa Marivandra, por seu incentivo, apoio, carinho, amor e paciência em todos os momentos, bem como aos meus filhos Artur e Vicente por seu amor e carinho.

Aos meus pais, Angelin Baptista Colpani e Maria Jandir Lopes Colpani, pelo amor, dedicação, exemplo e por sempre priorizar a educação como bem maior.

Aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados pela ajuda e apoio incondicionais, mesmo à distância, sempre torcendo por mais esta conquista. Em especial ao meu sobrinho Guilherme Colpani Bellei, por sua ajuda e disposição em me auxiliar durante o período de estudos em Florianópolis.

À professora Cíntia, por sua amizade, paciência, confiança e momentos de orientação não só para esta tese, bem como para a vida, pois é um exemplo de perseverança e capacidade intelectual, bem como uma referência na dedicação aos orientandos.

Aos professores Fiori e Regina, pela coorientação e apoio, estando sempre prontos para auxiliar e mostrar os caminhos a seguir durante a construção desta tese.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por proporcionar-me a preparação, formação e desenvolvimento como pesquisador.

Aos alunos de iniciação científica Fabiele Cecchin, Jessica Taísa Zanetti e Vítor Follmann, fundamentais para a realização deste trabalho, pela dedicação e auxílio durante as pesquisas.

Aos colegas do LEMA, Adrieli, Gidiane, Gabriela, Gisele e Natan, pelas contribuições durante o desenvolvimento de minhas pesquisas.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelo amparo científico e técnico nas análises necessárias para a confirmação desta tese.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*Disse Deus: "Haja luz", e houve luz.
Deus viu que a luz era boa, e separou a luz das trevas.
Gênesis 1:3,4*

RESUMO

A aplicação de semicondutores na degradação de contaminantes recalcitrantes em meios aquosos tem sido avaliada devido a sua capacidade de mineralizar estes compostos através da fotocatalise heterogênea. Todavia, este processo tem como característica inerente a recombinação das cargas fotogeradas e a elevada energia de *band gap* da estrutura eletrônica de alguns semicondutores, o que pode reduzir a eficiência de formação das espécies reativas de oxigênio, as quais são responsáveis pela degradação dos contaminantes. Pesquisas que propõem alternativas de aumento na eficiência da formação destes radicais são de suma importância, destacando-se processos de dopagem com elementos que sejam capazes de gerar defeitos superficiais que capturem os elétrons formados, evitando a recombinação, ou possam aumentar a densidade de grupos –OH ou de moléculas de água ligadas à superfície do catalisador, potencializando a formação de radicais hidroxila. Além disso, a funcionalização destes semicondutores com moléculas como a β -ciclodextrina também surge como uma alternativa para o aumento na eficiência de degradação de contaminantes, uma vez que estas possuem como característica a captura de compostos orgânicos, aumentando a densidade destes na superfície do catalisador e aproximando-os dos radicais hidroxila. Neste contexto, este trabalho avaliou a dopagem do semicondutor dióxido de titânio com lantânio e samário através de processo ultrassônico, determinando-se a concentração adequada destes dopantes, bem como analisou a concomitante funcionalização deste fotocatalisador dopado com lantânio através do emprego da carboximetil- β -ciclodextrina, tendo como principal objetivo otimizar a eficiência fotocatalítica na degradação do azul de metileno e do propranolol devido à agregação das características inerentes aos dois compostos em um único fotocatalisador. A partir dos resultados obtidos através das caracterizações, das cinéticas e da análise das espécies reativas de oxigênio (ERO) é possível propor que o aumento da atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 , dopadas e funcionalizadas, é inerente à formação de defeitos e a maior densidade de grupos –OH e H_2O ao invés de uma redução na energia de *band gap*. As caracterizações também permitiram avaliar que a dopagem via ultrassom, seguida de calcinação a 773 K, não afeta a composição das fases anatase e rutilo do TiO_2 nem sua estrutura cristalina, conduzindo à proposição de um mecanismo de adsorção dos lantanídeos na superfície das nanopartículas do semicondutor que ratifica a hipótese adotada para explicar uma melhoria nas respostas cinéticas.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Lantânio. Samário. Carboximetil- β -ciclodextrina. Ultrassom. Dopagem. Espécies Reativas de Oxigênio.

ABSTRACT

The application of catalytic semiconductor materials in the degradation processes of recalcitrant contaminants in aqueous media has been evaluated as important and efficient methods to mineralize these compounds through heterogeneous photocatalytic mechanisms. During photocatalytic processes it is common to occur the recombine photogenerated electronic charges and to have semiconductor materials with electronic structures with high band gap energy. These characteristics can to reduce the efficiency of formation of oxygen specimens on the surface of semiconductor materials and decrease the efficiency of the photocatalytic degradation processes. There are some scientific studies aimed at increasing the formation of reactive specimens on semiconductor surfaces and improving the efficiency of photodegradation processes. In this sense, the doping processes of the semiconductor materials have been an efficient strategy to generate defects in the surfaces of the materials. These defects act as active sites that capture the electrons and prevent recombination events or increase the density of hydroxyl groups and increase the amount of water molecules bound on the surface of photocatalytic materials. All these mechanisms increases the efficiency of the photodegradation processes. Another interesting and recent strategy is the functionalization of the surfaces of semiconductor materials with β -cyclodextrin molecules. These molecules are very efficient in capturing organic compounds and can increase their density on the surface of the photocatalyst material and promote the increased efficiency of the photodegradation processes of these organic compounds. In this study, titanium dioxide semiconductor nanoparticles were doped with lanthanum and samarium specimens by the ultrasonic process. The doped nanoparticles were functionalized with carboxymethyl- β -cyclodextrin molecules with the main objective of improving photodegradation properties. The photodegradation properties were evaluated by the ability of the semiconductor materials to photodegrade the methylene blue molecules and the propranolol molecules. From the characterization and ROS kinetic results it is also possible to propose that the photocatalytic activity increase is inherent to the defects formation, oxygen vacancies presence and surface $-OH$ and H_2O enhance rather than band gap energy reduction. The characterizations make possible to propose a mechanism of lanthanides adsorption at the semiconductor nanoparticles surface, that ratifies the hypothesis adopted to explain the increase of photocatalytic response.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Lanthanum. Samarium. Carboxymethyl- β -cyclodextrin. Ultrasound. Doping. Reactive Oxygen Species.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo fotocatalítico de semicondutores.	42
Figura 2 – Potenciais redox das bandas de condução e valência e da formação dos radicais presentes em reações de decomposição.....	49
Figura 3 – Unidade de glicopirranose e sua distribuição na estrutura da ciclodextrina.....	60
Figura 4 – Estruturas moleculares e dimensões da ciclodextrina: a) α -ciclodextrina, b) β -ciclodextrina e c) γ -ciclodextrina.....	61
Figura 5 – Reação de síntese da carboximetil- β -ciclodextrina.....	66
Figura 6 – Estrutura química do cloridrato de propranolol. Centro quiral demarcado em vermelho.	70
Figura 7 – Fluxograma das metodologias empregadas.	89
Figura 8 – Fluxograma para síntese do composto $\text{TiO}_2\text{-TR}^{3+}\text{-CMCD}$..	90
Figura 9 – Sistema utilizado para a síntese do composto $\text{TiO}_2\text{-La 0,05\%}\text{-CMCD}$	94
Figura 10 – Reator utilizado nas reações fotocatalíticas: (A) fonte de radiação UV; (B) meio reacional; (C) camisa; (D) barra magnética; (E) dispersor de ar e (F) coletor de amostra.	101
Figura 11 – Imagens obtidas por SEM-FEG, com ampliação de 250000 para: (a) $\text{TiO}_2\text{-La 0,03\%}$; (b) $\text{TiO}_2\text{-La 0,05\%}$; (c) $\text{TiO}_2\text{-La 0,10\%}$; (d) $\text{TiO}_2\text{-La 0,15\%}$ e (e) $\text{TiO}_2\text{-La 0,30\%}$. $[\text{D1}] \approx 40 \text{ nm}$	106
Figura 12 – Imagens obtidas por SEM-FEG, com ampliação de 250000 para: (a) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,03\%}$; (b) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,05\%}$; (c) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,10\%}$; (d) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,15\%}$ e (e) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,30\%}$. $[\text{D1}] \approx 40 \text{ nm}$	107
Figura 13 – Distribuição de tamanhos de partículas para: (a) TiO_2 ; (b) $\text{TiO}_2\text{-La 0,05\%}$; (c) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,10\%}$. e (d) $\text{TiO}_2\text{-La 0,05\%}\text{-CMCD}$. 109	
Figura 14 – Imagens obtidas com MET para: (a-b) TiO_2 ; (c-d) $\text{TiO}_2\text{-La 0,05\%}$; (e-f) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,10\%}$ e (g-h) $\text{TiO}_2\text{-La 0,05\%}\text{-CMCD}$	112
Figura 15 – Difratogramas de raios X obtidos para: (a) $\text{TiO}_2\text{-La 0,05\%}$ e (b) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,10\%}$. Comparação com os difratogramas obtidos para o dióxido de titânio, óxido de lantânio e óxido de samário. (A: anatase e R: rutilo).....	114
Figura 16 – Espectro EDS para: (a) $\text{TiO}_2\text{-La 0,30\%}$ e (b) $\text{TiO}_2\text{-Sm 0,30\%}$	120

Figura 17 – Espectros de FT-IR com transmitância normalizada obtidos para as nanopartículas de TiO ₂ puro e para as nanopartículas dopadas com lantânio ou samário para: (a) intervalo de números de onda entre 4000 a 1000 cm ⁻¹ e (b) intervalo entre 800 e 400 cm ⁻¹	123
Figura 18 – Ilustração representativa da adsorção de lantânio ou samário na superfície das nanopartículas de TiO ₂	125
Figura 19 – FT-IR normalizado das estruturas de β-CD e CMCD na região de número de onda entre 4000-900 cm ⁻¹	126
Figura 20 – FT-IR normalizado para as amostras de TiO ₂ puro, TiO ₂ -La 0,05% e TiO ₂ -La 0,05%-CMCD na região de número de onda entre 4000-900 cm ⁻¹	128
Figura 21 – FT-IR normalizado para as amostras de TiO ₂ puro, TiO ₂ -La 0,05% e TiO ₂ -La 0,05%-CMCD na região de número de onda entre 800-400 cm ⁻¹	130
Figura 22 – Esquema proposto para a inclusão da carboximetil-β-ciclodextrina na superfície do TiO ₂	131
Figura 23 - Espectro XPS das regiões O1s e Ti2p para as amostras de (a) TiO ₂ , (b) TiO ₂ -La 0,05%, (c) TiO ₂ -Sm 0,10% e (d) TiO ₂ -La 0,05%-CMCD (incluso La3d).	132
Figura 24 - Espectros de refletância difusa com UV-Vis obtidos para as nanopartículas de TiO ₂ dopadas com: (a) lantânio e (b) samário.	138
Figura 25 – Análises termogravimétrica e térmica diferencial para: (a) TiO ₂ puro; (b) TiO ₂ -La 0,05%; (c) TiO ₂ -Sm 0,10% e (d) TiO ₂ -La 0,05%-CMCD.	142
Figura 26 – Cinéticas de degradação fotocatalítica de azul de metileno por nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com diferentes razões molares dos agentes dopantes: (a) lantânio e (b) samário. ([AM] ₀ = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	146
Figura 27 – Comparação entre as eficiências dos fotocatalisadores para remoção do corante após 30 min de reação. ([AM] ₀ = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	149
Figura 28 - Cinéticas de degradação fotocatalítica do azul de metileno por nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com 0,05% de lantânio e funcionalizadas com CMCD. ([AM] ₀ = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	152

Figura 29 – Cinéticas de degradação fotocatalítica de cloridrato de propranolol por TiO ₂ puro, TiO ₂ -La 0,05% e TiO ₂ -La 0,05%-CMCD. ([CP] ₀ = 25 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	156
Figura 30 - Espectros de absorção UV-visível na faixa de 190 a 700 nm das cinéticas realizadas para: (a) fotólise; (b) TiO ₂ puro; (c) TiO ₂ -La 0,05% e (d) TiO ₂ -La 0,05%-CMCD.	159
Figura 31 – Eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno na presença de TiO ₂ -La 0,05% e TiO ₂ -La 0,05%-CMCD sob efeito de sequestrantes ([His] = [i-prOH] = 20 mM; [AM] ₀ = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1,0 g·l ⁻¹).	163
Figura 32 – Efeito da presença dos sequestrantes isopropanol e histidina na redução da capacidade de degradação do azul de metileno sob radiação ultravioleta em relação ao sistema sem sequestrantes ([His] = [i-prOH] = 20 mM; [AM] ₀ = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1,0 g·l ⁻¹).	164
Figura 33 - Efeito da concentração de lantânio: (a) na eficiência fotocatalítica e (b) na redução da capacidade de degradação do azul de metileno sob ação da radiação ultravioleta em relação ao sistema sem sequestrantes ([His] = [i-prOH] = 20 mM; [AM] ₀ = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1,0 g·l ⁻¹).	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Band gaps e comprimentos de onda absorvidos por alguns semicondutores.....	44
Tabela 2 – Faixa de pH_{PCZ} para alguns semicondutores.....	54
Tabela 3 – Abundância das principais terras raras na crosta terrestre...	57
Tabela 4 – Características gerais das ciclodextrinas.	63
Tabela 5 – Parâmetros determinados com as análises com Rietveld a partir dos difratogramas de DRX para as nanopartículas de TiO_2 , TiO_2 -La 0,05% e de TiO_2 -Sm 0,10%.	116
Tabela 6 – Parâmetros superficiais relativos ao TiO_2 puro, dopado com lantânio ou samário e funcionalizado com CMCD após dopagem com lantânio.....	119
Tabela 7 – Energias de ligação para as regiões O1s, Ti2p e La3d referentes às nanopartículas de TiO_2 puro, de TiO_2 -La 0,05%, de TiO_2 -Sm 0,10% e de TiO_2 -La 0,05%-CMCD.....	136
Tabela 8 – Quantificação atômica dos elementos O, Ti e La presentes nas nanopartículas de TiO_2 puro, de TiO_2 -La 0,05%, de TiO_2 -Sm 0,10% e de TiO_2 -La 0,05%-CMCD.....	137
Tabela 9 – Valores de energia de <i>band gap</i> determinados a partir dos espectros de refletância difusa e empregando o modelo de Kubelka-Munk para as nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com lantânio e com samário.	140
Tabela 10 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO_2 puras e dopadas com lantânio e samário na degradação de AM.	150
Tabela 11 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO_2 puro, TiO_2 -La 0,05% e TiO_2 -La 0,05%-CMCD na degradação de AM.....	154
Tabela 12 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO_2 puro, TiO_2 -La 0,05% e TiO_2 -La 0,05%-CMCD na degradação de cloridrato de propranolol.	158
Tabela 13 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO_2 dopadas com 0,05% de lantânio e funcionalizadas com CMCD na degradação de AM sob efeito de sequestrantes.	164

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CMCD	Carboximetil- β -ciclodextrina
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
DRX	Difração de Raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
His	L-Histidina
I-prOH	Álcool Isopropílico
La	Lantânio
Ln	Lantanídeos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
POA	Processo Oxidativo Avançado
Sm	Samário
SC	Semicondutor
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
TR	Terras Raras
UV-vis	Radiação Ultravioleta-Visível
XPS	<i>X ray Photoelectron Spectroscopy</i>
β -CD	β -ciclodextrina

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Velocidade da luz no vácuo
C	Constante de absorção
E_g	Energia de <i>band gap</i>
E	Energia de um fóton
h	Constante de Planck
$h\nu$	Energia de um fóton
k_{ap}	Constante cinética aparente
R_B	Fator de Bragg
α	Coefficiente de absorção óptica
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
χ^2	Qui-quadrado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	31
1.1	OBJETIVOS.....	35
1.1.1	Objetivo Geral	35
1.1.2	Objetivos Específicos.....	35
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	37
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	37
2.1.1	Fotocatálise Heterogênea	40
2.1.2	Fotocatalisadores.....	43
2.1.3	Parâmetros que afetam a fotocatalise.....	53
2.2	TERRAS RARAS	56
2.2.1	Lantânio	58
2.2.2	Samário	59
2.3	CICLODEXTRINA.....	60
2.4	CONTAMINANTES EMERGENTES	66
2.4.1	Cloridrato de propranolol	69
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	73
3.1	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO IMPREGNADO COM TERRAS RARAS	73
3.1.1	Efeito da temperatura de calcinação	77
3.1.2	Dopagem via ultrassom.....	78
3.1.3	TiO₂:La.....	79
3.1.4	TiO₂:Sm.....	81
3.2	APLICAÇÃO DA β-CICLODEXTRINA NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES VIA FOTOCATÁLISE	83
3.3	PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DO CLORIDRATO DE PROPRANOLOL	85

4	MATERIAL E MÉTODOS.....	89
4.1	PREPARAÇÃO DOS NITRATOS DE TERRAS RARAS .	90
4.2	SÍNTESE DO COMPOSTO TIO_2/TR	91
4.3	SÍNTESE DA CARBOXIMETIL- β -CICLODEXTRINA (CMCD).....	92
4.4	FUNCIONALIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{TIO}_2\text{-LA}_x$ COM CMCD.....	93
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	94
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	94
4.5.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X..	95
4.5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	95
4.5.4	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	96
4.5.5	Difração de Raios X (DRX).....	96
4.5.6	Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Visível...	97
4.5.7	Distribuição do Tamanho de Partículas.....	98
4.5.8	Análise Superficial	99
4.5.9	Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial	99
4.5.10	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X	100
4.6	CINÉTICA DE FOTOCATÁLISE	100
4.7	DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO.....	103
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
5.1	CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS.....	105
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	105
5.1.2	Distribuição do Tamanho de Partículas.....	108
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ...	111

5.1.4	Difração de Raios X (DRX)	113
5.1.5	Análise Superficial.....	117
5.1.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	120
5.1.7	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	122
5.1.8	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X.....	131
5.1.9	Espectroscopia de Refletância Difusa no Uv-Vis (DRS).....	137
5.1.10	Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial.....	141
5.2	CINÉTICA DE FOTOCATÁLISE.....	144
5.2.1	Atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO ₂ dopadas com Sm ou La.....	144
5.2.2	Atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO ₂ dopadas com lantânio e funcionalizadas com CMCD.....	151
5.2.3	Atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO ₂ dopadas com lantânio e funcionalizadas com CMCD na degradação do cloridrato de propranolol	154
5.3	ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO.....	162
6	CONCLUSÕES.....	169
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	171
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	173

1 INTRODUÇÃO

O consumo de fármacos, tais como antidepressivos, analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos e hormônios, tem aumentado de forma significativa nos últimos anos, sendo sua presença em sistemas hídricos detectada em concentrações cada vez maiores. A ocorrência destes compostos nestes ambientes deve-se em parte à complexidade das moléculas, ocasionando dificuldade de degradação de alguns medicamentos, os quais podem ser considerados contaminantes recalcitrantes e emergentes. Estes compostos, mesmo em concentrações muito baixas ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$), podem ser nocivos à biota aquática e aos seres humanos, ocasionando, por exemplo, resistência a antibióticos ou cessando efeitos de hormônios (EVANS et al., 2015; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016; PAIGA et al., 2016; ARCHER et al., 2017; DARWEESH; AHMED, 2017; IBÁÑEZ et al., 2017).

Esses contaminantes no meio ambiente, em grande parte, são encontrados nas águas superficiais devido à baixa eficiência dos processos de tratamento de efluentes líquidos convencionais, sendo que cerca de 64% dos contaminantes emergentes são removidos pelos processos de tratamento de efluentes com uma eficácia menor que 50% (MIRZAEI et al., 2017). Como a taxa de absorção dos fármacos em organismos vivos é estimada em menos de 10% do total das doses administradas, a maior parte é excretada na rede pública de esgoto, transformando-se em um grande problema ambiental (SILVA et al., 2015; KNOPP et al., 2016). A maior parte dos fármacos é de difícil degradação, o que agrava o problema.

Desta forma, é necessário o emprego de processos que possam, de forma eficiente e econômica, degradar tais contaminantes. Os processos de oxidação avançada, tal como o fotocatalítico heterogêneo, estão sendo amplamente pesquisados, pois a partir da utilização de uma fonte de radiação é possível oxidar e mineralizar até compostos recalcitrantes (XIAO; XIE; CAO, 2015). Estes sistemas não são seletivos, o que os torna eficientes perante os mais distintos contaminantes. Além disso, os compostos são eliminados e não somente transferidos de fase, minimizando-se os custos por não existir a necessidade de disposição de resíduos, tais como aqueles gerados pelo processo de adsorção ou processo Fenton. Além disso, existe a possibilidade de reutilização do fotocatalisador (BARBOSA et al., 2016; SERNA-GALVIS et al., 2016; WANG; WANG, 2016).

A fotocatalise empregada em meio aquoso baseia-se na formação de espécies reativas de oxigênio (ERO), predominando os

radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), que são gerados a partir da quebra de moléculas de água presentes no meio ou captura de elétrons pelo oxigênio. Estas espécies são agentes oxidantes muito efetivos e capazes de degradar compostos recalcitrantes devido seu elevado potencial de oxidação. A formação destes compostos ocorre na superfície de semicondutores, sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o mais empregado em estudos e processos por ser química e biologicamente inerte e ser estável diante dos processos de corrosão fotoquímica. Todavia, este semiconductor só estará apto a formar estas espécies após receber a quantidade de energia mínima, denominada por energia de *band gap* (E_g), capaz de mover elétrons da banda de valência para a banda de condução, sendo esta energia fornecida por fótons com frequências na região do ultravioleta (DEVI e KUMAR, 2012; LEONG et al., 2014; FOTIOU et al., 2016).

Apesar da capacidade dos processos fotocatalíticos em degradar diversos compostos pelo emprego de radicais hidroxila, sua utilização ainda não é amplamente difundida, com escassas aplicações industriais. Tal fato deve-se a algumas características inerentes aos catalisadores empregados, tal como a recombinação das cargas fotogeradas, pois isto reduz a formação de radicais e, conseqüentemente, a eficiência de degradação fotocatalítica. Desta forma, são relevantes as pesquisas que buscam alterar a estrutura destes fotocatalisadores para evitar a recombinação das cargas através da captura de elétrons formados. Além disso, outras restrições devem-se ao fato de que alguns destes semicondutores decompõem-se sob o efeito da luz, gerando compostos tóxicos, e outros apresentam baixa eficiência na formação de radicais hidroxila. Ainda, muitos dos estudos empregados para avaliação da eficiência destes compostos são realizados com as partículas dispersas em meio aquoso, o que oneraria os processos posteriores necessários para recuperação e reutilização destes catalisadores. Estas questões são tratadas como desafios importantes para a aplicação destes materiais e fenômenos de catálise em processos de degradação de poluentes ambientais.

Desta forma, algumas modificações superficiais destes semicondutores têm sido propostas para tornar viável o emprego da fotocatalise em larga escala, tais como a dopagem ou funcionalização com elementos que evitem a recombinação das cargas fotogeradas, otimizando a capacidade em formar radicais hidroxila, o que possibilitaria o tratamento de maiores vazões de efluente, reduzindo a relação custo/benefício para o emprego de luz ultravioleta.

Dentre os possíveis dopantes, os terras raras vêm sendo analisados por sua capacidade de aumentar a atividade fotocatalítica, possivelmente por reduzir a energia de *band gap* devido introdução de orbitais entre as bandas de condução e valência, gerando níveis de energia impuros nos elementos semicondutores. Estes estados são oriundos dos subníveis 4f, os quais são deficientes em elétrons. Outra hipótese para este incremento na capacidade de degradação de contaminantes é que a adsorção destes lantanídeos na superfície dos semicondutores gera um desequilíbrio de cargas superficiais, conduzindo à formação de defeitos superficiais e vacâncias de oxigênio e titânio. Estas duas proposições conduzem a estados que servem como capturadores de elétrons e evitam a recombinação das cargas fotogeradas, aumentando a probabilidade de formação de $\bullet\text{OH}$. Além disso, os lantanídeos adsorvidos na superfície podem estar atuando como sistemas de captura de moléculas de água e grupos $-\text{OH}$, aumentando a densidade destes na superfície do fotocatalisador e conduzindo a formação mais intensa de radicais hidroxila. Outra característica importante relacionada ao emprego destes compostos é que servem como base de Lewis, atraindo os contaminantes dispersos em meio aquoso para a superfície do fotocatalisador e facilitando a transferência de elétrons para a degradação direta do contaminante ou aumentando a probabilidade de encontro entre as moléculas a serem decompostas e os radicais formados.

Atualmente são empregados distintos métodos para dopagem, sendo o sol-gel o processo mais usual. No entanto, estes métodos empregam, em sua grande maioria, reagentes como o tetrabutóxido e o isopropóxido de titânio, os quais são agressivos ao meio ambiente, além de utilizarem condições severas de temperatura e pressão. Neste sentido, a metodologia empregando ultrassom surge como uma alternativa por não aplicar reagentes secundários nem condições extremas.

Todavia, a quantidade empregada destas terras raras limita-se a pequenas frações, correspondendo a razões molares entre 10^{-2} e $10^{-1}\%$ dos íons destes elementos em relação ao semicondutor aplicado, sendo que quantidades superiores reduzem drasticamente a eficiência fotocatalítica devido a formação de centros de recombinação dos elétrons fotogerados. Portanto, o emprego de um terceiro dopante (codopagem) torna-se interessante no sentido de ampliar ainda mais a capacidade de degradação pelo semicondutor.

Desta forma, torna-se pertinente a utilização de um elemento que possa abordar outra problemática relativa à fotocatalise aplicando-se semicondutores: a instabilidade e não seletividade dos radicais hidroxila

formados. Devido à formação destes compostos ocorrer na superfície do dióxido de titânio, através da reação e captura de um elétron da molécula de água pela vacância presente nesta superfície, a maior densidade de radicais encontra-se próxima ao semicondutor. Portanto, a maior incidência dos compostos a serem degradados na superfície do fotocatalisador aumentaria a probabilidade do ataque de ERO em relação a estes, ampliando a seletividade e a eficiência fotocatalítica deste processo oxidativo avançado.

Nesta perspectiva, destaca-se o emprego da β -ciclodextrina em sua forma derivada, a carboximetil- β -ciclodextrina (CMCD), pois a mesma tem sido empregada como dopante de semicondutores em processos de degradação de moléculas orgânicas em meio aquoso. Os fotocatalisadores, quando funcionalizados com esta molécula e sob radiação ultravioleta, têm apresentado resultados promissores, o que possivelmente deve-se a capacidade desta em capturar tais contaminantes em sua cavidade hidrofóbica, aumentando sua densidade na superfície do catalisador. Além disso, mecanismos têm sido propostos indicando que esta molécula também possui a capacidade de capturar elétrons, diminuindo a recombinação das cargas fotogeradas.

Esta tese baseia-se na premissa de que a dopagem da superfície do semicondutor dióxido de titânio pelos elementos lantânio e samário será capaz de aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 devido ao fato das terras raras aumentarem a densidade de pares e^-/h^+ e a presença de radicais hidroxila. Além disso, propõem-se que estes lantanídeos tenham a capacidade de evitar a recombinação das cargas fotogeradas e sirvam como bases de Lewis, atraindo os compostos a serem degradados para a superfície do fotocatalisador. Outra hipótese é que a funcionalização deste fotocatalisador, dopado com terras raras, pela molécula CMCD, otimizará o processo de degradação fotocatalítica de compostos recalcitrantes, pois a mesma terá a função de capturar estes contaminantes, aumentando a densidade dos mesmos no local onde ocorre a formação dos radicais hidroxila, bem como evitará a recombinação. Para avaliar tais proposições, foi analisada a decomposição do azul de metileno e a formação das espécies reativas de oxigênio, sendo que após validação da tese, os estudos foram direcionados para degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol, um fármaco utilizado como anti-hipertensivo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da dopagem de nanopartículas de dióxido de titânio com lantânio ou samário, via ultrassom, e da funcionalização com carboximetil- β -ciclodextrina sobre a atividade fotocatalítica.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos destacam-se:

- ✓ verificar se a razão molar dos dopantes lantânio ou samário em relação ao TiO_2 favorece a degradação do corante azul de metileno;
- ✓ analisar se o método de ultrassom possibilita a dopagem dos lantanídeos na superfície do dióxido de titânio;
- ✓ avaliar se a dopagem com lantânio seguida da funcionalização com carboximetil- β -ciclodextrina tem correlação positiva com a capacidade de decomposição do azul de metileno e do cloridrato de propranolol em solução aquosa.
- ✓ propor um esquema representativo da adsorção dos lantanídeos e da CMCD na superfície das nanopartículas de dióxido de titânio;
- ✓ avaliar a presença das principais espécies reativas de oxigênio formadas após os processos de dopagem e funcionalização;
- ✓ determinar quais são as espécies reativas de oxigênio majoritárias que estão envolvidas no processo de degradação do corante;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção são abordados conceitos fundamentais sobre a fotocatalise heterogênea e seus mecanismos de formação de radicais hidroxila, bem como algumas das estratégias adotadas até o momento para alterações da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio. São apresentadas também as propriedades físicas e químicas do lantânio, do samário, da β -ciclodextrina e da CMCD. Busca-se também explicar sobre os principais contaminantes emergentes no intuito de apresentar um candidato em potencial para degradação através de processos oxidativos avançados.

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A presença de compostos de difícil degradação pelos processos convencionais pode afetar a vida de milhões de pessoas devido a contaminação dos recursos hídricos. A incidência de moléculas recalcitrantes introduzidas nos recursos hídricos é um problema de toxicidade considerado grave e, por isso, merece o desenvolvimento e pesquisas de sistemas de tratamento de afluentes e efluentes específicos, com maior eficiência de processo, maior segurança e menores custos (MALATO et al., 2009; RIBEIRO et al., 2015a; KAUR; UMAR; KANSAL, 2016).

Os métodos físico-químicos e biológicos atualmente empregados são capazes de degradar alguns destes compostos, porém têm elevado custo de aplicação, o que torna inviável a sua implementação em localidades com recursos financeiros limitados. Além disso, estes métodos geram resíduos complexos para o seu tratamento ou armazenamento, como lodo e compostos tóxicos ou recalcitrantes (TEH; MOHAMED, 2011; ZANGENEH et al., 2015).

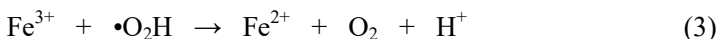
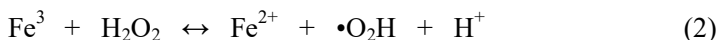
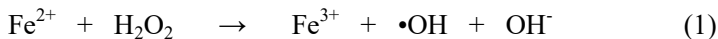
No intuito de solucionar os problemas supracitados, alguns processos, tais como adsorção, osmose reversa e ultrafiltração são empregados atualmente em sistemas terciários de tratamento dos efluentes. Porém, estes processos não são eficientes na remoção dos contaminantes, ocasionando somente mudança de fase e custos adicionais para disposição destes materiais. Neste contexto, os processos de oxidação avançada (POA's) estão sendo amplamente pesquisados, pois, a partir da utilização de uma fonte de radiação e de materiais específicos é possível oxidar e mineralizar até mesmo compostos

recalcitrantes (MEHRJOUEI, MÜLLER, MÖLLER, 2015; ZANGENEH et al., 2015).

Os processos oxidativos avançados são caracterizados, em grande parte, pela produção de radicais $\bullet\text{OH}$, os quais são espécies oxidantes com elevado potencial redox ($E^0 = 2,80 \text{ V}$), sendo inferiores somente ao fluoreto. Devido a esta característica, estes radicais possuem a capacidade de degradar uma variedade de compostos orgânicos, transformando-os em moléculas menores ou reduzindo-os completamente em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), ou seja, mineralizando-os (CHENG et al., 2016a; WANG et al., 2016a).

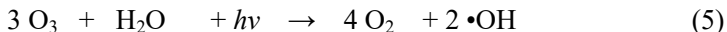
Os radicais formados são altamente instáveis e devem ser gerados diretamente no processo onde serão utilizados, não sendo possível armazená-los. Desta forma, foram desenvolvidas diversas tecnologias que garantem a formação destes compostos *in situ* pelo emprego de radiação ultravioleta (UV), ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxigênio (O_2), catalisadores sólidos ou líquidos, ultrassom, micro-ondas, corrente elétrica ou a combinação destes, sendo estas classificadas em homogêneas ou heterogêneas, dependendo dos compostos utilizados. Entre os processos de oxidação avançada homogêneos cita-se como exemplo o método Fenton e suas variações, tais como o foto-Fenton e o eletro-Fenton, a fotólise e a ozonização. No caso dos processos heterogêneos, destacam-se o emprego de semicondutores irradiados por uma fonte luminosa, sendo esta tecnologia denominada fotocatalise heterogênea, bem como podem-se citar os processos foto-Fenton e ozonização, os quais, neste caso, combinados a catalisadores heterogêneos, podendo também aplicar radiação ultravioleta (FENG et al., 2013; JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013; TISA; RAMAN; DAUD, 2014; RIBEIRO et al., 2015a).

O processo Fenton caracteriza-se pela formação de radicais hidroxila devido a reação do íon ferroso (Fe^{2+}), oriundo de sais de ferro, com H_2O_2 em meio ácido ($\text{pH} \approx 3,0$). Neste processo é formada a espécie de interesse e o íon férrico (Fe^{3+}), que reagirá com o peróxido de hidrogênio para formar o íon ferroso, conforme previsto pelas Equações (1) a (3). No entanto, apesar das reações apresentadas serem gerais, o processo é mais complexo e envolve diversas outras reações que podem ser segregadas em iniciação, propagação e terminação (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015; MUNOZ et al., 2015; WAN; WANG, 2017).



Algumas das vantagens deste processo são o baixo custo e o reduzido risco ambiental apresentados pelos reagentes, além da simples operação e da elevada performance. Todavia, este método possui limitações consideráveis, tais como um pequeno intervalo de valores para o pH de operação (2,5 ~ 3,5) e a geração de elevado volume de lodo devido à precipitação do ferro, o qual representa o acréscimo de 10 a 15% nos custos de operação devido a necessidade de tratamento deste material, bem como na dificuldade de recuperação dos íons ferrosos. Devido a estas desvantagens, surgiram algumas alternativas para a melhoria deste processo, tais como a aplicação de radiação UV (foto-Fenton), ultrassom (sono-Fenton), corrente elétrica (eletro-Fenton), catalisadores sólidos (foto-Fenton heterogêneo) e de combinações destes processos. Todos estes variantes têm como objetivo a otimização do processo através da redução do volume de lodo, da recuperação do catalisador e do aumento do intervalo dos valores de pH de operação (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BOKARE; CHOI, 2014; MUNOZ et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015a).

A ozonização, por sua vez, é um processo que aplica o ozônio, um oxidante com potencial redox igual a 2,07 V, para reagir e degradar os compostos orgânicos através de duas rotas distintas que dependem do pH do meio reacional. Em condições ácidas, o ozônio reage diretamente com grupos funcionais de alta densidade eletrônica, tal como as duplas ligações, sistemas aromáticos e aminas através de reações nucleofílicas ou eletrofílicas lentas, sendo altamente seletivo. Porém, em meio alcalino, o ozônio pode combinar-se com o peróxido de hidrogênio e formar radicais hidroxila, sendo o mecanismo de reação dependente do composto coadjuvante presente no sistema reacional, conforme Equações (4) e (5), nas quais há a presença de H_2O_2 e UV, respectivamente (TISA; RAMAN; DAUD, 2014; SUN et al., 2015; BESSEGATO et al., 2016; HUANG et al., 2016; MARCE et al., 2016; VERA et al., 2017).



No entanto, este processo é limitado pelos custos elevados com o consumo de energia para geração do ozônio, que acarreta num aumento de 40 - 50% nos custos operacionais em relação a um processo convencional (OLOIBIRI et al., 2015; KAUR; UMAR; KANSAL, 2016).

A fotólise envolve a quebra de moléculas pela absorção da radiação visível ou da radiação ultravioleta presentes no espectro solar. Este mecanismo de degradação, quando numa rota indireta, pode ser considerado um processo oxidativo avançado devido moléculas denominadas por fotossensibilizadores absorverem radiação visível ou ultravioleta e gerarem espécies reativas, tais como o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), $\bullet\text{OH}$ ou os radicais peroxil ($\bullet\text{OOR}$), que degradarão as moléculas contaminantes (KASSINOS; VASQUEZ; KÜMMERER, 2011; REDDY; KIM, 2015).

Para a otimização do processo de fotólise é possível incorporar ao sistema outros reagentes, como o H_2O_2 e/ou o O_3 , que pela ação da radiação produzirão radicais hidroxila, aumentando a presença destes no meio reacional e facilitando o processo de oxidação (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; REDDY; KIM, 2015).

2.1.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo de oxidação avançada que envolve a presença de semicondutores capazes de degradar compostos orgânicos devido a geração de grupos químicos altamente reativos quando induzidos por radiação solar ou ultravioleta, por exemplo (DEVI; KAVITHA, 2013).

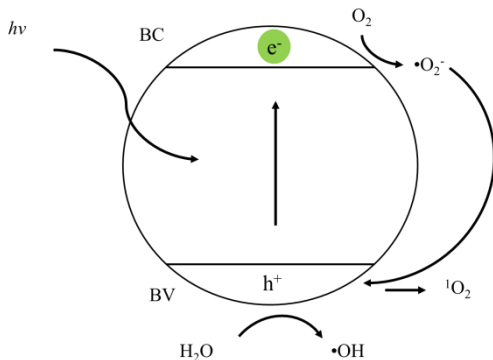
A capacidade dos semicondutores em absorver energia e degradar moléculas deve-se à organização dos orbitais atômicos ao formar um novo composto. Quando no estado sólido, os orbitais destes compostos compõem bandas de energia definidas por banda de valência (BV) e por banda de condução (BC), de menor energia e de maior energia, respectivamente. No intuito de tornar o sistema termodinamicamente estável, os elétrons irão ocupar as bandas de valência, ficando a banda de condução desocupada, minimizando, assim, a energia do sistema. No caso dos semicondutores será formada uma

região sem estados energéticos disponíveis, denominada de *band gap*, a qual corresponderá a energia necessária que deverá ser fornecida ao sistema para que um elétron migre da banda de valência para a banda de condução. Tal energia limita-se a aproximadamente 3,0 eV no caso destes materiais (CORONADO et al., 2013; GAYA, 2014).

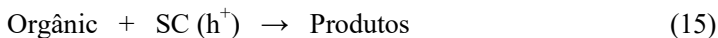
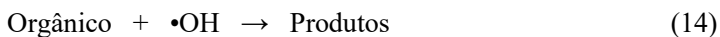
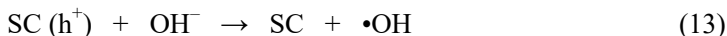
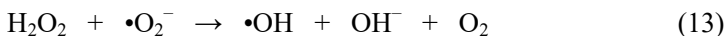
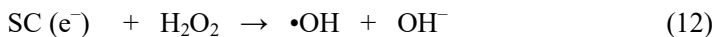
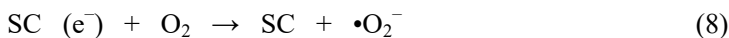
Desta forma, para que os semicondutores se tornem catalisadores é necessário que migrem do estado estável para um estado excitado, que apresenta elétrons na banda de condução, o que ocorrerá somente após o fornecimento de uma quantidade de energia igual ou superior ao *band gap*. Caso tal situação ocorra, um elétron (e^-) será transportado à banda de condução, ocasionando a presença de uma vacância (h^+) na banda de valência do sólido, tal como apresentado na Figura 1, sendo as cargas negativas (redutores) capturadas, por exemplo, por moléculas de oxigênio para formar o radical superóxido ($\bullet O_2^-$). Esta espécie reativa de oxigênio possui um potencial de oxidação igual a -0,33 eV e pode reagir com moléculas de H_2O para produzir radicais hidroxila. As vacâncias, por sua vez, são oxidantes com potencial de converter moléculas de água e grupos $-OH$ em $\bullet OH$, que são aplicados na degradação dos compostos de interesse. Além destas espécies reativas, destaca-se o oxigênio singlete (1O_2), o qual pode ser formado a partir da interação entre uma vacância e o radical superóxido, através de um processo termodinamicamente favorável ($E^0 = 0,34$ V). Este composto possui um período de existência curto em relação às outras espécies devido a sua elevada capacidade de oxidação. No entanto, além da transformação dos compostos orgânicos pelos radicais formados, estes podem ser oxidados ou reduzidos via adsorção na superfície do catalisador, atuando diretamente com os elétrons ou vacâncias (MARSCHALL; WANG, 2014; ZHAO et al., 2014a; SPASIANO et al., 2015; WANG et al., 2015b; PELAEZ et al., 2016; KOLTSAKIDOU et al., 2017).

As reações envolvidas na fotocatalise podem ser observadas nas Equações (6) a (17).

Figura 1 – Mecanismo fotocatalítico de semicondutores.



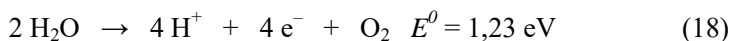
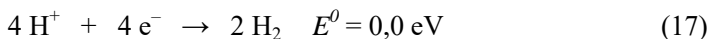
Fonte: o autor (2016).



SC – semicondutor

No entanto, para que ocorra a clivagem da molécula de água, gerando os radicais de interesse, é necessário que os potenciais redox das bandas de condução e valência estejam adequados aos potenciais das reações de oxidação e redução da água, descritas nas Equações (17) a (19). Portanto, os elétrons presentes na BC somente serão retirados por um acceptor se o potencial de redução for menor que zero, uma vez que o

nível de energia para redução de H^+ a hidrogênio é nulo em $pH = 0,0$ de acordo com o eletrodo normal de hidrogênio (NHE – *normal hydrogen electrode*). No caso da banda de valência, o nível energético deverá ser superior ao potencial de oxidação da água, o qual é igual a $1,23$ eV nas mesmas condições citadas anteriormente. Desta forma, para que um semiconductor seja empregado como um catalisador, é necessário que seu *band gap* seja maior que $1,23$ eV para que ocorram as reações redox (MACHADO, 2012; MARSCHALL; WANG, 2014; PAWAR; LEE, 2015).



Teoricamente, qualquer semiconductor que atenda a esta condição energética pode ser um possível catalisador. No entanto, além de atender as necessidades energéticas, um catalisador ideal deverá também possuir fotoestabilidade e estabilidade química, capacidade de adsorver reagentes de forma eficiente, apresentar baixo custo, baixa toxicidade e disponibilidade.

2.1.2 Fotocatalisadores

Os semicondutores inorgânicos, devido a sua capacidade de atuarem como sensibilizadores em processos redox induzidos pela luz visível ou ultravioleta, em função de sua estrutura eletrônica, têm sido reconhecidos como os mais importantes fotocatalisadores para diversas aplicações. Estes compostos sólidos ocorrem na forma de óxidos, considerados como exemplos mais usuais o TiO_2 , o ZnO , o WO_3 , o SnO_2 e o $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, e na forma de sulfetos, tais como o CdS e o ZnS , sendo que cada semiconductor é caracterizado por diferentes energias de *band gap*, proporcionando a absorção de luz em diferentes comprimentos de onda, conforme apresentado na Tabela 1 (AUGUGLIARO et al., 2012; FELTRIN et al., 2013; GAYA, 2014).

Tabela 1 – Band gaps e comprimentos de onda absorvidos por alguns semicondutores.

	ZnS	SnO ₂	TiO ₂	ZnO	WO ₃	CdS	α -Fe ₂ O ₃
<i>Band gap</i> (eV)	3,8	3,8	3,2	3,2	2,8	2,4	2,2
λ (nm)	326	326	387	387	442	516	538

Fonte: adaptado de Coronado et al. (2013); Gaya (2014); Pawar e Lee (2015).

A relação entre o comprimento de onda e a energia de *band gap*, demonstrada acima, segue a Equação de Planck, de acordo com a Equação (20) (PODE; DIOUF, 2011).

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (20)$$

E – energia de um fóton [eV]

ν – frequência [s^{-1}]

c – velocidade da luz no vácuo $\approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

h – constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

λ – comprimento de onda [nm]

No entanto, os fotocatalisadores possuem algumas restrições como, por exemplo, a recombinação do elétron e da vacância, a qual ocorre em femtossegundos após a formação dos mesmos caso não sejam utilizados nas reações redox, sendo que, ao recombinar-se, a energia é liberada na forma de calor e/ou luz. Desta forma, há necessidade de suprir ao sistema espécies que capturem estes elétrons, tal como o oxigênio, reduzindo o efeito supracitado e aumentando a eficiência fotocatalítica do semicondutor. Além disso, outro fator que pode melhorar o desempenho destes catalisadores é a capacidade dos mesmos adsorverem e degradarem o composto em sua superfície, servindo como capturadores de elétrons. Todavia, para que ocorra a ativação dos semicondutores, carreando elétrons para a banda de valência, há necessidade da presença de luz em determinados comprimentos de onda, os quais, para a maioria dos óxidos e sulfetos, encontra-se na faixa da radiação ultravioleta, o que gera um empecilho ao processo de fotocatalise, pois somente 4 a 5% da energia solar corresponde ao espectro UV (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; SPASIANO et al., 2015).

No intuito de solucionar, total ou parcialmente estes empecilhos, vários semicondutores têm sido pesquisados, sendo alguns destes descritos a seguir.

O óxido de zinco (ZnO) é um composto encontrado na forma de pó branco, insolúvel em água, presente nas formas estruturais hexagonais de wurtzita, rocksalt e zinco-blenda, com aplicações nas indústrias de cimento, plástico, borracha, vidro, cerâmica, tintas, fertilizantes e cosméticos. Além disso, possui excelentes propriedades piezoelétricas e fotoeletrônicas, estabilidade térmica e biocompatibilidade, não causando danos ao meio ambiente, o que lhe confere características promissoras para aplicação em sensores, células solares, diodos emissores de luz, etc. Na área de fotocatalise, devido a sua estabilidade química, fotosensibilidade, alta mobilidade de elétrons, elevada absorção de luz, alta energia de ligação (60 meV) e um *band gap* amplo ($E^0 = 3,2$ eV), bem como sua alta disponibilidade, este semiconductor é um potencial candidato à aplicação em degradação de compostos (PAWAR; LEE, 2015; SUDHA; SIVAKUMAR, 2015; LEE et al., 2016; SAMADI et al., 2016).

Contudo, este composto possui uma baixa eficiência fotocatalítica devido sua rápida recombinação fotoeletrônica, além de custos elevados para aplicação industrial devido a absorção de comprimentos de onda no espectro ultravioleta e a ocorrência de fotocorrosão (XIE et al, 2015; LEE et al., 2016; MOUSSA et al., 2016).

Outro semiconductor com propriedades fotocatalíticas é o trióxido de tungstênio (WO₃), o qual é um sólido amorfo de cor amarela com diversas formas estruturais, tais como triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal, cúbico e combinações desta, sendo a fase monoclinica preferida para aplicações em catálise principiada por fontes luminosas. Devido a este material ser atóxico, de baixo custo, com estabilidade em vários eletrólitos e possuir fotosensibilidade, o mesmo pode ser aplicado em janelas foto-eletrocromicas, na conversão de energia solar, em células de dissociação de moléculas de água, em baterias, em sensores de gases e tecidos à prova de chamas. Este semiconductor também possui propriedades importantes que o tornam apto aos processos fotocatalíticos, tais como, limitada energia de *band gap* (2,8 eV), o que permite que sejam absorvidos comprimentos de onda na faixa da luz visível (correspondente a 30% da radiação solar), resistência à fotocorrosão, reduzido potencial redox da banda de valência e significativa mobilidade de elétrons, que prolongam a existência destes na banda de condução, aumentando a geração de espécies reativas de oxigênio, e razoável estabilidade química em pH

inferior a 8,0 (ZHAO et al., 2014a; FUJII et al., 2015; KUMAR; RAO, 2015; QAMAR et al., 2015; THIND et al., 2015).

No entanto, devido sua banda de condução possuir um potencial de redução mais positivo que o nível de energia para redução do oxigênio a $\bullet\text{O}_2^-$, a geração deste radical não é espontânea, ocasionando um acúmulo de elétrons na superfície do catalisador, conduzindo a uma recombinação destas cargas negativas com suas vacâncias e reduzindo sua atividade fotocatalítica (MARSCHALL; WANG, 2014; FUJII et al., 2015; ZHAO et al.; 2015a).

Dentre os sulfetos de semicondutores utilizados em fotocatalise destaca-se o sulfeto de cádmio (CdS), um sólido de cor amarela que também possui aplicações em sensores de gás, detectores de luz infravermelha e *laser*, dispositivos de optoeletrônica e materiais ópticos não-lineares, devido as suas propriedades ópticas. Além disso, sua baixa energia de *band gap* ($E^0 = 2,4$ eV) e um potencial de redução na banda de condução mais negativo que o potencial de redução do oxigênio a radical superóxido permitem a absorção de energia luminosa em comprimento de onda que abrange a luz visível, agregando a este material propriedades fotocatalíticas (GHUGAL; UMARE; SASIKALA, 2015; ZHENG; ZHANG; WANG et al., 2015b; QUTUB et al., 2016).

Todavia, este semicondutor possui uma recombinação entre e^-/h^+ muito rápida e baixa adsorção dos compostos orgânicos em sua superfície, o que reduz sua eficiência na degradação dos compostos. Ademais, ao absorver radiação, este composto sofre fotocorrosão, produzindo Cd^{2+} , o qual é altamente tóxico à biota aquática, inviabilizando a aplicação em tratamento de efluentes (CHEN et al., 2013; FELTRIN et al., 2013; LIU et al., 2015a; WANG et al., 2015b).

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), outro semicondutor de interesse em catalise sob fonte luminosa, é a fase termodinamicamente mais estável do óxido de ferro sob condições ambiente, possuindo uma estrutura cristalina hexagonal e coloração metálica devido à refletividade relativamente uniforme, sendo que, além de ser o principal mineral utilizado para extração de ferro, é aplicado em sensores de gás e baterias de lítio (CHENG et al., 2014; MISHRA; CHUN, 2015; XIE et al., 2015).

O emprego da hematita em fotocatalise deve-se à sua reduzida energia de *band gap* ($E^0 = 2,2$ eV), que permite a absorção de luz visível, bem como um nível energético na banda de valência maior que o potencial de oxidação da água, baixo custo, estabilidade química, reduzido impacto ambiental e estabilidade à corrosão. Contudo, este

óxido de ferro possui algumas limitações, tais como a rápida recombinação dos elétrons com suas vacâncias, baixa condutividade, degradação em pH menor que 3,0 e, talvez o principal empecilho, um nível energético da banda de condução maior que o potencial de redução do oxigênio, o que implica na incapacidade dos elétrons formarem o radical superóxido, sendo necessária uma fonte externa de energia para a decomposição da água ou a dopagem com outros elementos que alterem a energia desta banda (FELTRIN et al., 2013; BOUDJEMAA et al., 2015; MISHRA; CHUN, 2015; PAWAR; LEE, 2015; LIU et al., 2015b).

Neste sentido, devido aos empecilhos apresentados pelos semicondutores supracitados, o TiO_2 apresenta-se como um material promissor no emprego para fotocatalise, pois este supera muitas desvantagens apresentadas pelos demais fotocatalisadores empregados.

2.1.2.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um sólido semicondutor cristalino, de coloração branca quando puro, oriundo dos minérios rutilo e ilmenita, sendo isolado deste último pelo mineralogista William Gregor em 1791. Este elemento é o nono mais abundante da crosta terrestre, representando cerca de 0,63% do peso desta e podendo ser encontrado, principalmente, em jazidas na Austrália, China, África do Sul, Canadá e Rússia. O Brasil também configura entre as jazidas mais proeminentes do mundo, sendo o maior produtor da América Latina com 1,1% da produção mundial em 2013, obtida, principalmente, de depósitos de ilmenita presentes nos estados da Paraíba, do Rio de Janeiro e de Goiás (ÂNGELO et al., 2013; CORONADO et al., 2013; BRASIL, 2014).

As principais estruturas cristalinas em que o dióxido de titânio se apresenta são anatase e rutilo, além da brookita, a qual é difícil de ser sintetizada em laboratório, sendo as duas formas anteriores as mais proeminentes em pesquisas. Todas as matrizes cristalinas são compostas por octaedros de TiO_6 , porém, com conexões distintas entre estas estruturas, uma vez que a anatase possui 4 conexões entre as arestas, a brookita três conexões e o rutilo somente duas, conferindo a este último a maior estabilidade termodinâmica dentre os demais polimorfos, conforme estabelecido pela terceira regra de Pauling (MARSCHALL; WANG, 2014; VERBRUGGEN, 2015; PATIL et al., 2016).

Após as primeiras publicações científicas sobre a capacidade fotocatalítica deste semicondutor como, por exemplo, o fotobranqueamento de corantes em 1938, a oxidação de solventes

orgânicos, com subsequente formação de peróxido de hidrogênio em 1956, e, principalmente, a fotólise eletroquímica da água em 1972, o interesse científico e industrial tem aumentando exponencialmente com relação à aplicação deste material como catalisador para produção de hidrogênio, purificação de ar e água, fabricação de superfícies superhidrofílicas, esterilização, fotossíntese de compostos e tratamento de efluentes (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005; LAN; LU; REN, 2013; LEE; PARK, 2013; WEN et al., 2015).

A aplicação do dióxido de titânio como fotocatalisador é de grande interesse devido ao fato deste composto ser atóxico, econômico, quimicamente inerte, fotoestável à corrosão, além de possuir elevada estabilidade térmica e atividade fotocatalítica e poder de oxidação intensos. No entanto, nem todas as estruturas cristalinas possuem a mesma eficiência na absorção de luz para catálise, sendo que o rutilo, apesar de ser o polimorfo termodinamicamente mais estável, possui atividade fotocatalítica inferior à anatase, possivelmente devido à alta temperatura necessária para sua preparação, o que ocasiona aumento no tamanho das partículas, elevada taxa de recombinação elétron/vacância, gerando um número reduzido de grupos hidroxila na superfície, e menor mobilidade de elétrons em relação à anatase (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; LAN; LU; REN, 2013; GAYA, 2014; ZANGENEH, et al., 2015).

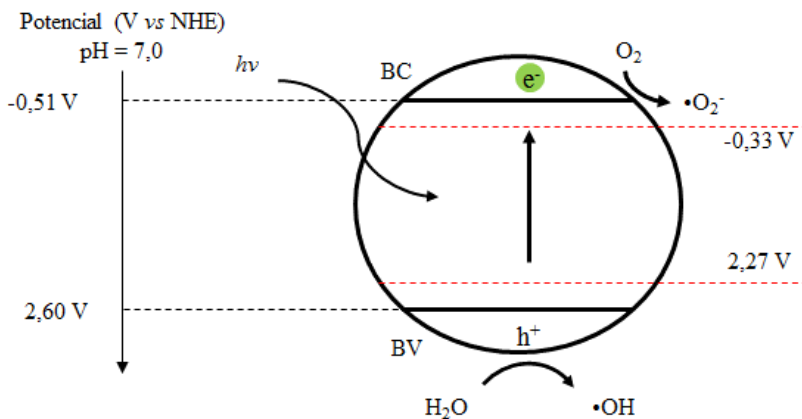
No entanto, a fase rutilo apresenta um *band gap* igual a 3,0 eV, possuindo a capacidade de absorver radiação no espectro de luz visível, enquanto a anatase possui um *band gap* de aproximadamente 3,2 eV. Desta forma, a mistura destas duas estruturas cristalinas muitas vezes tem apresentado melhores resultados fotocatalíticos do que quando estas são aplicadas de forma pura, o que possivelmente deve-se à absorção de luz visível pelo rutilo, servindo este como um fotosensibilizador para a fase anatase. Um exemplo desta mistura de fases é o dióxido de titânio comercial P25[®] da Degussa Evonik, o qual possui uma composição de 80% anatase e 20% rutilo, apresentando elevada atividade fotocatalítica (KRISHNA et al., 2014; MONTEIRO et al., 2015; VERBRUGGEN, 2015)

Com relação à estrutura eletrônica, este catalisador pode ser considerado um semicondutor com *band gap* indireto para a fase anatase, ou seja, as bandas de valência e condução desta estrutura não possuem o mesmo momento de máximo e mínimo, respectivamente. Isto conduz a uma recombinação do par elétron/vacância que somente ocorre se assistida por um fônon, resultando num tempo de vida maior deste elétron gerado. Além disso, o TiO₂ é um semicondutor do tipo n, o que confere a este a capacidade de possuir uma presença maior de

elétrons em relação às vacâncias formadas pelo oxigênio, pois estas são compensadas pela presença de Ti^{3+} , aproximando o nível de Fermi da banda de condução (ÂNGELO et al., 2013; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014; ZHANG et al., 2014a).

A energia de *band gap* para a estrutura com maior atividade fotocatalítica é aproximadamente 3,2 eV, conforme comentado, sendo que a banda de valência, formada principalmente pelo orbital 2p do oxigênio, possui um nível de energia de aproximadamente 2,60 V, a qual é mais positiva que o potencial de oxidação da água em radicais hidroxila ($E^0 = 2,27$ V). No caso da banda de condução, a qual é constituída majoritariamente por orbitais 3d do titânio, o nível de energia é igual a -0,51 V, apresentando valor negativamente maior que o potencial de redução do oxigênio à radical superóxido ($E^0 = -0,33$ V). Tais condições, apresentadas na Figura 2, possibilitam ao dióxido de titânio degradar compostos orgânicos através da ativação via luz ultravioleta, tornando-o um catalisador proeminente (HENDERSON, 2011; CORONADO et al., 2013; PARK et al., 2013; VERBRUGGEN, 2015; WEN et al., 2015).

Figura 2 – Potenciais redox das bandas de condução e valência e da formação dos radicais presentes em reações de decomposição.



Fonte: o autor (2016).

No entanto, apesar de todas estas características favoráveis, o dióxido de titânio possui algumas limitações, o que afeta sua aplicação em larga escala em processos industriais, tais como a recombinação das cargas fotogeradas devido a defeitos, impurezas ou outras imperfeições

na superfície do cristal, reduzindo a eficiência fotocatalítica. Além disso, a energia de *band gap* necessária para a formação do par elétron/vacância, a qual para a anatase é igual a 3,2 eV, restringe este catalisador à utilização de uma fonte luminosa que possua comprimentos de onda na região ultravioleta. Portanto, somente 5% da luz solar pode ser utilizada em fotocatalise aplicando este semiconductor, encarecendo o processo. Desta forma, torna-se fundamental a modificação superficial através da deposição de metais, dopagem com não-metais, sensibilização com corantes ou acoplamento de outros metais junto ao TiO₂ para superar estes empecilhos (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013; ZHAO et al., 2014b; ETACHERI et al., 2015; WANG et al., 2015b).

2.1.2.2 Processos de modificação superficial

O processo de sensibilização consiste na ancoragem de complexos organometálicos, tais como complexos de rutênio, ósmio e platina ou corantes (eosina Y, eritrosina B, tionina e safranina) na superfície de um semiconductor com o objetivo de que estes sensibilizadores absorvam luz visível e transfiram elétrons para a banda de condução do fotocatalisador, formando os radicais superóxido que degradarão moléculas, sem necessidade do emprego de radiação ultravioleta. Porém, isto somente ocorrerá se estas moléculas possuírem um potencial redox inferior àquele da banda de condução. No entanto, estes fotossensibilizadores possuem algumas desvantagens, pois eles são degradados durante o processo fotocatalítico, necessitando de um agente de sacrifício ou sistema redox, bem como podem se desorver da superfície do catalisador devido às fracas ligações que possuem com esta, ocasionando uma redução na eficiência do processo degradativo (DONG et al., 2015; ETACHERI, et al., 2015; RAMÍREZ; RAMÍREZ, 2015; ZANGENEH et al., 2015).

A heterojunção ou formação de compósitos refere-se a uma forma de sensibilização de catalisadores pelo acoplamento de dois semicondutores, tal como TiO₂ e CdS, no intuito de que o semiconductor com menor *band gap* (sensibilizador) absorva luz visível e transfira elétrons para a banda de condução do outro semiconductor, o qual possui o menor potencial redox na BC. Além disso, na direção oposta aos elétrons, as vacâncias são transferidas para o sensibilizador, criando uma separação espacial de cargas, denominada de esquema Z. Isto garante que as cargas geradas pela energia $h\nu$ absorvida não se recombinem,

garantindo um maior efeito catalítico (SUIB, 2013; MA et al., 2014; WANG et al., 2015b).

A incorporação de quantidades ínfimas e controladas de impurezas, no intuito de alterar as propriedades eletrônicas pelo aumento de orbitais, é denominada de dopagem. Este procedimento utilizando não-metais, tal como N, F, B, C, S, P e I, é, principalmente, empregado no intuito de ampliar o comprimento de onda absorvido pelo dióxido de titânio, alcançando o espectro de luz visível. Algumas teorias descrevem que isto é possível devido a um estreitamento no *band gap* deste semicondutor, ocasionado pela inserção de impurezas, as quais introduzem novos estados de energia acima da banda de valência. Estes estados originam-se da combinação dos subníveis eletrônicos 2p dos não-metais com o subnível 2p do oxigênio presente na banda de valência. No entanto, o flúor não ocasiona esta redução, sendo que a hipótese mais provável neste caso está relacionada à incorporação deste elemento nas vacâncias geradas pelo oxigênio na estrutura cristalina do semicondutor, ocorrendo a liberação de um elétron deste heteroátomo e subsequente formação de íons Ti^{3+} , os quais atuam como doadores de elétrons para formação de radicais. Além disso, a incorporação de átomos de flúor causa defeitos extrínsecos e aumento da cristalinidade da fase anatase (DOZZI; SELLI, 2013; CHEN et al., 2015; DONG et al., 2015; RAMÍREZ; RAMÍREZ, 2015).

A dopagem com metais possui como principais características a redução do *band gap* no intuito de otimizar a capacidade de um semicondutor em absorver comprimentos de onda com menor energia, reduzir a recombinação do par vacância/elétron e modificar a capacidade adsorptiva da superfície deste fotocatalisador. A redução do *band gap* ocorre, possivelmente, devido à formação de níveis de energia entre os limites das bandas de condução e valência, como no caso da dopagem com metais de transição, os quais incorporam subníveis 3d na matriz do TiO_2 induzindo a formação de níveis eletrônicos ocupados próximos à banda de condução. Porém, a absorção de luz visível no caso da dopagem com metais nobres, como ouro e prata, pode estar associada ao efeito de ressonância de Plasmon de superfície, o qual é descrito como uma oscilação conjunta dos elétrons na superfície destes metais, ocasionando uma separação de cargas (CORONADO et al., 2013; PARK et al., 2013; FORNARI, 2014).

Outra vantagem da incorporação de metais deve-se à redução na recombinação das cargas fotogeradas, o que ocorre pela formação da barreira de Schottky na interface semicondutor/metalo, a qual captura os elétrons formados pela migração destes até as partículas de metal,

passando estas a serem sítios ativos para a redução do oxigênio. Esta barreira é formada pela conexão eletrônica entre o metal e o dióxido de titânio, permitindo a mobilidade dos elétrons formados na banda de valência do semicondutor para o metal até que ocorra o equilíbrio entre os níveis de Fermi de ambos (DONG et al., 2015; FERREIRA NETO, 2015).

As terras raras (TR), quando aplicadas na dopagem de dióxido de titânio, têm apresentado as duas características acima de forma isolada e/ou combinada, o que é explicado, principalmente, pela presença de subníveis 4f incompletos, defeitos superficiais e vacâncias de oxigênio. Os primeiros reduzem o *band gap* do TiO_2 devido a inserção de orbitais entre as bandas de condução e valência, gerando níveis de energia impuros. Tal redução proporciona a transferência de elétrons da BV somente até o novo orbital criado e/ou deste para a BC, sendo necessária uma energia menor. Além disso, estas subcamadas f apresentam a capacidade de formar complexos com várias bases de Lewis, aumentando a concentração destas espécies na superfície do catalisador e ampliando a atividade fotocatalítica. Ademais, tais orbitais possuem a habilidade de capturar os elétrons fotogerados devido a seus subníveis incompletos, evitando a recombinação das cargas formadas (KUMARESAN et al., 2011; CAO et al., 2013; CORONADO et al., 2013; LIU et al., 2013; SUDHAGAR et al., 2015).

Outra vantagem das terras raras é a capacidade de alguns íons destes elementos (TR^{3+}) em gerar defeitos superficiais e vacâncias de titânio e oxigênio. Este fato possivelmente ocorre porque, ao dopar o dióxido de titânio com íons de lantanídeos que possuem raio atômico superior ao do Ti^{4+} (0,68 Å), tais como La^{3+} (1,15 Å) e Sm^{3+} (1,24 Å), estes não são capazes de substituir o mesmo na matriz do semicondutor, adsorvendo-se na superfície e formando ligações Ti-O-Ln^{3+} . Tal fato conduz a um desequilíbrio nas cargas superficiais da matriz de TiO_2 pois, como o átomo de titânio possui valor de eletronegatividade de Pauling (1,54) superior àquelas apresentadas pelos átomos de lantânio (1,10) e samário (1,17), ocorre uma transferência de elétron destes lantanídeos para o titânio, convertendo o íon Ti^{4+} em Ti^{3+} . A presença desta carga negativa em excesso perturba a eletronegatividade, sendo necessária a remoção de um íon de O^{2-} para cada dois íons Ti^{3+} gerados, o que ocasiona a formação de vacâncias de oxigênio e titânio, produzindo um defeito de Schottky. Além disso, a presença de lantanídeos, dispersos como impurezas intersticiais na matriz de TiO_2 , gera defeitos superficiais. A existência destas vacâncias e defeitos ocasiona a captura de elétrons originados na superfície do

fotocatalisador e diminui a recombinação de cargas fotogeradas. No entanto, um excesso de agente dopante pode conduzir a uma densidade elevada de defeitos e vacâncias, as quais, pela proximidade entre si, tornam-se centros de recombinação (CAI et al., 2013; LAN et al., 2013; NEŠIĆ et al., 2013; CALLISTER; RETHWISCH, 2015; MEKSI et al., 2016; TAO et al., 2016; ZHOU et al., 2016).

Dentre outras vantagens da aplicação de terras raras como dopantes, foi verificada a capacidade destas em aumentar a área superficial do catalisador, restringindo o crescimento da estrutura cristalina, e aumentar a estabilidade térmica, interferindo na conversão da fase anatase para rutilo durante a calcinação dos semicondutores dopados (CAO et al., 2013; MABA, 2015; YAOGUANG et al., 2015).

2.1.3 Parâmetros que afetam a fotocatalise

2.1.3.1 Concentração do catalisador

A concentração de catalisador presente no meio reacional é proporcional ao aumento da atividade catalítica, pois quanto maior a concentração do semiconductor, maior será a superfície disponível por unidade de volume, implicando em maior número de sítios ativos capazes de realizar a formação de radicais livres ou de reagir diretamente com os contaminantes. No entanto, com o aumento da concentração esta proporcionalidade atinge um máximo e a relação entre a atividade fotocatalítica e a concentração torna-se constante com posterior decaimento, que se deve ao incremento da turbidez, impedindo a dispersão da luz no meio e, conseqüentemente, a ativação do catalisador. Todavia, a concentração ideal depende também da forma geométrica do reator, pois quanto maior a relação raio/altura do equipamento, menor será a concentração que deverá ser aplicada no sistema. Além disso, o excesso de catalisador no sistema ocasiona uma interação elevada entre as partículas, causando aglomeração e redução da área superficial (AHMED et al., 2011; TANVEER; GUYER, 2013; MALATO et al., 2016).

2.1.3.2 pH

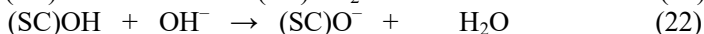
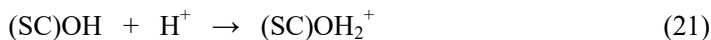
O pH da solução influencia significativamente no processo de fotocatalise, pois este parâmetro determinará a carga superficial do catalisador e a capacidade deste em adsorver os componentes a serem

degradados, as quais são dependentes do ponto de carga zero (PCZ) do semiconductor aplicado. Quando um material, em determinado pH, apresenta cargas positivas e negativas em equilíbrio na sua superfície diz-se que este apresenta PCZ, sendo que o pH necessário para que se atinja esta condição é denominado como pH_{PCZ} , com alguns exemplos definidos na Tabela 2. Desta forma, quando em soluções ácidas ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$) este sólido apresentará uma superfície positivamente carregada, conforme Equação (21), possuindo afinidade com compostos aniônicos, e em meios alcalinos ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) uma superfície negativa, segundo Equação (22), atraindo para si moléculas catiônicas (RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011; SPASIANO et al., 2015).

Tabela 2 – Faixa de pH_{PCZ} para alguns semicondutores.

Semicondutor	pH_{PCZ}
TiO_2 (P25 [®])	6,3
TiO_2	4,2 – 6,2
ZnO	8,0 – 9,2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,5 – 9,5

Fonte: Spasiano et al. (2015)



SC – semiconductor

Além disso, o potencial hidrogeniônico também afeta a agregação das partículas, como, por exemplo, no caso do TiO_2 , o qual em soluções neutras possui a característica de aglomerar-se por não existir rejeição entre as partículas, uma vez que as cargas presentes na superfície se equilibram, ocasionando uma redução na área superficial. Outra característica afetada pelo pH é a formação de espécies reativas oxidantes, pois em soluções ácidas há uma predominância de vacâncias, enquanto em meios alcalinos prevalece a presença de radicais hidroxila (LEE et al., 2016; MALATO et al., 2016).

2.1.3.3 Concentração de oxigênio dissolvido

O oxigênio é de suma importância nos processos catalíticos ativados por radiação ultravioleta ou visível, pois este captura os elétrons formados, reduzindo a recombinação das cargas fotogeradas e produzindo o radical superóxido, o qual formará radicais $\bullet\text{OH}$ após uma sequência de reações. Ademais, a molécula de oxigênio auxilia na

estabilização de radicais intermediários, na prevenção de reações de redução e na mineralização dos contaminantes, sendo que este elemento químico não afeta a adsorção de compostos na superfície do catalisador, pois as reações de redução ocorrem em locais distintos às de oxidação. Pode-se assumir que o O_2 se dissolve no meio aquoso segundo a lei de Henry, ocorrendo, desta forma, uma redução na solubilidade com o aumento da temperatura, não existindo, porém, diferença significativa na aplicação desta molécula pura ou dispersa no ar, desde que se atinja a saturação (MALATO et al., 2009; CHONG et al., 2010; FOTIOU et al., 2015).

2.1.3.4 Intensidade luminosa

Os semicondutores aplicados em fotocatalise possuem uma energia de *band gap* que precisa ser suprida para que ocorra a formação do par elétron/vacância, o que ocorre usualmente através da aplicação de uma fonte luminosa, conforme descrito anteriormente. Desta forma, quanto maior for a intensidade desta fonte, mantendo-se a geometria do reator constante, maior será a quantidade de fótons gerados em um determinado comprimento de onda, os quais são responsáveis pela ativação do catalisador, aumentando a taxa de degradação dos compostos de interesse. Este acréscimo na taxa em baixas intensidades luminosas ($< 20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) segue uma cinética de primeira ordem, com predominância de reações envolvendo a formação de cargas fotogeradas, sendo a recombinação destas desprezível. No entanto, em elevada incidência de radiação ultravioleta ou visível ($>20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) a taxa de degradação obedece uma cinética de meia ordem, pois a recombinação supera a formação do par elétron/vacância (AHMAD et al., 2015; ZANGENEH et al., 2015; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

2.1.3.5 Temperatura

A faixa de temperatura para operação em um processo de fotocatalise encontra-se entre 293 a 353 K, pois em temperaturas inferiores a esta a dessorção dos produtos torna-se a etapa limitante em relação à adsorção na superfície e a degradação dos contaminantes sobre a mesma. No entanto, observa-se que o aumento de temperatura aumenta a taxa de degradação, seguindo a equação de van't Hoff-Arrhenius. Porém, também se aumenta a taxa de recombinação das cargas fotogeradas e reduz-se a quantidade de oxigênio dissolvido, conforme a lei de Henry. Além disso, a adsorção de compostos na

superfície do catalisador é desfavorecida, sendo que em temperaturas acima de 353 K estes efeitos reduzem drasticamente a eficiência do semiconductor em degradar moléculas (CHONG et al., 2010; AHMAD et al., 2015; LEE et al., 2016).

2.2 TERRAS RARAS

As terras raras (TR) são um grupo de elementos com propriedades físico-químicas muito semelhantes, sendo constituídas pelos lantanídeos (lantânio a lutécio), ítrio e escândio, totalizando 17 elementos da tabela periódica. Estas podem ser separadas em terras raras leves, compreendendo os elementos de baixa massa atômica (lantânio a európio), e terras raras pesadas, que abrangem do gadolínio ao lutécio, além do ítrio (JHA et al., 2016).

A denominação deste grupo de elementos é oriunda da descoberta de óxidos impuros presentes em minerais considerados escassos na época, sendo que Johann Gadolin isolou o primeiro elemento em 1794, denominando-o de ytterbia, que atualmente é conhecido como ítrio. No entanto, apesar desta nomenclatura, estes compostos são relativamente abundantes na crosta terrestre, conforme descrito na Tabela 3, destacando-se o Cério, que possui aproximadamente 60 ppm. As principais fontes de terras raras são os minerais monazita, bastnaesita e xenotímio, sendo a China a maior detentora das reservas mundiais, seguida pelo Brasil e Estados Unidos. Todavia, apesar de possuir a segunda maior reserva, totalizando 16%, o Brasil detém somente a sexta posição como produtor, extraindo somente 600 ton em 2013, o que representa 0,5% da produção mundial (LIMA, 2013; COTTON, 2006; BRASIL, 2014; KUMARI et al., 2015).

Tabela 3 – Abundância das principais terras raras na crosta terrestre

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Concentração estimada (ppm)	30	60	6,7	27	10 ⁻⁸	5,3	1,3	4,0	0,7	3,8	0,8	2,1	0,3	2,0	0,4

Fonte: Kumari et al. (2015).

Estes elementos possuem interesse comercial devido as suas propriedades magnéticas, ópticas e/ou redox únicas, com aplicações importantes no campo da catálise, de supercondutores de alta temperatura, de carros híbridos, de ímãs permanentes, de ressonância magnética nuclear, de baterias recarregáveis, de fabricação de vidros e materiais cerâmicos, de reagentes de deslocamento (*shift reagents*), etc. (TURRA, 2010; ATWOOD, 2012; LIMA, 2013). Tais propriedades devem-se à configuração eletrônica destes elementos químicos, os quais possuem a distribuição dos elétrons com os subníveis completos até 5p, tal como para o xenônio, porém com o subnível f incompleto e protegido pelas camadas 6s e/ou 5d, à exceção do escândio e ítrio. Desta forma, a representação da configuração eletrônica é descrita como $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ para os lantanídeos (Ln), os quais usualmente apresentam um estado de oxidação igual a 3+ (Ln^{3+}) (COTTON, 2006; QUIRINO, 2007; ATWOOD, 2012).

A presença destes subníveis 4f parcialmente preenchidos é responsável pelas propriedades ópticas das terras raras, pois os diversos arranjos dessas camadas geram distintos níveis de energia, ocasionando a absorção em vários espectros de radiação luminosa, os quais podem variar de ultravioleta a visível. Além disso, a capacidade de absorção de luz por alguns destes elementos deve-se às transições f-f existentes devido a permuta dos elétrons entre os diferentes níveis energéticos 4f formados, sendo que estas transições podem ocorrer por dipolo elétrico ou magnético (HUANG, 2010; LI; ZHANG; ZHAO, 2013).

Outra vantagem desta configuração deve-se à blindagem do subnível f pelas subcamadas 5d e 5p, pois estas estão localizadas em orbitais mais externas que o nível energético 4f, participando das ligações e protegendo este subnível da interação com ligantes, o que garante que as propriedades ópticas das terras raras sofram apenas sutis alterações, independente do ambiente em que se encontram (MALTA, 2008; ATWOOD, 2012; SHIMIZU; UEDA, 2015).

2.2.1 Lantânio

O lantânio (La), cuja etimologia remonta a palavra grega *lanthánein* (escondido), foi descoberto em 1839 pelo químico sueco Carl Gustaf Mosander ao decompor parcialmente o nitrato de cério. Este é o primeiro elemento da série dos lantanídeos, possuindo um número atômico igual a 57, massa molar de $138,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$, com o subnível 4f vazio, o que o caracteriza

por não apresentar transições f-f, atribuindo-lhe fraca absorção de luz visível. Ademais, é um dos mais reativos dentre a série em que se encontra, interagindo quimicamente com halogênios, carbono, fósforo e nitrogênio, o que lhe confere aplicações em vários campos (COTTON, 2006; BRAMBILLA et al., 2008).

Esta terra rara é a segunda mais abundante de seu grupo, correspondendo ao 28º elemento mais profuso da crosta terrestre, sendo extraído de reservas de monasita e bastnaesita, principalmente. A elevada basicidade deste elemento, em relação aos demais da série de lantanídeos, confere uma capacidade elevada de hidrólise em água, bem como estabilidade aos sais oriundos do lantânio, podendo ser separado através de métodos como extração e precipitação, para aplicações em catalisadores, aditivos em vidros, elementos de ignição, cerâmicas, craqueamento catalítico, eletrodos de solda e baterias (KUMARI et al., 2015; PANDA et al., 2015; ABHILASH; MESHRAM; PANDEY, 2016).

2.2.2 Samário

O samário (Sm) foi identificado pelo químico francês Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran em 1879 através de um processo de fracionamento, sendo seu nome originário do minério em que foi descoberto, samarskita. Esta é a quinta terra rara e o 39º mineral mais abundante da crosta terrestre, sendo encontrado, principalmente, em reservas de areia monazítica, com pequenos traços no minério samarskita (KREBS, 2006; ZHANG et al., 2014b).

Este lantanídeo apresenta o sexto maior número atômico de sua série (62), sendo classificado como uma TR leve, possuindo uma massa molar de $150,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e seus elétrons distribuídos nos subníveis conforme a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6 6s^2$. Desta forma, apresenta o subnível 4f incompleto, o que lhe permite a transição 4f-4f e lhe atribui uma absorção de comprimentos de onda de aproximadamente 500 nm, que corresponde ao espectro de luz visível. O estado de oxidação comum do samário é igual a 3+, porém este consegue facilmente alcançar um estado igual a 2+, apresentando, neste caso, propriedades fortemente redutoras (HUANG, 2010).

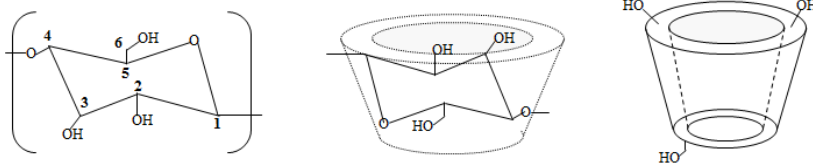
As principais aplicações do samário encontram-se na fabricação de ímãs permanentes, de fertilizantes, de catalisadores (principalmente em processos de desidrogenação), de reagentes químicos, de analgésicos, de lasers, de sensores de pressão, bem como em reatores

nucleares para absorção de nêutrons e em sistemas datadores de minerais (isótopos de Sm) (ZHANG et al., 2014b; BHOSALE et al., 2016).

2.3 CICLODEXTRINA

As ciclodextrinas (CD), descobertas em 1891 pelo cientista francês A. Villiers, são oligossacarídeos formados por unidades de glicopiranoose, as quais são unidas por ligações α -1,4-glicosídicas (C-O-C) (Figura 3). As ciclodextrinas naturais mais usuais são a α , β e γ , possuindo, respectivamente, 6, 7 e 8 unidades de glicopiranoose (Figura 4) (DOUHAL, 2006; JIN, 2013).

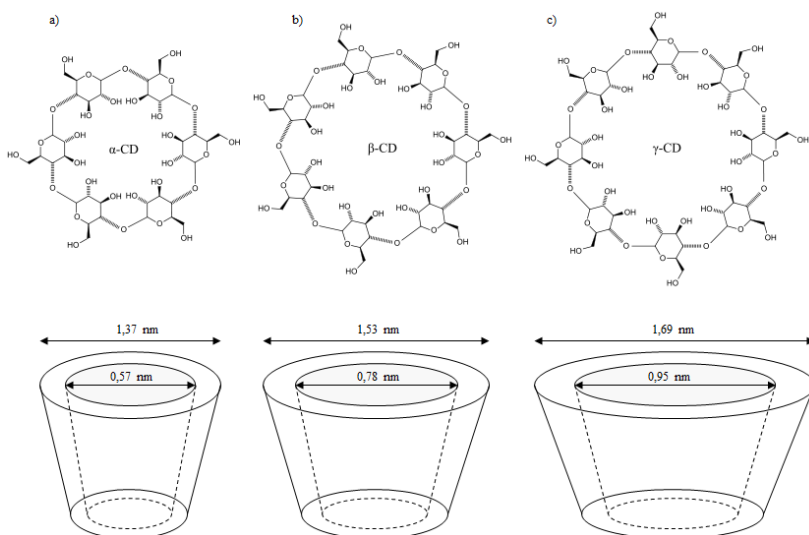
Figura 3 – Unidade de glicopiranoose e sua distribuição na estrutura da ciclodextrina.



Fonte: adaptado de Hu et al. (2013).

Estas moléculas apresentam uma estrutura cônica truncada devido à conformação estrutural de “cadeira” adotada pelas glicopiranooses, sendo que as hidroxilas primárias (posição 6 da Figura 3) apresentam-se na região mais estreita desta estrutura, as hidroxilas secundárias (posições 2 e 3 da Figura 3) na abertura com maior diâmetro e os grupos apolares (ligação glicosídica C-O-C e posições 3 e 5 da Figura 3) no interior da estrutura formada, o que ocasiona a presença de uma região externa hidrofílica e uma cavidade hidrofóbica nestas moléculas (JIN, 2013; PERIASAMY et al., 2014; MURA, 2015; ROJAS et al., 2015).

Figura 4 – Estruturas moleculares e dimensões da ciclodextrina: a) α -ciclodextrina, b) β -ciclodextrina e c) γ -ciclodextrina.



Fonte: adaptado de Jin (2013).

Apesar destas moléculas apresentarem uma estrutura rígida, a presença de uma hidroxila primária com rotação livre causa uma pequena liberdade rotacional nas ligações glicosídicas. Isto ocasiona uma interação das hidroxilas secundárias através de seus hidrogênios, o que explica um maior diâmetro da molécula na região em que estas hidroxilas secundárias estão presentes (MESSNER et al., 2010; JIN, 2013; ZORNIO, 2013).

As três principais ciclodextrinas apresentam algumas características distintas, majoritariamente associadas ao número e conformação das unidades de glicopirranose, tal como apresentado na . A β -ciclodextrina (β -CD) destaca-se por apresentar a estrutura mais rígida dentre todas, com uma menor solubilidade em água e maior facilidade de preparação, o que lhe confere menor custo devido à disponibilidade (JIN, 2013; SILVA, 2014).

No entanto, as ciclodextrinas naturais ainda podem ser facilmente modificadas através de reações com os grupos OH presentes nas extremidades das cavidades. Tal procedimento é capaz de conferir novas propriedades às moléculas, tal como aumento da solubilidade em meio aquoso, possibilidade de ligações secundárias (interação com superfícies), alteração na hidrofobicidade da cavidade e formação de

estruturas aniônicas, catiônicas ou neutras. Esta última característica é de grande valia, pois torna estas ciclodextrinas derivadas capazes de capturarem compostos orgânicos de forma seletiva, porém dependentes do pH do meio. Além disso, o alongamento de suas cadeias, em relação às moléculas não modificadas, permite a inclusão de compostos maiores na região hidrofóbica. As ciclodextrinas derivadas aniônicas podem ser obtidas pela carboximetilação ou sulfatação destes oligossacarídeos, obtendo-se, por exemplo, a carboximetil- β -ciclodextrina e a sulfabutileter- β -ciclodextrina, respectivamente. As formas catiônicas são mais escassas e de menor emprego, podendo ser obtidas pela inserção dos cátions imidazólio, piridínio e amônio. No caso das ciclodextrinas neutras, ocorre a formação de moléculas alquiladas, tais como a metil- β -ciclodextrina e a hidroxipropil- β -ciclodextrina (TANG; TANG; SUN, 2013; MAVRIDIS; YANNAKOPOULOU, 2015; ZHOU; TANG; TANG, 2015).

Tabela 4 – Características gerais das ciclodextrinas.

	α -Ciclodextrina	β -Ciclodextrina	γ -Ciclodextrina
Número de unidades de glicopirranose	6	7	8
Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	972,9	1135,0	1297,2
Solubilidade em água a 298 K ($\text{g}\cdot 100\text{ ml}^{-1}$)	14,5	1,85	23,2
Diâmetro interno da cavidade (nm)	0,57	0,78	0,95
Exemplos de moléculas capturadas pela cavidade	pequenas moléculas; compostos com cadeias alifáticas laterais	aromáticos; heterocíclicos	macromolécula cíclica; esteroides

Fonte: Šnyrychová (2010); Jin (2013); Silva (2014).

Devido à elevada densidade eletrônica na cavidade destes oligossacarídeos, gerada pelos pares de elétrons livres das ligações glicosídicas, esta região apresenta-se como uma base de Lewis. Esta característica, atrelada à característica hidrofóbica, torna esta molécula e seus derivados capazes de capturar uma grande variedade de compostos orgânicos e íons inorgânicos em suas cavidades, sendo esta qualidade utilizada na indústria farmacêutica para microencapsulação de fármacos e cosméticos e separação de enantiômeros, além de estabilidade e solubilidade de alguns medicamentos. Na indústria alimentícia é empregada em embalagens ativas e na estabilidade de alguns alimentos. Na agricultura é usada para estabilidade e degradabilidade de pesticidas e na área de proteção ambiental com o intuito de remoção de contaminantes (GAMA, 2010; HU et al., 2013; JIN, 2013; YAN et al., 2016).

Nesta última área, a remoção de contaminantes em afluentes e efluentes líquidos tem sido auxiliada pela adsorção em ciclodextrina devido ao fato de que muitos contaminantes presentes em meio aquoso possuem afinidade pela região hidrofóbica, substituindo as moléculas de água presentes no meio pelas moléculas menos polares através de forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio, uma vez que este processo é termodinamicamente favorável. Além disso, esta molécula apresenta outras características importantes que a classificam como um promissor composto químico no tratamento de sistemas aquosos, tais como atoxicidade e biodegradabilidade (WANG et al., 2006a; BADRUDDOZA et al., 2010; WANG et al., 2013; ALONSO; BARREIRO; DÍAZ, 2015).

Todavia, o tratamento aplicando este oligossacarídeo disperso em solução torna-se oneroso, pois este, em pequenas concentrações, solubiliza-se em água e não é passível de recuperação, sendo interessante suportá-lo em um material insolúvel neste meio. Desta forma, a fixação da ciclodextrina na superfície de materiais, como o dióxido de titânio, traz benefícios para ambos os compostos, pois, além de evitar a solubilização da molécula, aumenta a eficiência de degradação catalítica do TiO_2 , uma vez que a CD estabiliza as partículas do semicondutor contra a agregação, aumenta a atração das moléculas orgânicas para a superfície do catalisador, reduz a recombinação das cargas fotogeradas, serve como doadora de elétrons e possui a capacidade de capturar as vacâncias (TACHIKAWA et al., 2006; ZHANG; WU; DENG, 2011; ALI; SANDHYA, 2014; KAKROUDI; KAZEMI; KABOUDIN, 2014).

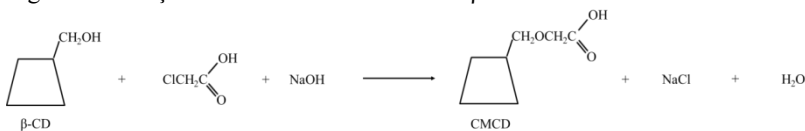
No entanto, a baixa solubilidade em água das principais ciclodextrinas, bem como a baixa interação dos grupos hidroxila com a

superfície do dióxido de titânio, as impede de reagir diretamente com a superfície do semiconductor, sendo necessária a formação de ciclodextrinas derivadas, tal como a carboximetil- β -ciclodextrina (CMCD), a qual é formada pela reação de carboximetilação da β -CD com o ácido monocloroacético e o hidróxido de sódio, conforme Figura 5. Esta modificação na estrutura deste oligossacarídeo permite um aumento da solubilidade, altera as propriedades de complexação e permite a ligação das CDs na superfície de outros materiais. Tal ligação ocorre devido a CMCD apresentar grupos funcionais de ácido carboxílico, que possivelmente realizam uma reação de esterificação com os grupos hidroxila presentes na superfície do dióxido de titânio, ocasionando tal ancoragem (ZHU; GU, 2010; CHALASANI; VASUDEVAN, 2013; HU et al., 2013; MATEEN; HOARE, 2014; MURA, 2015).

Além das características citadas, a formação deste oligossacarídeo derivado apresentará caráter aniônico devido a presença de espécies COO^- , as quais afetarão também o pK_a da molécula, ocorrendo uma redução para valores aproximadamente iguais a 4,0. Desta forma, a CMCD apresentará carga negativa em soluções com $\text{pH} > \text{pK}_a$, ocorrendo a neutralização da mesma quando em condições de $\text{pH} \leq \text{pK}_a$, extinguindo-se a interação eletrostática deste composto (SKOLD et al., 2009; NÉMETH et al., 2012; KONO; TESHIROGI, 2015; LIU et al., 2015c; LIU et al., 2017).

Após análise das características das terras raras e da β -ciclodextrina, pode-se verificar que as mesmas possuem um potencial significativo para aplicações em fotocatalise, sendo que a associação das mesmas sobre um fotocatalisador, tal como o dióxido de titânio, poderá culminar num incremento da capacidade de degradação de contaminantes pelo semiconductor. Neste sentido, torna-se fundamental a avaliação dos estudos realizados até o momento sobre a ancoragem destes elementos na superfície de semicondutores e as rotas propostas com o objetivo de realizar a dopagem e a funcionalização destes elementos e verificar se as características somadas destes agregam efeitos positivos sobre a fotocatalise.

Figura 5 – Reação de síntese da carboximetil-β-ciclodextrina.



Fonte: o autor (2017).

2.4 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os processos de tratamento de efluentes convencionais, bem como algumas novas tecnologias, visam a remoção de contaminantes presentes nos corpos d'água no intuito de atender as legislações vigentes em determinada região. No entanto, uma classe de contaminantes, ainda não regulamentada em relação aos parâmetros de disposição e/ou presença no meio ambiente pelos órgãos competentes, pode ter efeitos potencialmente nocivos à biota aquática e aos seres humanos. Estes compostos são denominados contaminantes emergentes, sendo sua nomenclatura oriunda da presença destes em águas superficiais ser detectada usualmente em baixas concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Tais incidências, em quantidades ínfimas, somente puderam ser identificadas nos últimos 20 anos devido ao surgimento de equipamentos de análise com tecnologia capaz de quantificar a presença destes (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; NAIDU et al., 2016; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Os contaminantes emergentes podem ser sintéticos ou naturais, sendo seus mais proeminentes constituintes os fármacos, produtos de cuidado pessoal, hormônios, retardadores de chama, substâncias perfluoroalquiladas e pesticidas (MATAMOROS; RODRÍGUEZ; ALBAIGÉS, 2016; YUAN; DYKE; HUCK, 2017).

Os produtos de cuidado pessoal incluem uma diversidade de substâncias de uso diário, compreendendo sabonetes, filtros solares, antimicrobianos, fragrâncias, cosméticos, repelentes e conservantes, destacando-se moléculas orgânicas que se restringem à aplicação tópica, em sua grande maioria. Desta forma, compostos como parabens, triclosan e benzofenonas são encontrados em meios aquáticos sem mudanças significativas em suas estruturas. Devido a sua ampla gama de produtos e a sua utilização em larga escala, estes compostos representam a segunda maior classe de contaminantes emergentes presentes em efluentes urbanos. Tal situação é preocupante, uma vez que pesquisas demonstraram os efeitos nocivos agudos, mesmo em baixas concentrações, a microrganismos (HOPKINS; BLANEY, 2016;

MONTES-GRAJALES; FENNIX-AGUDELO; MIRANDA-CASTRO, 2017; PENG et al., 2017a).

Dentre os hormônios encontrados nos corpos hídricos, os principais são a androstenediona, a testosterona, a progesterona e o 17- β -estradiol (E1), os quais são denominados hormônios sexuais. Estas substâncias são consideradas disruptores endócrinos, pois pesquisas têm demonstrado que estes compostos afetam o funcionamento do sistema responsável pela regulação hormonal de seres vivos (STUART et al., 2012; NAIDU et al., 2016).

Os retardadores de chamas são empregados em materiais poliméricos, madeiras, papéis e tecidos no intuito de evitar ou minimizar a propagação da queima através de processos físicos ou químicos. Os principais constituintes desta classe de contaminantes são os compostos organoclorados, organobromados e organofosforados, tais como o éter difenílico polibromado, o bifenilpoliclorado e o trietilfosfato. No entanto, apesar de amplamente empregados para esta finalidade, estes compostos são potencialmente tóxicos, bioacumulativos e recalcitrantes, sendo alguns destes suspeitos de possuírem efeitos carcinogênicos e neurotóxicos, além de possivelmente afetarem a fertilidade e os níveis hormonais em seres humanos. Devido à estabilidade destas estruturas químicas, sua incidência em águas superficiais é detectada em várias regiões (MILLER et al., 2015; WEI et al., 2015; BRITS et al., 2016; MATSUKAMI et al., 2016).

As substâncias perfluoroalquiladas constituem-se de uma cadeia contendo de 4 a 14 átomos de carbono fluorados com grupos funcionais, usualmente hidrofílicos, ligados. Estes compostos são surfactantes com elevada estabilidade e excelente capacidade de redução da tensão superficial, características que possibilitaram a aplicação destas moléculas em produtos com superfícies antiaderentes, tecidos impermeáveis, revestimentos resistentes a óleo, espumas antichama e inseticidas. Tal gama de aplicações conduziu à produção em escala industrial a partir da década de 1950, sendo o sulfonato de perfluorooctano e o ácido perfluorooctanóico os mais proeminentes representantes destas substâncias. Todavia, devido às ligações C-F estes compostos são extremamente resistentes à biodegradação e persistentes no ambiente, tendo efeitos comprovados de bioacumulação e toxicidade em animais. Além disso, efeitos nocivos aos sistemas reprodutivo e endócrino, bem como carcinomas, têm sido atrelados à presença destes elementos (VANDERMEERSCH et al., 2015; SIDDIQUE; KUBWABO; HARRIS, 2016; WINKENS et al., 2017).

Os pesticidas são amplamente utilizados para controle de pragas presentes na agricultura visando o aumento da produtividade. No entanto, o emprego intensivo, somado ao carregamento destas substâncias químicas ocasionado por precipitações atmosféricas ou irrigação, causa a dispersão destes contaminantes em recursos hídricos superficiais e subterrâneos, interferindo no meio ambiente e na biota pelo fato de serem potencialmente neurotóxicos, cancerígenos e mutagênicos. De acordo com Coadou et al. (2016) e Hakoun et al. (2017), análises realizadas em mananciais demonstraram que os principais pesticidas encontrados foram o glifosato, a atrazina e o diuron, bem como seus derivados. A incidência destes compostos deve-se, principalmente, à estabilidade de suas estruturas químicas pela presença de aromáticos, o que torna a degradação pelos processos convencionais pouco eficiente (BARBOSA et al., 2016; CCANCCAPA et al., 2016).

A ocorrência de fármacos para aplicação humana e veterinária em análises de águas e efluentes tem aumentado a preocupação relativa a esta classe de contaminantes emergentes, pois estes compostos são potenciais interferentes dos sistemas endócrino, reprodutivo e nervoso, causam mutações em peixes e são tóxicos para alguns organismos. Além disso, a presença de antibióticos em efluentes pode ocasionar o surgimento de bactérias mais resistentes. O aumento crescente da concentração destas moléculas no meio ambiente deve-se ao consumo em larga escala e, em grande parte, à baixa eficiência na degradação ou remoção pelos processos de tratamento convencionais, associada à diminuta absorção dos fármacos pelo organismo humano, pois estima-se que em alguns casos até 90% das doses administradas são excretadas na rede pública de esgotos. As condições acima citadas conduzem a presença de antibióticos, antidepressivos, quimioterápicos, analgésicos, anti-inflamatórios e anti-hipertensivos (β -bloqueadores) em recursos hídricos (SILVA et al., 2015; DUAN et al., 2017; FURLONG et al., 2017; HAN; LEE, 2017; TIWARI et al., 2017).

Nesta direção, um dos fármacos que é amplamente utilizado para controle da pressão arterial é o cloridrato de propranolol, sendo pertinente a avaliação deste fármaco frente a processos de degradação fotocatalítica, pois o mesmo possui uma estrutura complexa e de difícil degradação.

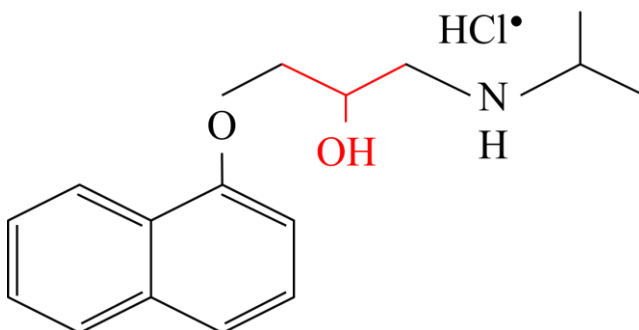
2.4.1 Cloridrato de propranolol

O cloridrato de 1-[(1-metiletil)amino]-3-(1-naftaleniloxi)-2-propanol ($C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl$), denominado usualmente de cloridrato de propranolol, é uma base fraca com pKa igual a 9,6, apresentando-se protonado em pH neutro. Este fármaco pertence à classe dos anti-hipertensivos β -bloqueadores, pois atua inibindo os receptores adrenérgicos β_1 e β_2 presentes no coração, o que conduz a uma redução nos batimentos cardíacos. Desta forma, este medicamento é um dos mais utilizados para tratamento de hipertensão, angina, infarto do miocárdio e arritmias cardíacas (WILDE; MONTIPÓ; MARTINS, 2014; RIBEIRO et al., 2015b; AL-MAJED, 2017).

Esta molécula, demonstrada na Figura 6, apresenta os enantiômeros (S)-(-)-propranolol e (R)-(+)-propranolol devido à presença de um carbono quiral na cadeia lateral adjacente ao grupo hidroxila, sendo este último mais eficaz no tratamento de arritmias ventriculares. Por outro lado, no enantiômero (S)-(-)-propranolol reside a capacidade de bloqueio do receptor β_1 , sendo a eficácia deste medicamento atrelada à presença de ambos os compostos. Usualmente, a separação destes enantiômeros ocorre pela aplicação de ciclodextrinas naturais ou derivadas, uma vez que estes possuem a tendência de formar complexos de inclusão devido à inserção do grupo naftaleno nas cavidades dos oligossacarídeos (FARHADI et al., 2013; BANI-YASEEN, 2015; YANG et al., 2015; BENKOVICS et al., 2016; SAZ; MARINA, 2016; BANI-YASEEN, 2017).

Além disso, esta estrutura pode também ser classificada como um derivado de naftaleno, o qual é responsável pelas propriedades cromóforas da molécula, caracterizando-a por absorver luz em comprimentos de onda em aproximadamente 213 e 290 nm, os quais possuem as maiores intensidades, bem como em 229, 306 e 319 nm, que são menos significativos. Estes picos apresentam desvios em relação aos picos do naftaleno (220, 286 e 312 nm) devido à presença dos grupos alquila e hidroxila e da amina secundária, os quais causam um efeito batocrômico (deslocamento para comprimentos de onda de menor energia) (SOMMER, 1989; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; BRASIL, 2010; DANTAS et al., 2010; DE LA CRUZ et al., 2013).

Figura 6 – Estrutura química do cloridrato de propranolol. Centro quiral demarcado em vermelho.



Fonte: o autor (2017).

No entanto, a presença desta estrutura com ligações insaturadas torna o propranolol um composto persistente no meio ambiente, sendo detectado nos efluentes em concentrações próximas a do soro sanguíneo de pacientes em que o medicamento é administrado, além de ser identificado em diversos ambientes aquáticos. Esta incidência deve-se ao fato de que aproximadamente 90% deste composto não é absorvido pelo organismo, sendo excretado na forma original em que foi consumido (1 a 4% do total eliminado) ou na condição de subprodutos metabolizados no fígado. Estas moléculas são removidas com eficiências menores do que 20% pelos tratamentos de efluente convencionais. Arelada a esta persistência e bioacumulação no ambiente, reside o fato de que este fármaco e seus derivados são potencialmente tóxicos, possuindo efeitos adversos por exposição prolongada, bem como são possíveis precursores de deficiências reprodutivas em peixes, anormalidades em embriões, edemas no pericárdio e disfunções nos níveis de esteroides, sendo considerado um dos β -bloqueadores de maior impacto nocivo à biota aquática (DE LA CRUZ et al., 2013; KYZAS et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015b; BROWN; WONG, 2016; AL-MAJED et al., 2017; GANIYU et al., 2017; HE et al., 2017).

Portanto, torna-se fundamental a remoção deste fármaco do meio ambiente através de tecnologias que superem a baixa eficiência dos processos de tratamento de efluentes convencionais. Neste sentido, processos como Fenton e suas vertentes (eletro- e fotoeletro-Fenton), degradação sonoquímica, biorreatores com e sem membranas, osmose reversa, ozonização, membranas de hidroxiapatita e adsorção, bem

como o acoplamento de duas ou mais destas técnicas vem sendo estudados. No entanto, apesar destas tecnologias serem promissoras por atingirem elevadas eficiências na remoção de cloridrato de propranolol, elas ainda apresentam alguns empecilhos, tais como elevado consumo de energia, disposição dos resíduos nos casos em que ocorre somente mudança de fase, incrustações das membranas, formação de compostos secundários potencialmente tóxicos (Fenton, degradação sonoquímica e ozonização) e redução da eficiência em baixas temperaturas quando se opera com biorreatores, bem como a disposição do lodo ativado (CHEN et al., 2011; WILDE; MONTIPÓ; MARTINS, 2014; MAILLER et al., 2016; AHMED et al., 2017; HE et al., 2017).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A explanação realizada neste capítulo tem o intuito de abordar as principais contribuições até o momento na área de dopagem de dióxido de titânio com terras raras e ciclodextrina, bem como versar sobre as últimas pesquisas publicadas e os resultados obtidos para demonstrar que tal processo melhora a capacidade fotocatalítica na degradação de moléculas de interesse.

Salienta-se aqui que a tese a ser comprovada refere-se ao emprego das terras raras lantânio e samário. Todavia, é de suma importância que sejam apresentadas as pesquisas de forma ampla, expondo também as publicações que envolvem outros lantanídeos no intuito de realizar um embasamento detalhado.

Nada havendo na literatura sobre a dopagem simultânea de lantanídeos e ciclodextrinas em dióxido de titânio, para a melhoria na eficiência dos fotocatalisadores, pilar desta tese, as abordagens serão feitas de forma separada.

Por fim, apresentam-se as pesquisas relativas aos processos de degradação aplicados até o momento para remoção ou degradação do fármaco propranolol, o qual é um contaminante emergente com incidência em águas superficiais. Tal abordagem tem o intuito de demonstrar que métodos fotocatalíticos empregando o dióxido de titânio dopado podem otimizar a degradação deste composto, que atualmente é degradado de forma ineficiente nos processos convencionais.

3.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO IMPREGNADO COM TERRAS RARAS

A dopagem de semicondutores com terras raras, conforme apresentado no capítulo anterior, aumenta a eficiência fotocatalítica devido a capacidade destes elementos em capturar elétrons e vacâncias, reduzir o *band gap* do fotocatalisador e adsorver moléculas, existindo diversas formas de se garantir a ancoragem dos íons (TR^{3+}) na superfície dos catalisadores, tais como os métodos solvotermal, de microemulsão, *eletrospinning*, de pulverização catódica, hidrotérmal, micro-ondas, sonoquímico, de ultrassom e sol-gel, o qual é o mais difundido dentre os métodos (GOMEZ et al., 2012; SHIRSATH et al., 2013; ZHENG et al., 2013; SATHISHKUMAR et al., 2014a; YAOGUANG et al., 2015; RESZCZYŃSKA et al., 2016).

A primeira publicação do emprego destes elementos em semicondutores foi realizada por Campet et al. (1982) no intuito de avaliar o aumento da fotocondução em eletrodos que continham óxidos de lantânio e praseodímio juntamente com TiO_2 . No entanto, somente no final da década seguinte Lin e Yu (1998) publicaram um artigo sobre a aplicação de terras raras em semicondutores para otimizar o processo de fotocatalise, no qual analisavam os efeitos da dopagem de lantânio, ítrio e cério em dióxido de titânio para a degradação de acetona presente em uma corrente gasosa. Posteriormente, Wang et al. (2000) publicaram suas pesquisas relativas à dopagem de TiO_2 empregando lantânio, európio, praseodímio e neodímio para degradação de rodamina B dispersa em água. Este trabalho pode ser considerado inovador, pois os pesquisadores ampliaram a aplicação deste processo de dopagem para a decomposição de contaminantes em efluentes líquidos. Nestes experimentos foi observado que há um limite para o teor de TR aplicado, sendo que uma razão molar ($\text{TR}^{3+}:\text{TiO}_2$) superior a 0,50% causa um decréscimo no efeito fotocatalítico. Tal fato foi associado pelos autores a uma redução excessiva do *band gap*, tornando favorável a recombinação das cargas fotogeradas.

Estes incrementos na eficiência fotocatalítica dos semicondutores despertaram o interesse em pesquisas nesta área, tornando-se crescente a publicação de artigos na última década, sendo que Teh e Mohamed (2011), Yaoguang et al. (2015) e Lee et al. (2016) apresentam importantes revisões sobre o assunto, explicitando os aumentos na eficiência fotocatalítica ao serem empregados lantanídeos na dopagem e destacando os progressos na modificação destes semicondutores no intuito de absorção do espectro de luz visível.

Dentre as pesquisas realizadas nos últimos anos, é possível observar a aplicação de diversos dopantes, tais como o ítrio, o cério, o neodímio, o praseodímio, o európio, o samário e o lantânio, com resultados fotocatalíticos promissores, podendo ser destacadas publicações como a de Liu, Li e Li (2010), na qual foi avaliada a dopagem de cério sobre dióxido de titânio através do método de coprecipitação química, sendo empregadas frações molares de 0,5 a 2,5% de cério em relação ao semicondutor para a degradação de azul de metileno, 2,3-diclorofenol e benzeno, tanto em luz visível quanto ultravioleta, com melhores resultados para uma concentração de TR igual a 0,50% ($\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$). Nesta mesma linha de pesquisa, Xue et al. (2011) realizaram a incorporação de cério em nanotubos de TiO_2 através de impregnação química e ultrassom, oscilando a razão molar do lantanídeo em relação ao semicondutor entre 0,1 e 1,0% e calcinando

todas as amostras a 673 K. Os resultados obtidos na degradação de glifosato por luz ultravioleta demonstram que uma dosagem de 0,15% otimiza o processo.

O emprego de cério também foi avaliado recentemente por Pei et al. (2015) para a produção de nanobastões de dióxido de titânio, sendo que a adição de cério no semicondutor ocorreu via método hidrotermal. A inclusão deste elemento conduziu o semicondutor a uma absorção de comprimentos de onda de 480 nm, com uma energia de *band gap* igual a 2,65 eV, permitindo que a fotocatalise ocorresse em luz visível.

O neodímio (Nd) tem atraído interesse como dopante de semicondutores devido a sua capacidade em absorver e emitir comprimentos de onda que abrangem do ultravioleta ao infravermelho, além das características usuais das TRs, as quais já foram citadas. Nesta perspectiva, Du et al. (2015) utilizaram este elemento para dopar filmes de dióxido de titânio aplicando o processo sol-gel, sendo avaliada a variação da fração mássica de neodímio entre 0,1 e 0,9% com calcinação a 823 K por 2 h. Os filmes obtidos foram empregados na degradação de azul de metileno sob luz ultravioleta, atingindo-se uma eficiência superior a 92% na remoção deste corante ao empregar-se uma razão mássica de 0,10%, possivelmente devido a uma redução na energia de *band gap* deste fotocatalisador, pois experimentos de absorção de UV-visível demonstraram um aumento significativo no comprimento de onda absorvido. Outro trabalho relevante foi realizado por Thomas, Radhika e Yoon (2016), os quais aplicaram concentrações de 0,30; 0,50 e 0,70% de neodímio, em fração molar, na dopagem de dióxido de titânio via sol-gel e avaliaram a inserção de um terceiro componente, o ácido fosfotúngstico, na degradação do azul de metileno e do 4-clorofenol sob luz visível. Os resultados obtidos demonstraram um aumento na degradação em relação ao semicondutor puro, sendo o melhor resultado observado quando o teor de neodímio foi igual a 0,50%.

Outro elemento avaliado para inclusão em dióxido de titânio é o praseodímio, classificado como uma terra rara leve com massa molar igual a 140,9 g·mol⁻¹, com publicações como a de Liang et al. (2009), que analisaram a degradação do corante amarelo reativo 4 sob radiação ultravioleta e visível, empregando TiO₂ dopado com diferentes concentrações iônicas de praseodímio (0,50 a 1,80%), o qual foi incluído na matriz do semicondutor por processo sol-gel, com calcinação em temperatura de 773 K por 2 h. Os dados de fotodegradação demonstraram que uma razão TR³⁺:TiO₂ igual a 1,0% e

1,5% otimizam a capacidade do fotocatalisador em decompor o contaminante sob luz ultravioleta e visível, respectivamente. Este incremento na atividade catalítica de semicondutores dopados com praseodímio também foi comprovado segundo as pesquisas publicadas por Kralova et al. (2015), os quais demonstraram que o dióxido de titânio dopado com 0,3 mol% deste lantanídeo, em distintas temperaturas (723, 823 e 923 K) e tempos (4, 8 e 12 h) de calcinação, causa uma redução na energia de *band gap*, que desloca-se de 3,20 para 3,14 eV no fotocatalisador calcinado a 723 K por 8 h, apresentando este a melhor eficiência na degradação de um pesticida organoclorado sob uma fonte LED de luz ultravioleta, possivelmente devido a temperaturas mais brandas em tempos intermediários garantirem uma difusão do lantanídeo sem causar alteração na fase cristalina.

Neste contexto, vale ressaltar o trabalho realizado por Leal et al. (2015) devido à extensa pesquisa realizada sobre a aplicação de lantanídeos em matrizes de TiO_2 , sendo avaliada a série dos lantanídeos leves (La-Eu), além do gadolínio, na degradação de alaranjado e violeta de metila pela ação de luz ultravioleta. Foram utilizados como parâmetros de avaliação o pH (3,1 e 5,6) e a fração mássica de $\text{TR}^{3+}:\text{TiO}_2$ (0,1 e 0,3%), com a inserção dos lantanídeos no semicondutor via método sol-gel e calcinação a 773 K por 2 h, aumentando-se em aproximadamente 37% a degradação dos compostos quando aplicados os semicondutores dopados em comparação com o TiO_2 puro. Desta forma, este estudo traz uma visão geral sobre a potencialidade de aplicação destes lantanídeos para a degradação de distintos compostos em diferentes condições de processo.

Reszczyńska et al. (2016) também compararam a aplicação das terras raras ítrio, praseodímio, érbio e európio no incremento da eficiência de fotodegradação de fenol sob luz visível e ultravioleta. No entanto, este trabalho traz uma contribuição muito importante também na avaliação do método de dopagem, pois foram confrontados os métodos hidrotermal e sol-gel na dopagem do semicondutor, utilizando-se as razões molares de 0,25 e 0,50% de TR^{3+} em relação ao dióxido de titânio. Os resultados demonstraram um incremento na degradação do fenol para fotocatalisadores dopados quando comparados ao TiO_2 puro, em luz visível, sendo que para luz ultravioleta somente o processo hidrotermal trouxe melhores resultados do que o semicondutor puro. No entanto, quando comparadas as eficiências de decomposição do contaminante, é perceptível que o processo hidrotermal superou, quase em sua totalidade, a metodologia sol-gel, o que possivelmente está associado à elevada área BET, baixas dimensões dos cristalitos e maior

densidade de grupos OH^- obtidos no primeiro método empregado. Além disto, a menor concentração de terras raras na dopagem apresentou os melhores resultados de degradação da molécula de interesse.

3.1.1 Efeito da temperatura de calcinação

O processo de calcinação apresenta-se como uma etapa vital para a dopagem, pois permite a ativação e/ou fixação do dopante presente na matriz do semiconductor, a remoção de impurezas e o aumento na densidade de vacâncias devido à remoção de oxigênio da matriz do fotocatalisador, além de promover um aumento na cristalização. Todavia, um aumento excessivo na temperatura de calcinação pode conduzir a uma agregação das partículas e a uma redução da área superficial, além de ocorrer a conversão da fase anatase para rutilo, afetando a atividade fotocatalítica. Portanto, torna-se de suma importância um controle da temperatura ideal para a calcinação (GIRI et al., 2000; LI et al., 2013; MAMANE et al., 2014; SAHARUDIN; SREEKANTAN; LAI, 2014).

Desta forma, Chen et al. (2009) avaliaram o efeito da dopagem de terras raras (0,20; 0,50; 1,0 e 2,0% em mol), via método hidrotérmico, e da temperatura de calcinação (673, 773, 873 e 1073 K), obtendo melhores resultados fotocatalíticos na temperatura de 773 K por 2 h, conseguindo-se um cristalito com dimensões iguais a 15 nm para o melhor resultado e sendo possível verificar que um aumento da temperatura realmente reduz a área superficial dos cristais formados, comprovando que a temperatura e o tempo de calcinação possuem um valor ótimo para a combinação de área superficial e tamanho de cristalito.

Nesta mesma perspectiva, Cruz et al. (2011) publicaram resultados referentes à dopagem de dióxido de titânio com samário via sol-gel, nas quais investigaram a degradação fotocatalítica de um herbicida sob luz ultravioleta. Os parâmetros avaliados foram a temperatura de calcinação e a concentração do dopante, obtendo-se a melhor eficiência na remoção do contaminante quando as amostras foram calcinadas na temperatura de 773 K durante 4 h. A ratificação destes resultados pode ser verificada também no trabalho de Yang et al. (2012), pois as pesquisas demonstraram que a degradação do azul de metileno, aplicando-se TiO_2 dopado com neodímio e flúor via sol-gel, é otimizada quando a temperatura e o tempo de calcinação empregados são iguais a 773 K e 3 h, respectivamente.

Li et al. (2013) também variaram a temperatura de calcinação entre 573 e 1173 K para avaliar o efeito deste parâmetro na atividade fotocatalítica do dióxido de titânio dopado com európio via método hidrotermal, sendo novamente verificado que a temperatura de 773 K, com um tempo de calcinação de 4 h, atribui melhor capacidade de degradação ao semicondutor, o que, segundo os autores, é explicado pelo aumento na cristalização e redução dos defeitos, aumentando a capacidade de absorver luz em comprimentos de onda visível.

3.1.2 Dopagem via ultrassom

O método sol-gel é o mais aplicado atualmente nas pesquisas para dopagem de semicondutores com terras raras, possuindo apenas tênues variações nos reagentes aplicados. Todavia, este processo possui como necessidade o emprego de soluções que contenham o elemento titânio, tais como tetracloroeto, butóxido e isopropóxido de titânio, estando o óxido obtido muitas vezes sem o controle das frações de anatase e rutilo. Isto pode acarretar em efeitos negativos nas características fotocatalíticas do semicondutor, visto que há uma razão ideal entre rutilo e anatase (20:80) para se garantir propriedades catalíticas adequadas ao dióxido de titânio, sendo que deve preponderar a fase anatase.

Desta forma, no intuito de utilizar como matéria-prima um semicondutor puro já caracterizado e otimizado, algumas metodologias têm sido investigadas, podendo-se destacar o processo via ultrassom, por não necessitar de condições operacionais extremas, bem como não empregar reagentes secundários no processo de dopagem. Entre os trabalhos pioneiros aplicando esta metodologia, destaca-se o publicado por Wang et al. (2006b), no qual foi utilizado ultrassom com frequência de 80 kHz durante 15 min na dopagem de dióxido de titânio com érbio, bário e cádmio, sendo posteriormente o material calcinado a 773 K durante 3 h. A dopagem nestes experimentos foi comprovada por difração de raios X (DRX), ocorrendo também um aumento na eficiência de degradação deste fotocatalisador em comparação com o semicondutor puro.

Huili et al. (2008) produziram dióxido de titânio impregnado com enxofre via sol-gel e posteriormente doparam este material com lantânio ($3\% \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) via ultrassom, comprovando a inclusão deste terceiro componente via DRX. Os resultados obtidos demonstraram um acréscimo na eficiência de remoção do corante azul reativo 19 em

relação ao semicondutor puro, tanto para a presença do enxofre quanto para a presença deste juntamente com o lantânio. Aplicando o mesmo conceito, Wang et al. (2010) também doparam dióxido de titânio e óxido de zinco com érbio, ítrio e alumínio, empregando o processo ultrassônico (80 kHz por 15 min) para realizar a inclusão destes elementos na superfície dos semicondutores, sendo as amostras calcinadas a diferentes temperaturas (573, 773 e 973 K) e diferentes tempos (30, 60 e 90 min). Os dados obtidos por DRX nesta pesquisa também demonstraram a inclusão destes elementos na matriz dos semicondutores, com uma melhora expressiva na capacidade fotocatalítica destes em relação aos materiais não dopados.

As recentes publicações de Sathishkumar et al. (2014a, 2014b) são proeminentes nesta linha de pesquisa, pois os autores avaliaram a dopagem de dióxido de titânio com diferentes terras raras (Sm, Gd, Nd, Y, Er e Pr), na razão molar de 1%, empregando o método ultrassônico para realizar a ancoragem destes elementos no semicondutor, além de utilizarem o mesmo aparato durante as cinéticas de degradação para verificar a influência do ultrassom na atividade fotocatalítica. A frequência e o tempo aplicados durante a dopagem foram de 42 kHz e 2 h, respectivamente, com posterior calcinação das amostras em temperatura de 823 K por 5 h, sendo a eficiência desta etapa avaliada através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e DRX, comprovando a ligação dos elementos na superfície do TiO₂. Além disso, as análises de espectroscopia de refletância difusa UV-visível também demonstraram uma redução no *band gap* do fotocatalisador em relação ao dióxido de titânio puro.

3.1.3 TiO₂:La

A dopagem com lantânio possui forte fundamentação, sendo conhecidos e discutidos seus mecanismos. Porém, distintos métodos, bem como a dosagem de terras raras ideal para cada um destes métodos ainda é avaliada, não sendo exauridas todas as metodologias exploradas. Dentre as pesquisas realizadas, pode-se destacar a de Li et al. (2015), na qual foram avaliadas diferentes dosagens de lantânio (0 a 0,50%), impregnado através do método sol-gel, em TiO₂ e suas temperaturas de calcinação (973 a 1173 K), sendo perceptível que a melhor concentração de lantânio foi 0,05% a uma temperatura de 973 K na fotodegradação de alaranjado de metila.

Jun et al. (2013) analisaram a atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com diferentes concentrações de lantânio (0 a 0,90% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) aplicando o método de sol-gel para dopagem e calcinando as amostras a 823 K por 2 h. Os resultados obtidos demonstraram que a razão mássica de 0,30% (0,17% $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) apresentou os melhores resultados na decomposição do azul de metileno, além de ser observado um aumento na hidrofiliabilidade do filme de dióxido de titânio nas mesmas condições, sendo proposto que o aumento da eficiência fotocatalítica deve-se à formação de vacâncias e defeitos oriundos da presença do lantanídeo na superfície do TiO_2 . Nestes resultados também foi possível observar que um aumento na concentração do dopante causa uma redução na eficiência fotocatalítica, possivelmente devido a este servir como um mediador na transferência de cargas interfaciais ou como um centro de recombinação.

Outro trabalho que merece atenção foi publicado por Du et al. (2008), que analisou o efeito da concentração de dopante (0,20 a 2% $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$), a temperatura de calcinação e o tipo de terra rara aplicado, obtendo-se os melhores resultados quando utilizado lantânio em uma razão mássica de 0,20% (0,10% $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$). O processo de dopagem ocorreu via mistura física e calcinação nas temperaturas de 873 e 1073 K, com otimização do processo na menor temperatura.

Devi e Kumar (2012) pesquisaram o efeito da dopagem via sol-gel do lantânio, cério e gadolínio na degradação de diversos corantes aniônicos, avaliando a variação do pH, a concentração do fotocatalisador no meio aquoso, a concentração inicial do corante e a dosagem das terras raras (0,05 a 0,20% $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$). Os dados obtidos demonstraram que o teor de 0,15% de lantânio garante uma melhor atividade catalítica, sendo demonstrado que o comprimento de onda absorvido pelos semicondutores produzidos aumentou de 380 nm para 404 nm quando a concentração de lantânio trivalente é igual a 0,05% e para 445 nm quando a $[\text{La}^{3+}]$ é igual a 0,15%, sendo proposto também que a eficiência fotocatalítica deve-se a formação de defeitos e vacâncias na superfície do semicondutor. Além disso, a avaliação da concentração de catalisador no meio reacional sugere que o valor de 1,0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ apresenta o maior incremento na eficiência fotocatalítica.

A decomposição do azul de metileno também foi avaliada por Parida e Sahu (2008), que empregaram a metodologia sol-gel para a ancoragem de La, Nd e Pr em dióxido de titânio, verificando as consequências da variação na dosagem dos lantanídeos (0,20 a 0,80% $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) e calcinação das amostras (673 a 1073 K). Dentre os três dopantes, os melhores parâmetros foram obtidos para o lantânio, com

uma razão molar de 0,40% e uma temperatura de calcinação igual a 673 K. Todavia, não foram avaliadas quantidades menores de dopante para verificar se uma redução otimizaria o processo.

Peng, Huang e Li (2013) observaram que aplicando-se $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dos íons de lantânio, európio, érbio e gadolínio na dopagem de dióxido de titânio, via método ultrassônico, a melhor resposta para a produção de hidrogênio por fotocatalise foi encontrada para o lantânio. A maior capacidade de degradação do lantânio também foi observada por Ellsami, Lachheb e Houas (2015) ao comparar as eficiências de TiO_2 dopado (sol-gel) com esta terra rara em relação à inclusão de cádmio e lítio, sendo obtida uma constante aparente (k_{ap}) igual a $27,21 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a degradação de 4-nitrofenol sob luz ultravioleta quando utilizado um teor de 1% de lantânio. No entanto, foram avaliados somente teores de dopantes de 1 a 5%, sendo possível verificar que ocorreu um acréscimo no efeito fotocatalítico inversamente proporcional à redução do teor dos elementos impregnados, não existindo dados para avaliar se um decréscimo inferior aos níveis testados otimizaria ainda mais o processo. Nesta pesquisa, os autores também propuseram a formação de ligações Ti–O–Ln na superfície do TiO_2 , sendo estas responsáveis pelo desequilíbrio de cargas e formação de vacâncias e defeitos, o que garante uma separação das cargas fotogeradas e reduz a recombinação do par e^-/h^+ .

3.1.4 $\text{TiO}_2\text{:Sm}$

O samário tem sido empregado em processos de dopagem por apresentar melhoras significativas na degradação de compostos, conduzindo a absorção dos semicondutores ao espectro de luz visível, além de apresentar baixo custo, sendo que o intuito da explanação aqui realizada é apresentar quais os principais resultados obtidos até o momento. Desta forma, pode-se destacar o trabalho de Tang et al. (2013), no qual o dióxido de titânio foi dopado com distintas concentrações de samário (0 a 2,16% $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$), através do método sol-gel, e calcinado entre 623 e 1123 K. Os contaminantes avaliados foram o metanol e a acetona, obtendo-se os melhores resultados nas menores concentrações de samário (0,30 e 0,43%), calcinados a 823 K, com degradações acima de 90% quando aplicada luz ultravioleta, demonstrando que um aumento na quantidade de terras raras pode conduzir estes fotocatalisadores de capturadores de elétrons para centros de recombinação. Tal consideração também foi apontada pelas

pesquisas publicadas por Xiao et al. (2008), ao demonstrarem a decomposição do azul de metileno sob luz ultravioleta, pois os dados obtidos comprovaram que, dentre uma variação na razão molar de 0,50 a 1,50% do dopante, a melhor resposta foi atingida ($C/C_0 = 0,05$) com a menor concentração de samário, o qual foi incorporado ao TiO_2 pelo método sol-gel, sendo calcinado por 2 h a 873 K.

Os resultados obtidos por Shi et al. (2008) também merecem destaque, pois a inserção de frações molares entre 0 e 2% em uma matriz de dióxido de titânio, via sol-gel, apresentou melhoras na capacidade de degradação do alaranjado de metila, tanto para luz ultravioleta quanto visível. As pesquisas ainda demonstram que o melhor resultado obtido, para as duas formas de radiação, foi alcançado quando utilizou-se 0,10% de samário, com uma temperatura de calcinação de 773 K por 2 h.

Paola et al. (2011) também avaliaram as consequências inerentes à dopagem pelo método sol-gel do TiO_2 com samário, variando a razão $Sm^{3+}:TiO_2$ entre 0 e 2%, com melhores resultados para a degradação de 2-propanol alcançados em 0,10% de Sm. Neste mesmo artigo, os pesquisadores propõem que o incremento na eficiência fotocatalítica está associado às condições já mencionadas anteriormente e relativas ao subnível 4f. Porém, justificam que a redução na capacidade de degradação do contaminante com o aumento da dopagem deve-se a uma aproximação das bandas, reduzindo o espaço de transferência de cargas, fazendo com que a profundidade de penetração da luz exceda este espaço e favoreça a recombinação das cargas fotogeradas.

Dentre as publicações existentes nesta área, destaca-se também a extensa pesquisa realizada por Leal et al. (2015), sendo que, dentre os lantanídeos testados, o samário aparece entre os melhores resultados, apresentando maior eficiência quando dopado via sol-gel com 0,30% em massa ($0,16\% \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$), com um valor igual a 3,18 eV para as análises de energia de *band gap* deste material.

Cruz et al. (2011) analisaram a aplicação de samário na dopagem do dióxido de titânio pelo método sol-gel, variando a temperatura de calcinação (773 e 1073 K) e a dosagem de Sm (0,30 e 0,50% $\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$) na degradação do herbicida Diuron sob luz solar. Os resultados apresentados explicitam um aumento na capacidade de degradação do semicondutor dopado com 0,3% $\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$ (razão molar = 0,16%) e calcinado a 773 K por 4 h, o qual apresentou uma absorção em comprimentos de onda iguais a 400 nm.

A capacidade de degradação de efluentes e o incremento na intensidade fluorescente de dióxido de titânio dopado com lantanídeos foram avaliados por Saif et al. (2014) através da variação na concentração das terras raras em relação ao semicondutor (0,005 a 0,03 mol), sendo utilizado o método sol-gel para a inclusão dos íons TR^{3+} , bem como uma temperatura de calcinação de 723 K. Os dados obtidos demonstraram que o samário apresenta melhorias na eficiência fotocatalítica em relação ao TiO_2 puro, sendo que também é verificado que há um limite máximo de dopante na superfície do semicondutor, que neste caso encontra-se em 0,01 mol de Sm^{3+} .

3.2 APLICAÇÃO DA β -CICLODEXTRINA NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES VIA FOTOCATÁLISE

As ciclodextrinas, especialmente a β -ciclodextrina, possuem características que a tornam uma molécula relevante na aplicação para remoção de contaminantes. Todavia, esta molécula é solúvel em água e, uma vez dispersa, torna-se complexa a sua separação do meio em que se encontra, sendo imprescindível que a mesma seja suportada em uma superfície. Desta forma, no intuito de agregar as qualidades desta molécula em capturar compostos orgânicos em meios aquosos a processos de decomposição de contaminantes, tal como a fotocatalise, pesquisas têm sido realizadas visando ancorar as ciclodextrinas em semicondutores, somando as características de cada um para a otimização destes processos.

Um trabalho pioneiro nesta área foi o de Anandan e Yoon (2004), no qual o dióxido de titânio foi dopado com β -ciclodextrina através de hidrólise de $TiCl_4$, conduzindo a um aumento na atividade fotocatalítica deste material em relação ao TiO_2 puro. Uma metodologia distinta a esta também foi aplicada por Zhang, Wu e Deng (2011) ao ancorar a β -CD na superfície do semicondutor pela exposição de uma solução aquosa que continha os dois componentes à radiação ultravioleta durante 24 h. Almejando comprovar a interação química entre os compostos avaliados, foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), observando-se picos que caracterizam tal ligação. Corroborando com as análises, as cinéticas de degradação do corante alaranjado II mostraram uma melhora significativa ao ser aplicado o oligossacarídeo ao semicondutor.

No entanto, estas metodologias aplicadas para a reação química de ligação superficial utilizam a ciclodextrina, a qual, pela sua estabilidade, pode reduzir a eficiência na produção do complexo CD/TiO₂. Desta forma, torna-se mais usual a conversão deste oligossacarídeo a uma estrutura capaz de solubilizar-se e complexar-se com maior facilidade, tal como a CMCD, pois esta molécula possui grupos funcionais de ácido carboxílico mais reativos que as ligações O-H presentes na superfície da ciclodextrina. Nesta direção, podem ser citadas publicações como a de Chalasani e Vasuvedan (2013) que complexaram a CMCD na superfície do TiO₂ empregando uma carbodiimida (cianamida) para que ocorresse a formação de um intermediário e a ligação desta ciclodextrina derivada na superfície do semicondutor ao reagir com os grupos OH. O diferencial desta estrutura foi a inclusão de óxido de ferro (Fe₃O₄) também na superfície do fotocatalisador para torná-lo magnético, sendo passível de separação do meio aquoso após processo catalítico. Os resultados obtidos através de DRX e FT-IR confirmaram a ligação da CMCD na superfície, bem como as cinéticas ratificaram a afirmação de que o complexo TiO₂/CMCD melhora a atividade fotocatalítica.

A metodologia aplicando CMCD também foi utilizada por Zhang et al. (2015) para realizar o acoplamento desta molécula sobre o dióxido de titânio, porém com o intuito de criar um material adsorvente para separação de clorobenzeno em amostras de solo, sendo a ligação na superfície comprovada igualmente pelas análises de DRX e FT-IR. Apesar deste não ser um processo fotocatalítico, o intuito aqui é apresentar a eficiência desta metodologia na fixação da CMCD na superfície do semicondutor.

A literatura analisada abrange discussões, mesmo que escassas, sobre a ligação da ciclodextrina em outros semicondutores. Porém, cabe ressaltar que o intuito deste capítulo é salientar a aplicação e o estado da arte relacionado ao emprego deste oligossacarídeo em dióxido de titânio. Neste sentido, as poucas pesquisas que constam na literatura nada informam sobre alterações no *band gap* ou análise das espécies reativas de oxigênio predominantes quando realizada a funcionalização do TiO₂ com CMCD.

O intuito das explanações realizadas até este momento é mostrar que o processo de dopagem do TiO₂, empregando-se as terras raras lantânio e samário através de processo ultrassônico, conforme proposto nesta tese, não consta na literatura. Pode-se observar que não há dados sobre o efeito fotocatalítico destes catalisadores, sob radiação ultravioleta, quando utilizadas diferentes razões molares destes dopantes

em relação ao semicondutor. Além disso, nada consta sobre o efeito deste fotocatalisador, dopado com lantânio ou samário e posteriormente funcionalizado com CMCD, na capacidade fotocatalítica de contaminantes.

3.3 PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DO CLORIDRATO DE PROPRANOLOL

No intuito de atingir remoções eficientes do cloridrato de propranolol presente em meios aquosos, várias técnicas têm sido empregadas para degradação ou transferência de fase deste fármaco, porém muitas delas apresentam empecilhos que as tornam desvantajosas no estado da arte em que se encontram, sendo que pesquisas futuras podem ampliar os horizontes para aplicação industrial destas. No entanto, a fotocatalise desponta dentre estas técnicas pois, conforme comentado, este processo emprega um catalisador heterogêneo que conduz à mineralização dos contaminantes.

Neste sentido, Yang et al. (2010) avaliaram a degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol aplicando a radiação ultravioleta e o TiO_2 P25[®]. A pesquisa demonstrou que as melhores condições de processo ocorrem em baixas concentrações do fármaco e em pH próximo de 5,0, possivelmente devido à adsorção e ataque aos grupos naftaleno da molécula, pois os mesmos possuem uma elevada densidade de elétrons e a superfície do TiO_2 nestas condições está positivamente carregada. Os parâmetros utilizados foram $2,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ do fotocatalisador e $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ do fármaco, obtendo-se uma remoção de 98% após aproximadamente 30 min.

De la Cruz et al. (2013) realizaram estudos sobre o efeito da radiação natural e artificial do espectro solar na degradação deste medicamento por fotólise e fotocatalise. A concentração inicial do fármaco foi de $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, variando-se a concentração do catalisador (TiO_2 P25[®]) entre $0,05$ e $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ em ambos os processos. Após 240 min de reação, os resultados obtidos para a fotocatalise demonstraram uma remoção de 81% para radiação natural e 94% durante a aplicação de luz artificial, sendo obtidos valores acima de 70% no caso da fotólise.

Com o objetivo de evitar a dispersão do TiO_2 no meio aquoso, reduzindo gastos com a separação e recuperação deste semicondutor após o processo de degradação de contaminantes, He et al. (2016) imobilizaram o catalisador em placas de areia de quartzo, as quais foram posicionadas em um reator que possuía uma solução aquosa com $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

¹ de propranolol. As placas foram inseridas no sistema até serem totalizados $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de TiO_2 , sendo o sistema mantido sob agitação e incidência de radiação solar artificial durante 96 h. As análises realizadas demonstraram que o fármaco é totalmente degradado após 60 h de reação.

A partir das pesquisas descritas acima, percebe-se que há a necessidade de redução no tempo de degradação para que seja possível a aplicação desta tecnologia em grandes vazões de efluentes contaminados, tornando economicamente viável a utilização em processos industriais ou na rede pública. Desta forma, análises foram realizadas com o objetivo de dopar o TiO_2 com elementos que aumentem a capacidade fotocatalítica devido a criação de defeitos ou redução do *band gap*. Mamane et al. (2014) testaram a dopagem do dióxido de titânio com nitrogênio, imobilizando este fotocatalisador em placas de vidro, na degradação de $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de cloridrato de propranolol sob efeito de radiação solar simulada. Os resultados demonstraram uma redução de 70% do medicamento após 90 min de reação.

Choi et al. (2014) doparam o dióxido de titânio com nitrogênio, platina e sílica no intuito de otimizar a degradação de propranolol sob radiação ultravioleta e luz visível. A concentração empregada para o catalisador foi de $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ e para o fármaco de aproximadamente $0,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, obtendo-se elevadas taxas de degradação ($k \approx 14 \text{ min}^{-1}$) sob radiação ultravioleta. No caso da aplicação de luz visível não foram determinadas as constantes cinéticas, porém observa-se a degradação total do fármaco após 30 min de reação.

A aplicação de terras raras também foi analisada com o objetivo de aumento na capacidade fotocatalítica devido às propriedades inerentes a estes metais, tal como redução do *band gap*, formação de defeitos com aumento na densidade de grupos OH e moléculas de H_2O na superfície do catalisador, bem como um comportamento de base de Lewis característico. A partir destas premissas, Santiago-Morales et al. (2013) avaliaram o efeito da dopagem de TiO_2 com cério, em diferentes concentrações (0,5 e 1,0% em massa) do lantanídeo, pelo método sol-gel, na degradação de $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$. Neste processo foi aplicada luz visível para avaliação de diferentes concentrações de catalisador, sendo os melhores resultados obtidos quando empregou-se $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ do catalisador dopado com 0,5% de cério, atingindo-se a completa remoção em aproximadamente 1,5 h. Os autores propuseram que a dopagem na maior concentração do lantanídeo prejudica a capacidade fotocatalítica devido ao fato do dopante tornar-se um centro

de recombinação de cargas ao invés de funcionar como um supressor de recombinação do par elétron/vacância.

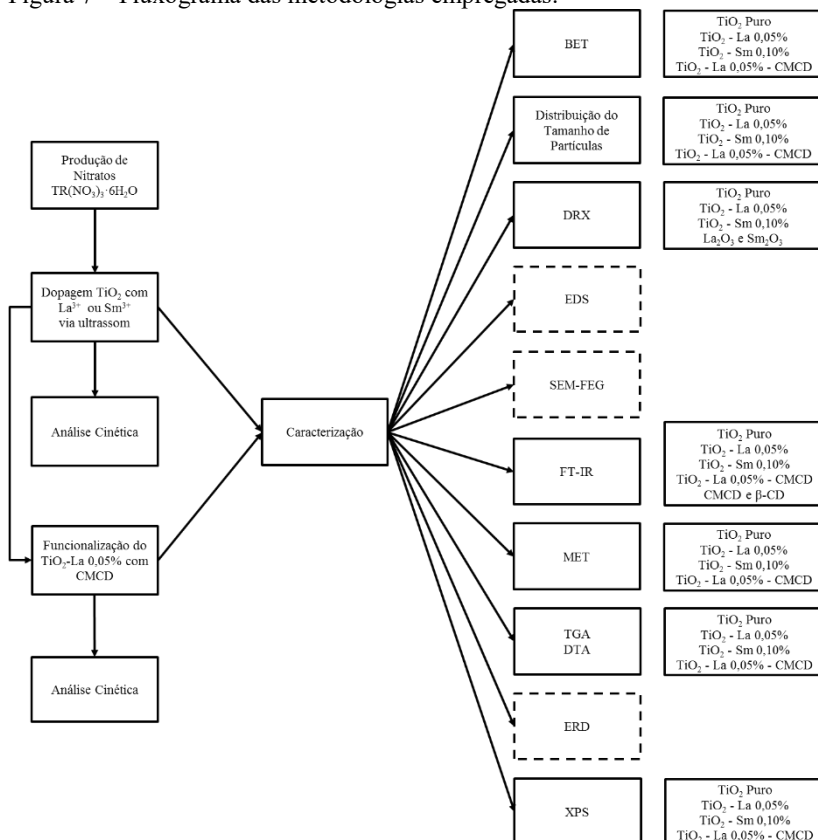
Neste mesmo sentido, Armaković et al. (2017) realizaram a dopagem de TiO_2 com 1% (em mol) de lantânio através do método sol-gel. As cinéticas foram realizadas sob radiação UV-A em diferentes concentrações de catalisador ($0,5$ a $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) e temperaturas de calcinação (450 , 550 , 650 e $750 \text{ }^\circ\text{C}$) do mesmo, bem como aplicando-se $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de propranolol. Os resultados obtidos demonstram que o catalisador calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma concentração de $2,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ apresentou a melhor capacidade fotocatalítica, degradando 96% do contaminante após 45 min de reação. Neste caso, o catalisador comercial Degussa P25[®], utilizado como padrão para as análises comparativas, apresentou melhores resultados, o que foi justificado pelos pesquisadores como uma maior interação do substrato pela superfície do semiconductor padrão. Neste trabalho também foi verificado que a espécie reativa de oxigênio predominante na degradação da molécula analisada foi o radical superóxido, seguido pelo radical hidroxila e o oxigênio singlete, os quais apresentaram efeitos semelhantes na cinética fotocatalítica, com valores próximos à espécie predominante.

Desta forma, percebe-se que processos de dopagem têm otimizado o efeito de degradação deste fármaco, tanto em luz visível quanto sob radiação ultravioleta, porém com potencial de melhoria devido ao fato de não serem verificados artigos na literatura referentes ao estudo aprofundado da concentração de lantanídeos, bem como o processo de dopagem por ultrassom. Cabe aqui ressaltar também que, apesar da afinidade existente entre o fármaco e a β -ciclodextrina e seus derivados, não foram identificadas pesquisas que integrem este efeito à capacidade fotocatalítica do dióxido de titânio, tal como proposto nesta tese.

4 ATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada na realização desta tese contemplou o objetivo de obter um composto de dióxido de titânio dopado por samário ou lantânio (TR), denominado $\text{TiO}_2\text{-TR } x\%$, e funcionalizado por carboximetil- β -ciclodextrina (CMCD), que será tratado como $\text{TiO}_2\text{-TR } x\%\text{-CMCD}$, sendo submetido à análise fotocatalítica. Neste contexto, algumas das caracterizações foram realizadas somente para as amostras que apresentaram as melhores eficiências fotocatalíticas durante as cinéticas, conforme apresentado na Figura 7, na qual os blocos do fluxograma que possuem linhas tracejadas representam caracterizações em todas as amostras.

Figura 7 – Fluxograma das metodologias empregadas.

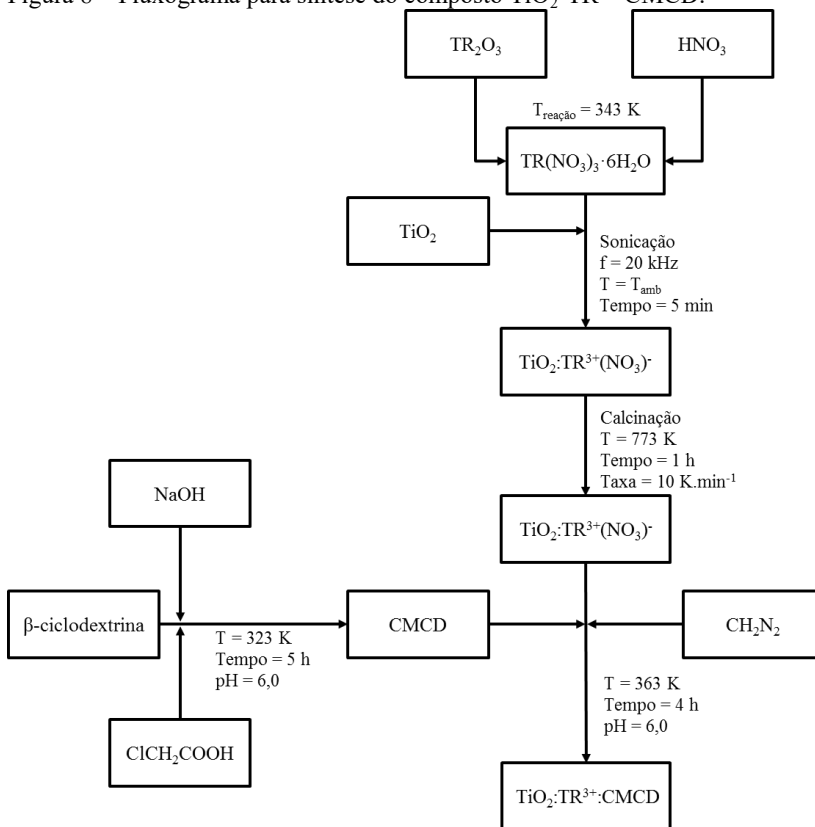


Fonte: o autor (2017).

O processo de síntese deste composto multifuncional é apresentado na

Figura 8, sendo descrito na sequência.

Figura 8 – Fluxograma para síntese do composto $\text{TiO}_2\text{-TR}^{3+}\text{-CMCD}$.



Fonte: o autor (2017).

4.1 PREPARAÇÃO DOS NITRATOS DE TERRAS RARAS

Os nitratos de terras raras (TR) foram preparados a partir de uma metodologia adaptada de Preston et al. (1996), Gao e Li (2011) e Ji et al. (2013). Os óxidos de lantânio (La_2O_3 99,9%, Ventron) e de samário (Sm_2O_3 99,9%, Ventron) foram dissolvidos por uma solução de ácido nítrico (Vetec, 65%). A partir do balanço estequiométrico da

reação, demonstrada na Equação (23), 10 ml de HNO₃ 65% (em excesso) foram lentamente gotejados para solubilização de 5 g dos lantanídeos pelo fato da reação ser altamente exotérmica.



Após a adição do ácido, o sistema foi colocado em agitação vigorosa e aquecido a 343 K até o início da precipitação e cristalização dos nitratos de lantânio e samário no fundo do béquer. Na sequência, foram adicionados 50 ml de água destilada para a diluição do ácido excedente. A temperatura da solução foi elevada até o valor da temperatura de ebulição e o sistema foi mantido em aquecimento até a formação de cristais.

O produto precipitado e lavado foi seco em estufa a 393 K por 24 h para a remoção da umidade e do ácido nítrico residual. O material foi retirado da estufa e resfriado à temperatura ambiente e então foi fragmentado em gral de porcelana, por pistilo, e armazenado em um recipiente hermeticamente fechado por se tratar de um composto higroscópico.

A partir destes procedimentos foram obtidos os compostos de nitrato de samário e nitrato de lantânio. Os nitratos formados nestas condições de processo são estáveis na forma de sais hexahidratados, possuindo as fórmulas estruturais La(NO₃)·6H₂O e Sm(NO₃)·6H₂O (MEKHEMER e BALBOUL, 2001; HUSSEIN et al., 2003; BALBOUL e MYHOUB, 2010).

4.2 SÍNTESE DO COMPOSTO TiO₂/TR

A dopagem da superfície do dióxido de titânio comercial (P25[®], Evonik Degussa) foi realizada seguindo a metodologia adaptada de Wang et al. (2006b, 2010), Huili et al. (2008) e Sathishkumar et al. (2014a,b), sendo variada a concentração dos nitratos, o tempo de incidência do ultrassom e a temperatura e o tempo de calcinação. Os compostos de nitrato de lantânio ou de nitrato de samário foram adicionados em um béquer contendo 100 ml de água destilada e 4,0 g de dióxido de titânio, com razões molares (TR³⁺:TiO₂) iguais a 0,03; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,30% no intuito de avaliar os limites de dopagem e a condição ideal. As soluções foram agitadas com um sistema magnético durante 30 min e sob temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi irradiada continuamente por uma sonda ultrassônica em frequência

de 20 kHz (Sonics Inc., model VCX 750) durante 5 min. Após este procedimento, a amostra foi aquecida, sob agitação magnética, até seu ponto de ebulição e mantida nesta temperatura por 40 min. Por fim, foi vertida em gral de porcelana e mantida em estufa (Nova Ética, 403/3N) a 393 K por 12 h.

Após a secagem, as amostras foram moídas em gral, utilizando-se um pistilo, encaminhadas à calcinação em uma mufla (Quimis, Q318S24) com taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantidas à 773 K durante 1 h. O material resultante foi armazenado para os estudos posteriores das cinéticas de fotocatalise. Estes materiais foram identificados como $\text{TiO}_2\text{-TR } x\%$ (TR = La, Sm; e $x = 0,03$ a $0,30\%$).

Os mesmos procedimentos foram aplicados ao dióxido de titânio puro, com o objetivo de avaliar o efeito fotocatalítico que a ultrassonificação e calcinação, bem como o aumento das partículas formadas, em relação ao P25[®], causam sobre o semicondutor. Este material formado foi denominado “ TiO_2 Puro” e utilizado como referência durante as cinéticas e caracterizações.

4.3 SÍNTESE DA CARBOXIMETIL- β -CICLODEXTRINA (CMCD)

A carboximetil- β -ciclodextrina foi sintetizada a partir de uma mistura de 10 g de β -ciclodextrina (Sigma Aldrich, 99,9%) e 9,3 g de NaOH (F-Maia, 99,9%), que foram dissolvidos em 37 ml de água destilada contendo 27 ml de uma solução de 16,3% (m/v) de ácido monocloroacético. Esta solução foi mantida a uma temperatura de 323 K sob agitação magnética em um reator encamisado durante 5 h, sendo, na sequência, resfriada a temperatura ambiente para posterior ajuste do pH em valor 6 com o emprego de ácido clorídrico. Após neutralização da solução, foram adicionados 200 ml de metanol e 200 ml de acetona, obtendo-se um precipitado branco (CMCD), que foi filtrado a vácuo e lavado novamente com acetona. Estes procedimentos foram definidos e realizados seguindo as metodologias empregadas por Badruddoza et al. (2010), Ghosh et al. (2011), Chalasani e Vasudevan (2013).

O precipitado formado foi acondicionado em estufa (Nova Ética, 403/3N) a 333 K por 24 h e, posteriormente, fragmentado, através de raspagem até serem obtidas pequenas partículas com aspecto cristalino (MATEEN e HOARE, 2014).

4.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{TiO}_2\text{-LA}_x$ COM CMCD

A funcionalização dos compostos $\text{TiO}_2\text{:LA}_x$ com a carboximetil- β -ciclodextrina foi realizada empregando as metodologias de Badruddoza et al. (2010), Chalasani e Vasudevan (2013) e de Zhang et al. (2015). Nestes procedimentos, 100 mg de $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05% foram dispersos em 10 ml de água destilada contendo 4 ml de uma solução tampão fosfato-salina (0,003 M fosfato, 0,1 M NaCl, pH 6). Neste sistema foram adicionados 100 mg de CMCD e 100 μl de cianamida (Sigma-Aldrich, solução aquosa 50%).

A solução tampão fosfato-salina contendo 0,003 M de fosfato e 0,1 M de NaCl, com pH igual a 6 empregada na síntese do composto $\text{TiO}_2\text{-LA005-CD}$, foi preparada a partir da diluição de 0,18 g de fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4 , Vetec) em 500 ml de água destilada e 0,40 g de fosfato de sódio dibásico heptahidratado (Na_2HPO_4 , Synth) também em 500 ml de água destilada. Estas duas soluções estoque foram misturadas em balão volumétrico de 500 ml utilizando-se 438,5 ml de NaH_2PO_4 0,003 M e 61,5 ml de Na_2HPO_4 0,003 M com o objetivo de se obter pH igual a 6,0, sendo posteriormente adicionados 2,922 g de cloreto de sódio (NaCl, Vetec) para formação da solução tampão.

A amostra, contida em balão volumétrico de 100 ml, foi então inserida em banho-maria (Biomatic 1062/822) a 363 K e submetida a refluxo total em banho termostático (Quimis, Q214M2), permanecendo neste sistema, apresentado na Figura 9, durante 4 h.

Após o término da reação, o material foi filtrado a vácuo e lavado com 300 ml de água destilada, sendo armazenado em estufa a 333 K por 24 h. O produto formado foi identificado como $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%-CMCD.

Figura 9 – Sistema utilizado para a síntese do composto $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%–CMCD.



Fonte: o autor (2015).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM – *Scanning Electron Microscopy*) foi realizada para a avaliação detalhada da morfologia das nanopartículas de TiO_2 puras e dopadas com lantânio ou samário nas concentrações de 0,03 a 0,3% em mol. Esta análise foi realizada para averiguar os efeitos do ultrassom, da calcinação e dos dopantes na formação de agregados e no tamanho das partículas, sendo

para isto realizadas ampliações de até 250.000 vezes em um microscópio com fonte de emissão de campo (SEM-FEG - Tescan, Mira 3 – 20 kV) do Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

As amostras foram depositadas em fita de carbono e recobertas com ouro para que uma parcela dos elétrons utilizados na varredura pudesse ser refletida (ou retroespalhada) e coletada para exibição em tubo de raios catódicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

4.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

O emprego da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX ou EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) foi realizado de forma concomitante à análise SEM-FEG através do sistema Oxford X-Max^N 50, tendo como objetivo uma análise da natureza química da superfície das nanopartículas de TiO₂ puro e daquelas dopadas com lantânio ou samário nas razões molares de 0,03 a 0,30%.

Neste sistema, um feixe de elétrons é produzido por um catodo de tungstênio aquecido e por um anodo de aceleração, sendo incidido sobre a amostra. Os fótons de raios X fluorescentes, produzidos pelo feixe de elétrons, são colimados, dispersos em um monocristal e detectados por um transdutor, fornecendo informações qualitativas e quantitativas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de detalhes estruturais, tais como regularidade das partículas e de suas arestas, tamanho dos cristalitos, defeitos estruturais e formação de agregados, foi realizada através de um microscópio de transmissão eletrônica (TEM - Jeol - Jem 1011 - 100 kV) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂ Puro, TiO₂-La 0,05%, TiO₂-Sm 0,10%, e TiO₂-La 0,05%-CMCD) foram dispersas em etanol e sonificadas por 30 min, sendo posteriormente gotejadas em *grid* de cobre recoberto com carbono, o qual possuía malha igual a 300 Mesh Tyler.

O princípio de operação deste equipamento reside na incidência de um feixe de elétrons focalizados por eletroímãs que atravessam a amostra e são projetados sobre uma tela de visualização. A amostra é orientada de forma que parte do feixe seja transmitida e parte seja

difratada, sendo que a imagem é o resultado do contraste de difração (SHACKELFORD, 2008).

4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os modos de vibração das ligações dos compostos de interesse foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro (Cary 600 Series FTIR - Agilent Technologies) presente na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As avaliações foram realizadas num intervalo de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} para as amostras (TiO_2 Puro, CMCD, TiO_2 -La 0,05%, TiO_2 -Sm 0,10%, e TiO_2 -La 0,05%-CMCD) preparadas em formato de disco pela mistura destas com brometo de potássio (KBr), as quais foram posteriormente prensadas e pesadas.

Neste equipamento as amostras são posicionadas no percurso da radiação do espectro infravermelho, que após incidir sobre a amostra atinge um transdutor, o qual processa os dados e gera um interferograma. Este dado é comparado aos resultados obtidos para uma amostra de referência, sendo possível a obtenção da transmitância (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Com o objetivo de avaliar a ocorrência da dopagem e da funcionalização das partículas de dióxido de titânio foi empregada a técnica de FT-IR para a realização de análises preliminares. As análises foram realizadas nas amostras dopadas com 0,05% em mol de lantânio, 0,10% em mol de samário e funcionalizadas com CMCD após dopagem com 0,05% de lantânio. Além disso, foram avaliadas nesta técnica também a β -ciclodextrina e a carboximetil- β -ciclodextrina, com o objetivo de avaliar se o processo de formação da estrutura derivada (CMCD) ocorreu corretamente.

Para uma análise mais detalhada, os espectros de FT-IR são apresentados em dois intervalos de número de onda, 800 a 400 cm^{-1} e 4000 a 900 cm^{-1} , sendo que os dados foram normalizados para os picos de maior intensidade de transmitância.

4.5.5 Difração de Raios X (DRX)

A identificação e quantificação das fases cristalinas, além de possíveis distorções da estrutura das nanopartículas de dióxido de titânio

puro e dopado com 0,05% de lantânio ou 0,10% de samário, bem como os óxidos de terras raras, foram realizadas através de difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD 6000) do Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul. Os parâmetros empregados foram radiação Cu K α , voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e um limite 2 θ entre 3 e 120°. A partir dos difratogramas o método de Scherrer foi empregado para a avaliação do tamanho dos cristalitos e método de refinamento por Rietveld para a identificação das fases e determinação do tipo de estrutura e tamanho dos parâmetros de rede (SCHERRER, 1918; RIETVELD, 1966).

Uma técnica de difração usual emprega um feixe monocromático de raios X que incide sobre a amostra gerando feixes difratados de distintas intensidades, os quais são detectados por um contador. As amostras e o contador são acoplados sobre um eixo, sendo possível causar uma rotação com mensuração do ângulo θ através de uma escala graduada. Desta forma, na medida em que o contador se move a uma velocidade angular constante, é possível a construção de um gráfico que indica a intensidade do feixe difratado em função do ângulo (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

4.5.6 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Visível

A técnica de UV-Visível foi aplicada para avaliar as possíveis alterações no *band gap* do dióxido de titânio após a incorporação do lantânio ou do samário, bem como após a funcionalização com CMCD. Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS (Spectrophotometer UV-2600) do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) empregando os comprimentos de onda num intervalo espectral de 200 a 800 nm, sem necessidade de preparação prévia das amostras.

A análise dos resultados foi realizada empregando-se a função de Kubelka-Munk, a qual relaciona a energia de *band gap* (E_g) e o coeficiente de absorção a partir das medidas de refletância, conforme Equação (25) (KRAVOLA et al., 2015).

$$ahv = C \cdot (hv - E_g)^n \quad (24)$$

onde:

α – coeficiente de absorção óptica

$h\nu$ – energia de um fóton [eV]

C – constante de absorção

Devido ao fato do dióxido de titânio possuir um *band gap* indireto, conforme descrito anteriormente, o valor de n é igual a 2. Nesta condição, o diagrama mais adequado a ser plotado é do tipo $(ah\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, extraíndo-se o valor de E_g do ponto no qual o segmento linear de cada espectro intercepta o eixo das abscissas. Com estes procedimentos o valor de energia de *band gap* é então convertido em comprimento de onda correspondente (λ) através da Equação de Planck (25) (LÓPEZ e GOMÉZ, 2012; LAN et al., 2014).

$$\lambda = 1240/h\nu \quad (25)$$

4.5.7 Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição dos tamanhos das nanopartículas de dióxido de titânio puro e das nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com lantânio 0,05%, samário 0,10% e TiO₂-La 0,05%-CMCD foram obtidas por um analisador de tamanho de partículas (NanoFlex, Microtrac) do Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina. A análise baseou-se no espalhamento dinâmico de luz num intervalo de análise de 0,8 nm até 6,5 μ m, sendo que para os ensaios foram dispersos 5 mg de nanopartículas em etanol de pureza analítica. A dispersão foi mantida em banho ultrassônico durante 1 h e então submetida aos ensaios.

No experimento de espalhamento dinâmico de luz, a amostra é iluminada por um feixe a laser de comprimento de onda único, consistindo na medida do alargamento da linha espectral pelo efeito Doppler (desvios do comprimento de onda emitido ou absorvido pelas moléculas que se aproximam ou afastam). A radiação espalhada, que contém a informação sobre o alargamento Doppler, é incidida sobre um tubo fotomultiplicador para contagem de fótons. O sinal é utilizado então de forma indireta, através de relações matemáticas, para a determinação do tamanho de partícula (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

4.5.8 Análise Superficial

A análise de área superficial e volume e tamanho dos poros foi realizada para as nanopartículas de TiO_2 puro, TiO_2 dopado com lantânio ou samário nas razões molares de 0,05% e 0,10% e para as nanopartículas dopadas com 0,05% de lantânio e funcionalizadas com carboximetil- β -ciclodextrina. Tal técnica empregou o equipamento Autosorb-1 (Quantachrome) da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

A análise baseou-se na adsorção de nitrogênio a 77 K para determinação das isotermas, sendo aplicada nesta metodologia a equação de Brunauer-Emmet-Teller, a qual foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. As análises do volume e de tamanho de poros foram avaliadas pelas isotermas de dessorção utilizando a relação matemática proposta por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (MEKSI et al., 2016; PENG et al., 2017b).

Estas análises foram realizadas com o propósito de avaliar o efeito da ancoragem das terras raras lantânio e samário, bem como da CMCD, nas características superficiais dos fotocatalisadores.

4.5.9 Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial

A análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) foi realizada em um analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG60/60H) do Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina no intuito de se determinarem possíveis reações de decomposição e oxidação das amostras de TiO_2 puro, TiO_2 -La 0,05%, TiO_2 -Sm 0,10% e TiO_2 -La 0,05%-CMCD, e para avaliar a presença de umidade e a composição das amostras. Nesta metodologia não houve necessidade de preparação prévia da amostra, a qual foi inserida em um cadinho de platina conectado a uma balança de precisão (termobalança), ficando este dentro de um forno e submetido a uma atmosfera controlada de nitrogênio com vazão de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Através de uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a amostra teve sua temperatura aumentada de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo sua massa registrada em função desta temperatura e do tempo, o que forneceu termogramas de decomposição térmica.

Concomitantemente à análise TGA, foi empregada a análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*) com o objetivo de avaliar possíveis transições de fase e sinterizações nos fotocatalisadores. As amostras seguiram a mesma rotina de aquecimento utilizada anteriormente. Porém, neste caso, a temperatura das amostras foi comparada com uma análise sem material (branco), sendo gerado um gráfico da diferença de temperatura entre as duas análises em função do tempo. Os casos em que $\Delta T = 0$ caracterizam-se por ausência de alterações químicas ou físicas. Entretanto, nos momentos em que a temperatura das amostras apresenta-se menor que o branco significava que ocorreu uma mudança endotérmica, tais como a desidratação ou mudança de cristalinidade. No sentido inverso teria ocorrido uma mudança exotérmica, tais como reações catalíticas ou cristalização (VOGEL, 2011).

4.5.10 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

O emprego da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS – *X ray Photoelectron Spectroscopy*) teve como objetivo avaliar a composição elementar da superfície das amostras de TiO₂ puro, TiO₂-La 0,05%, TiO₂-Sm 0,10% e TiO₂-La 0,05%-CMCD, além das energias de ligação dos elétrons da estrutura analisada através do seu estado de oxidação, sendo possível intuir sobre as possíveis interações superficiais. Nesta técnica as amostras não passaram por tratamento prévio, sendo somente depositadas sobre uma fita de carbono para fixação no suporte de aço e análise no espectrômetro de fotoelétrons (VSW HA-100, Vacuum Science Workshop) da Universidade de Campinas, o qual possui um analisador esférico com radiação monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). O espectro de alta resolução foi medido com energias de passagem constantes e iguais a 44 eV, sendo a pressão mantida sempre em valores inferiores a $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Os efeitos de carga foram corrigidos pelo deslocamento linear dos espectros gerados, tal que a linha de C1s tivesse uma energia de ligação de 284,6 eV.

4.6 CINÉTICA DE FOTOCATÁLISE

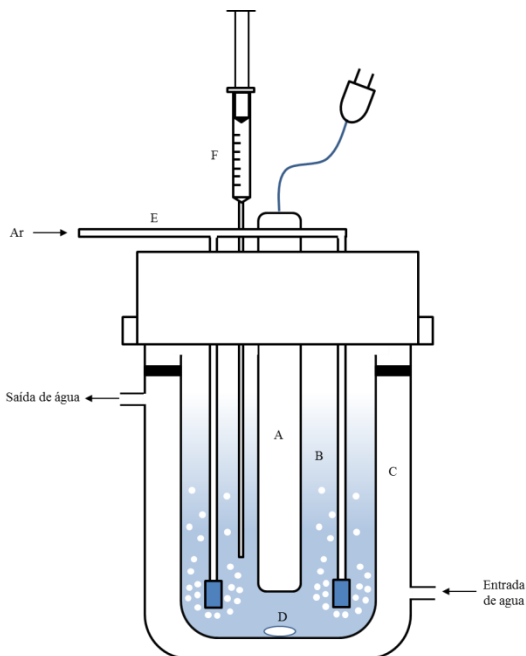
A avaliação do efeito fotocatalítico dos compostos sintetizados foi realizada em um reator constituído por dois tubos concêntricos, sendo o externo (D = 150 mm) construído em policloreto de vinila

(PVC) e o interno ($D = 100 \text{ mm}$) em quartzo revestido de alumínio para refletir a radiação ultravioleta (UV), conforme apresentado na Figura 10. Este sistema foi lacrado na parte superior, para evitar a perda de radiação, por uma tampa de PVC que suporta um cilindro de quartzo, o qual possui a fonte geradora de luz UV, um coletor de amostras e o sistema de distribuição de ar filtrado.

A fonte de radiação é uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W (Osram, HQL 80W E27), na qual foi retirado o bulbo original para evitar a absorção dos comprimentos de onda na faixa do UV, sendo este substituído por um bulbo cilíndrico de quartzo ($D = 40 \text{ mm}$, $L = 150 \text{ mm}$). Esta lâmpada emite luz com um comprimento de onda médio de 254 nm.

Figura 10 – Reator utilizado nas reações fotocatalíticas: (A) fonte de radiação UV; (B) meio reacional; (C) camisa; (D) barra magnética; (E) dispersor de ar e (F) coletor de amostra.





Fonte: Autor (2015).

As cinéticas foram conduzidas em triplicata no intuito de avaliar a degradação do azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, Vetec) e do cloridrato de propranolol ($C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl$, Fagron), os quais foram dispersos em 1,5 l de água destilada, obtendo-se uma solução com concentração de 10 e 25 $mg \cdot l^{-1}$, respectivamente, e pH aproximadamente igual a 6,0. Na sequência, a solução foi homogeneizada por agitador magnético (Quimis, model 261.2) para posterior adição das nanopartículas de TiO_2 puras, nanopartículas de TiO_2 dopadas com lantânio ou samário e funcionalizadas, numa proporção de 1 $g \cdot l^{-1}$, mantendo-se o sistema sob ausência de luz por 1 h para avaliação dos efeitos de adsorção. Amostras de 5 ml foram, então, coletadas a cada 15 min para análise em espectrofotômetro de absorção no UV-visível (Merck, Spectroquant PHARO 300), o qual foi operado em um comprimento de onda de 665 nm para o azul de metileno e 290 nm para o cloridrato de propranolol (BRASIL, 2010; DEVI; KUMAR, 2012; PARK et al., 2013; SANTIAGO-MORALES et al., 2013; TANVEER; GUYER, 2013; NAWAWI; NAWI, 2014; PEI et al., 2015; PÍŠŤKOVÁ et al., 2015; AL-MAJED et al., 2017; HE et al., 2017).

O experimento de fotocatalise foi iniciado após o período de ausência de luz, com coletas de 5 ml de solução a cada 5 min até completar um intervalo de tempo de 30 min de cinética. Posteriormente a este período, foram mantidas coletas a cada 10 min, até que se completasse 01 h. A vazão de ar foi mantida constante e igual a $3,0 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, com circulação ininterrupta de água na camisa do reator. Todas as amostras coletadas foram filtradas em membrana (Durapore, PVDF) com poros de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ para evitar a presença de particulados. De acordo com as necessidades, as soluções foram diluídas até que apresentassem valores de absorbância inferiores ou iguais a 1,0.

O mesmo procedimento foi executado para as soluções com os contaminantes sem a presença de fotocatalisadores, no intuito de avaliar o efeito da fotólise sobre o contaminante a ser degradado.

4.7 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO

As nanopartículas de TiO_2 puro e as nanopartículas dopadas com 0,05% de lantânio com e sem funcionalização de CMCD, as quais apresentaram as maiores atividades fotocatalíticas, foram submetidas a ensaios de avaliação das espécies reativas de oxigênio (ROS) geradas nos mecanismos de fotocatalise. Agentes sequestrantes específicos para cada espécie formada foram empregados nos ensaios. O álcool isopropílico foi empregado como sequestrante de radicais $\bullet\text{OH}$ e a l-histidina como sequestrante de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), sendo os experimentos realizados em sistemas reacionais distintos e com concentração de 20 mM de cada agente sequestrante. Os testes foram realizados em condições semelhantes às empregadas para análise da atividade fotocatalítica das nanopartículas na degradação do azul de metileno, porém com valores de pH da solução aproximadamente iguais a 7,0 quando utilizado o sequestrante de $^1\text{O}_2$, de modo a garantir que este fosse superior ao pKa da histidina ($\text{pKa} = 6,0$), pois a reação entre o sequestrante e o oxigênio singlete ocorre somente em condições neutras ou alcalinas, ou seja, em condições nas quais a histidina está protonada (SCULLY JR.; HOIGNÉ, 1987; CASTAÑO et al., 2015; MATTILA et al., 2015; XU et al., 2015; FOTIOU et al., 2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dopagem do dióxido de titânio com terras raras e a posterior funcionalização com ciclodextrina, no intuito de melhorar a eficiência fotocatalítica, foi avaliada através de análises físicas, químicas e cinéticas. Os resultados foram embasados e comparados com a literatura descrita nos capítulos anteriores.

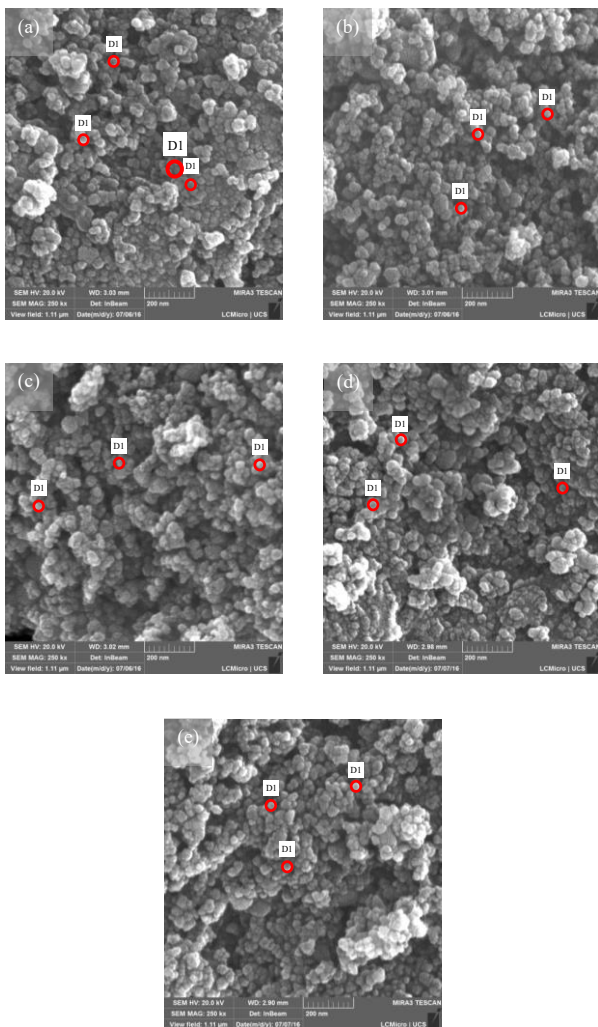
As análises e resultados obtidos são apresentados e discutidos com o objetivo de avaliar se os métodos aplicados, bem como as premissas da tese, estão coerentes com a proposta.

5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

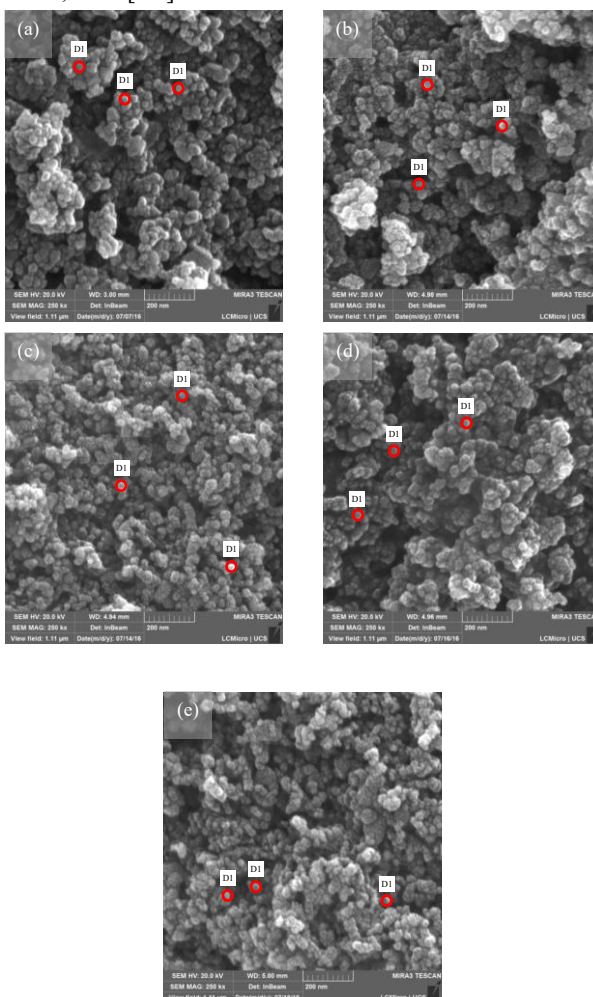
Nas Figuras 11 e 12 são apresentadas as micrografias obtidas com SEM-FEG das nanopartículas de dióxido de titânio dopadas em meio reacional constituído por razões molares de 0,03% a 0,30% de lantânio ou samário, respectivamente.

Figura 11 – Imagens obtidas por SEM-FEG, com ampliação de 250000 para: (a) $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,03%; (b) $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%; (c) $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,10%; (d) $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,15% e (e) $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,30%. [D1] \approx 40 nm



Fonte: o autor (2017).

Figura 12 – Imagens obtidas por SEM-FEG, com ampliação de 250000 para: (a) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ 0,03%; (b) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ 0,05%; (c) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ 0,10%; (d) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ 0,15% e (e) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ 0,30%. [D1] \approx 40 nm



Fonte: o autor (2017).

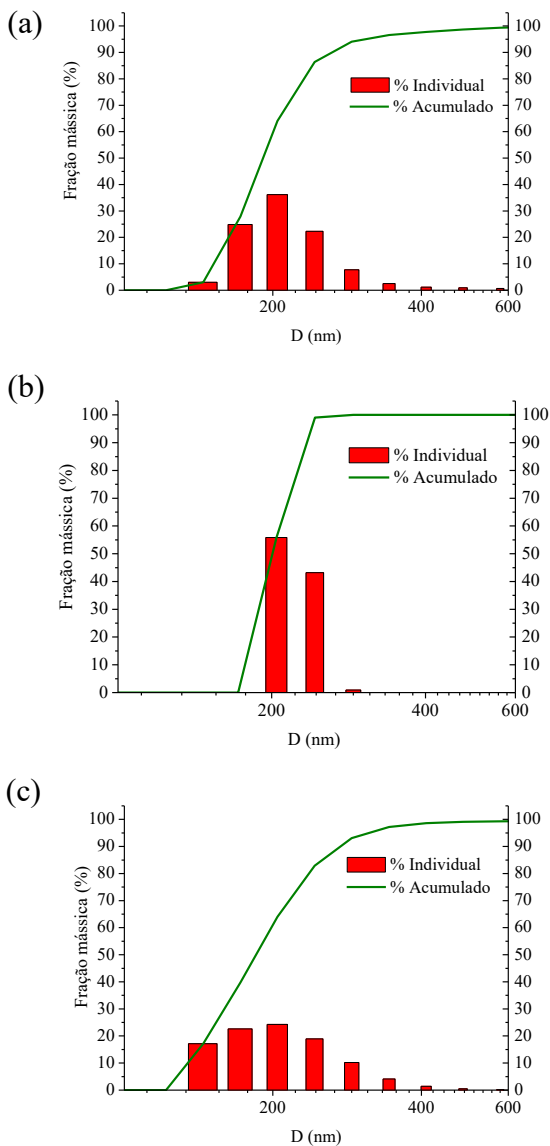
As imagens mostram que o processo de dopagem via ultrassom, seguido por calcinação, e o percentual de agente dopante não interferem significativamente nas características morfológicas das nanopartículas. Em todas as condições experimentais de dopagem são obtidos aglomerados com tamanhos próximos a 180 nm, constituídos em sua

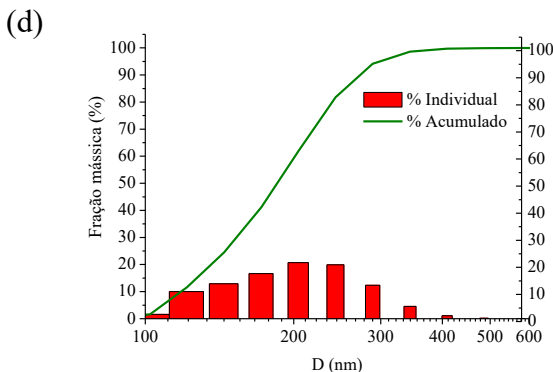
grande maioria por nanopartículas de tamanho próximo a 40 nm e de formato esférico. Estas características são similares aos aglomerados e às nanopartículas de dióxido de titânio obtidas por Yermokhina et al. (2011) e Le et al. (2015) em processos sem dopagem.

5.1.2 Distribuição do Tamanho de Partículas

Os resultados obtidos das análises de distribuição do tamanho de partículas, apresentados na Figura 13, confirmam a formação dos aglomerados constituídos pelas nanopartículas e com tamanhos médios da ordem de 180 nm e corroboram com os resultados obtidos com MEV-FEG. O tamanho médio dos aglomerados de dióxido de titânio sem dopagem é de $190,8 \pm 38,1$ nm, enquanto para os aglomerados de $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%$ e $\text{TiO}_2\text{-Sm } 0,10\%$ e $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%\text{-CMCD}$ são $201,2 \pm 20,84$ nm, $184,7 \pm 51,7$ nm e $185,5 \pm 59,9$ nm, respectivamente. O tamanho dos aglomerados varia usualmente de 150 a 600 nm, porém é perceptível uma distribuição irregular, tendendo à formação de aglomerados com menores dimensões, na faixa de 150 a 250 nm. No entanto, quando as nanopartículas são funcionalizadas com carboximetil- β -ciclodextrina, há uma tendência na formação de aglomerados na faixa de até 100 nm, com uma dispersão muito similar entre todas as faixas.

Figura 13 – Distribuição de tamanhos de partículas para: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2 -La 0.05%; (c) TiO_2 -Sm 0.10%. e (d) TiO_2 -La 0.05%-CMCD.





Fonte: o autor (2017).

Após o processo de dopagem das nanopartículas de dióxido de titânio com lantânio ($\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%$), a distribuição de tamanho dos aglomerados é mais estreita, o que implica em aglomerados com maior regularidade nas suas dimensões, porém com um diâmetro médio superior em relação as outras amostras analisadas, conforme observado na Figura 13 (b). Após o processo de dopagem com samário ($\text{TiO}_2\text{-Sm } 0,10\%$) ou funcionalização com CMCD ($\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%\text{-CMCD}$), a distribuição de tamanho dos aglomerados é mais larga que os aglomerados constituídos pelo dióxido de titânio sem dopagem, o que implica em aglomerados com menor regularidade nas dimensões, demonstrados nas Figuras 13(c) e 13(d). Embora a diferença seja sutil, as variações na regularidade no tamanho dos aglomerados é um indicativo de que a energia de superfície das nanopartículas é modificada pela incorporação de agentes dopantes, devido possivelmente às mudanças de sítios reativos da superfície pela interação com os agentes dopantes e funcionalização com moléculas. É bem provável que estes compostos modifiquem o arranjo da estrutura cristalina ou os estados de energia da superfície das nanopartículas de dióxido de titânio, a ponto de modificarem as distribuições de energia das nanopartículas. Estas mudanças são sutis, mas podem alterar as condições físicas de interação entre as nanopartículas de dióxido de titânio dopado e funcionalizado e, com isso, proporcionarem diferentes distribuições de tamanho de aglomerados. Porém a confirmação deste efeito deverá ser avaliada através de procedimentos experimentais que proporcionem a alteração da energia de superfície das nanopartículas.

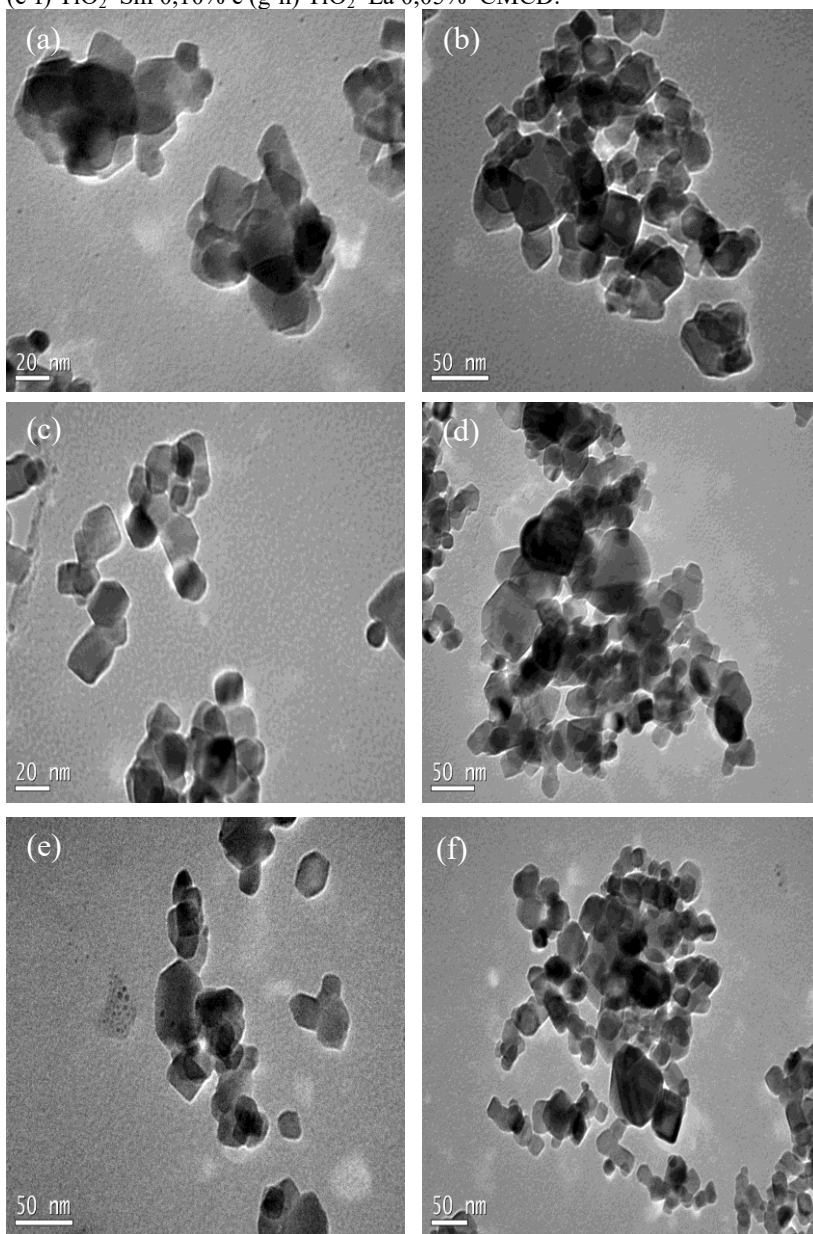
A maior dispersão para as nanopartículas funcionalizadas com CMCD, tendendo à formação de agregados com menores dimensões, pode estar relacionada à capacidade estabilizante deste oligossacarídeo, o qual, ao recobrir a superfície do fotocatalisador, reduz a atração entre as nanopartículas. Estes efeitos foram observados também nas pesquisas de Attarchi, Montazer e Toliyat (2013), os quais empregaram um compósito de $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\beta\text{-CD}$ para a degradação de azul de metileno, Zhang, Wang e Yang (2014), que realizaram um processo de coprecipitação para ancoragem de $\beta\text{-CD}$ em Fe_3O_4 , Agócs et al. (2016), que avaliaram o efeito de fotodegradação de azul de metileno por TiO_2 e $\beta\text{-CD}$ distintamente dispersos em água, e Sharavath et al. (2016), os quais analisaram a degradação do mesmo corante empregando $\text{TiO}_2/\beta\text{-CD}$ /Grafeno.

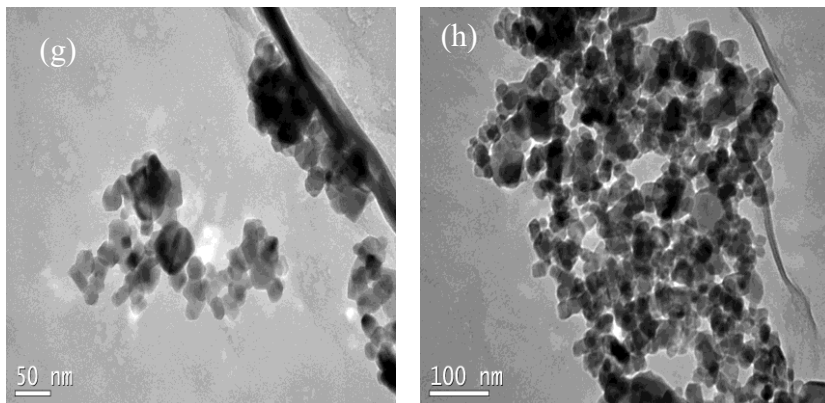
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As nanopartículas de TiO_2 puro e dopadas com lantânio ou com samário foram avaliadas com microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 14. As imagens mostram que as nanopartículas têm características de estruturas cristalinas, com formatos regulares contendo arestas e bordas bem definidas, independentemente do processo de dopagem por ultrassom. O tamanho das nanopartículas é da ordem de dezenas de nanômetros, variando de 20 a 50 nm, e não apresentam defeitos estruturais significativos. Estes resultados contribuem para a confirmação de que os processos de dopagem por ultrassom e a funcionalização com CMCD não promovem variações no arranjo cristalino nem defeitos extrínsecos significativos. A não formação destes defeitos na estrutura do dióxido de titânio, pelos processos de dopagem e funcionalização, é importante para a atividade fotocatalítica da nanopartículas, pois os mecanismos de fotocatalise estão diretamente associados com as propriedades de superfície do TiO_2 . Desta forma, como os defeitos cristalinos na superfície são centros espalhadores de fótons e de portadores eletrônicos, os mesmos podem afetar negativamente a eficiência fotocatalítica da nanoestrutura (AHMED et al., 2011; BESSERGENEV et al., 2015; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

Da mesma forma que apresentado pelas micrografias de SEM-FEG, as nanopartículas tendem a formar aglomerados com dimensões superiores a 100 nm.

Figura 14 – Imagens obtidas com MET para: (a-b) TiO_2 ; (c-d) TiO_2 -La 0,05%; (e-f) TiO_2 -Sm 0,10% e (g-h) TiO_2 -La 0,05%-CMCD.





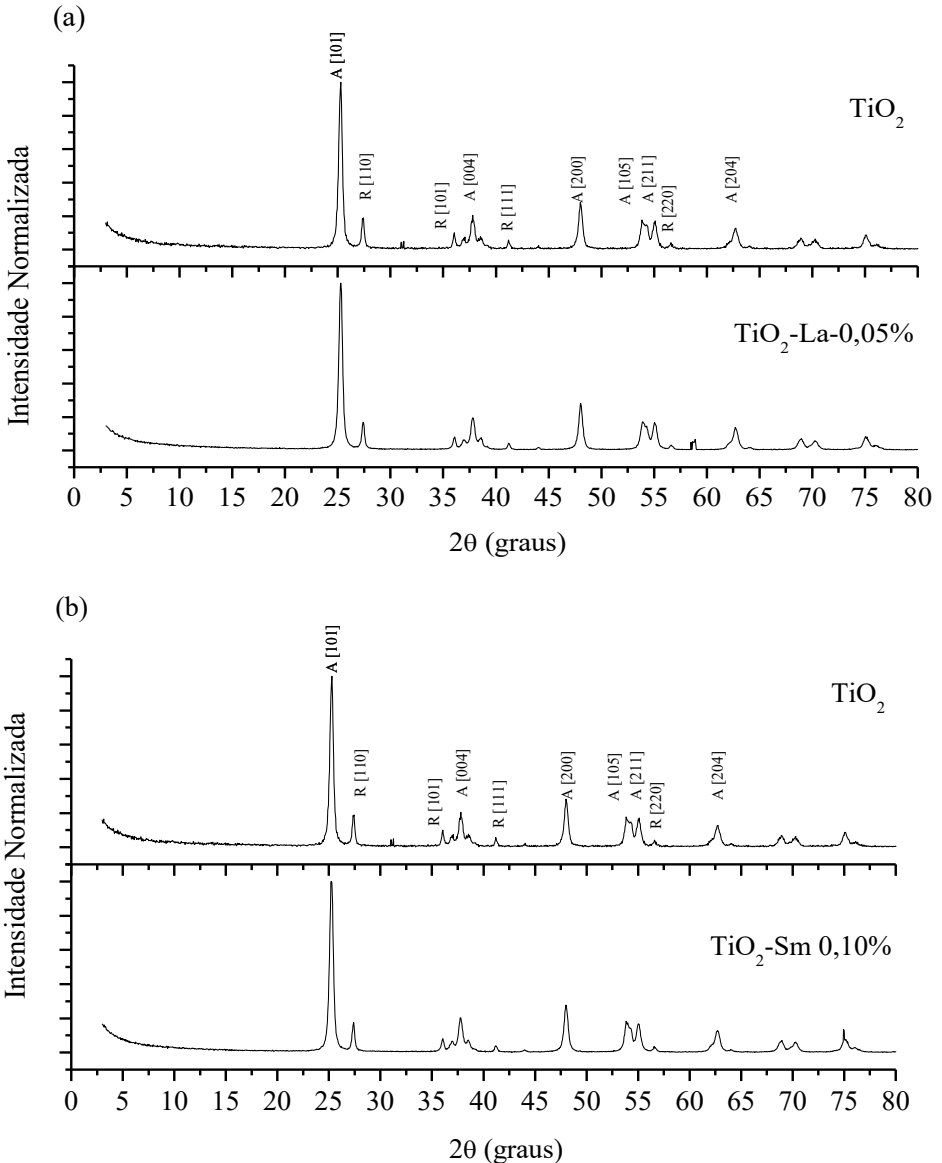
Fonte: o autor (2017).

5.1.4 Difração de Raios X (DRX)

As análises por microscopia eletrônica não revelaram alterações significativas na morfologia e no tamanho médio das nanopartículas e dos aglomerados pelos processos de dopagem com lantânio ou com samário por ultrassom, bem como após funcionalização. No entanto, no intuito de corroborar com estes resultados e avaliar possíveis mudanças na estrutura cristalina pelo processo de dopagem por ultrassom seguido de calcinação, foram realizadas análises de difração de raios-x.

As Figuras 15(a) e 15(b) apresentam os difratogramas de raios-x obtidos para as nanopartículas de TiO_2 puro e dopadas com 0,05% de lantânio ou 0,10% de samário, respectivamente. Os difratogramas foram comparados com os padrões da fase anatase (COD n.º 9009087) e da fase rutilo (COD n.º 9009084) normalmente presentes na estrutura cristalina do TiO_2 puro. A proporção entre as magnitudes dos picos de difração é mantida e não são observados deslocamentos dos picos de difração após o processo de dopagem. Logo, é possível verificar que as fases de anatase e de rutilo das nanopartículas dopadas com o lantânio ou com o samário possuem proporções iguais às das nanopartículas de dióxido de titânio puro. A presença das terras raras utilizadas como dopantes não foi identificada nesta análise devido à baixa concentração utilizada, não sendo possível a detecção dos traços destes lantanídeos pelo DRX. Estes resultados reforçam a hipótese de que o processo de dopagem por ultrassom seguido de calcinação não influencia significativamente na estrutura cristalina das nanopartículas nem na proporção entre as fases anatase e rutilo.

Figura 15 – Difratogramas de raios X obtidos para: (a) $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05% e (b) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ 0,10%. Comparação com os difratogramas obtidos para o dióxido de titânio, óxido de lantânio e óxido de samário. (A: anatase e R: rutilo).



Os resultados de DRX reforçam a hipótese de que o processo de dopagem por ultrassom e o processo de tratamento térmico durante a calcinação não fornecem energia suficiente para a substituição de átomos de titânio ligados à estrutura cristalina do TiO_2 por átomos de lantânio ou de samário, considerando que os raios atômicos do samário e do lantânio são superiores ao raio atômico do Ti^{4+} , conforme relatado na literatura e explanado anteriormente.

O refinamento com Rietveld a partir dos dados de DRX, apresentado na Tabela 5, foi empregado com o objetivo de avaliar se a presença dos íons dopantes, La^{3+} e Sm^{3+} , afeta a estrutura cristalina do TiO_2 durante o processo de dopagem. Os resultados mostram que as frações das fases de anatase e de rutilo, bem como os parâmetros de rede da célula unitária do dióxido de titânio, apresentaram pequena variação após os processos de dopagem por ultrassom e pelo tratamento térmico. A pequena variação pode ser um indicativo de que os dopantes de samário ou de lantânio estão dispersos sobre a superfície do TiO_2 e não fazendo substituições nas células unitárias. A dopagem das nanopartículas está ocorrendo possivelmente apenas na superfície, considerando que o volume cristalino das nanopartículas do dióxido de titânio não está sofrendo mudanças significativas no seu arranjo cristalino. Na superfície das nanopartículas de dióxido de titânio podem estar ocorrendo ligações do tipo La-O-Ti ou Sm-O-Ti , que modificam a propriedade de superfície e limitam o crescimento dos cristalitos de dióxido de titânio. Resultados similares foram obtidos em estudos empregando lantânio, samário e neodímio dopados via método sol-gel em dióxido de titânio. (PAOLA et al., 2011; LAN et al., 2014; RESZCZYŃSKA et al., 2014; WANG et al., 2015a; LEI et al., 2016).

A partir dos difratogramas também foi determinado o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de dióxido de titânio puro e dopados, conforme Tabela 5. Foi empregando o método de Scherrer com $k = 0,89$ (considerando cristalitos esféricos) e os picos de DRX referentes às fases de anatase e de rutilo. Os valores determinados para os tamanhos de cristalitos são da ordem do tamanho médio das nanopartículas, observados pelas microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. Estes resultados comprovam que as nanopartículas dopadas estão ausentes de defeitos cristalinos extrínsecos, ou seja, o processo de dopagem não promove danos à estrutura cristalina de dióxido de titânio.

Tabela 5 – Parâmetros determinados com as análises com Rietveld a partir dos difratogramas de DRX para as nanopartículas de TiO_2 , TiO_2 -La 0,05% e de TiO_2 -Sm 0,10%.

Amostra	Anatase		Rutilo		Parâmetros do refinamento			
	Parâmetros da célula unitária (Å)	Quantidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Parâmetros da célula unitária (Å)	Quantidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)	R_B	X^2
TiO_2	a = 3,78586	83,3	38,32	a = 4,59420	16,7	26,80	4,3	2,1
	b = 3,78586			b = 4,59420				
	c = 9,50939			c = 2,95921				
TiO_2 -La 0,05%	a = 3,78211	86,3	38,20	a = 4,58913	13,7	27,96	4,5	3,9
	b = 3,78211			b = 4,58913				
	c = 9,49634			c = 2,95644				
TiO_2 -Sm 0,10%	a = 3,78186	86,5	38,02	a = 4,58912	13,5	27,87	3,7	2,9
	b = 3,78186			b = 4,58912				
	c = 9,49621			c = 2,95563				

* Padrão instrumental de DRX utilizado nos cálculos foi do silício monocristalino.

Fonte: o autor (2017).

As análises realizadas por Rietveld apresentaram fatores de qualidade de ajuste, denominados parâmetros de Bragg (R_B) e qui-quadrado (X^2) reduzidos, o que torna os dados calculados para a estrutura cristalina confiáveis em relação à representação das dimensões reais dos cristalitos, bem como em relação a sua composição química, conforme descrito por Dutta et al. (2002), Manik, Dutta e Pradhan (2003) e Kim et al (2017), os quais analisaram o dióxido de titânio puro. Os resultados de DRX, associados com os resultados de microscopia, corroboram com a hipótese de que o processo de dopagem por ultrassom seguido de calcinação não causa modificações significativas na morfologia e na estrutura cristalina das nanopartículas de dióxido de titânio. Na ausência de defeitos e considerando que os raios atômicos das espécies de La^{3+} e de Sm^{3+} são maiores que os raios atômicos das espécies de Ti^{4+} , é bem possível que não ocorra a sua substituição pelos agentes dopantes. Nestas condições, espera-se que as espécies de lantânio e de samário ocupem interstícios entre os grãos da estrutura cristalina do dióxido de titânio, realizando ligações químicas.

5.1.5 Análise Superficial

A partir dos resultados obtidos pelos modelos matemáticos de BET e BJH, apresentados na Tabela 6, é possível concluir que as nanopartículas possuem em sua superfície uma estrutura mesoporosa, uma vez que os poros possuem diâmetros entre 2 e 50 nm (ASUHA; ZHOU; ZHAO, 2010). Os valores de diâmetro de poros são praticamente iguais, não tendo diferenças significativas, entre as nanopartículas dopadas, funcionalizadas ou de TiO_2 puro. É esperado que estas características não sejam modificadas devido à baixa concentração dos agentes dopantes, conforme dados similares obtidos em estudos empregando TiO_2 dopado com lantânio via método sol-gel (LI et al., 2015; MALENGREAUX et al., 2017).

As tênues mudanças que ocorrem na área superficial das nanopartículas do fotocatalisador quando dopadas com 0,10% de samário ou quando funcionalizadas com carboximetil- β -ciclodextrina, ratificam os dados obtidos nas análises de distribuição de tamanho de partículas e Rietveld. No caso da dopagem com samário, percebe-se uma sutil redução no tamanho do cristalito, o que poderia causar o aumento de área superficial, atrelada a uma distribuição mais ampla no tamanho dos agregados, conduzindo ao menor diâmetro médio dentre as nanopartículas analisadas. Para a funcionalização com CMCD,

possivelmente ocorreu um incremento na área superficial devido à estabilização que este oligossacarídeo ocasiona, conferindo diâmetros de agregados em faixas menores do que às aquelas observadas para as demais nanopartículas analisadas, o que ocasionaria uma maior área superficial disponível.

Tabela 6 – Parâmetros superficiais relativos ao TiO₂ puro, dopado com lantânio ou samário e funcionalizado com CMCD após dopagem com lantânio.

	TiO ₂	TiO ₂ – La 0,05%	TiO ₂ – La 0,10%	TiO ₂ – Sm 0,05%	TiO ₂ – Sm 0,10%	TiO ₂ -La 0,05%- CMCD
Área Superficial (m ² ·g ⁻¹)	46,2	44,5	49,4	62,6	51,8	51,77
Volume dos poros (mm ³ ·g ⁻¹)	285,8	228,1	323,6	436,1	323,7	284,4
Diâmetro dos poros (Å)	22,8	23,0	22,8	22,9	22,8	22,9

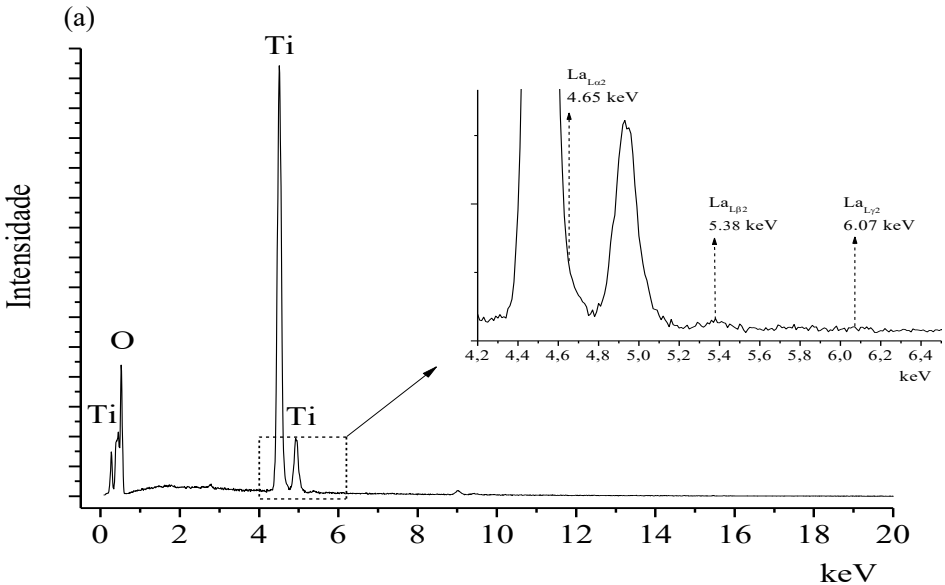
Fonte: o autor (2017).

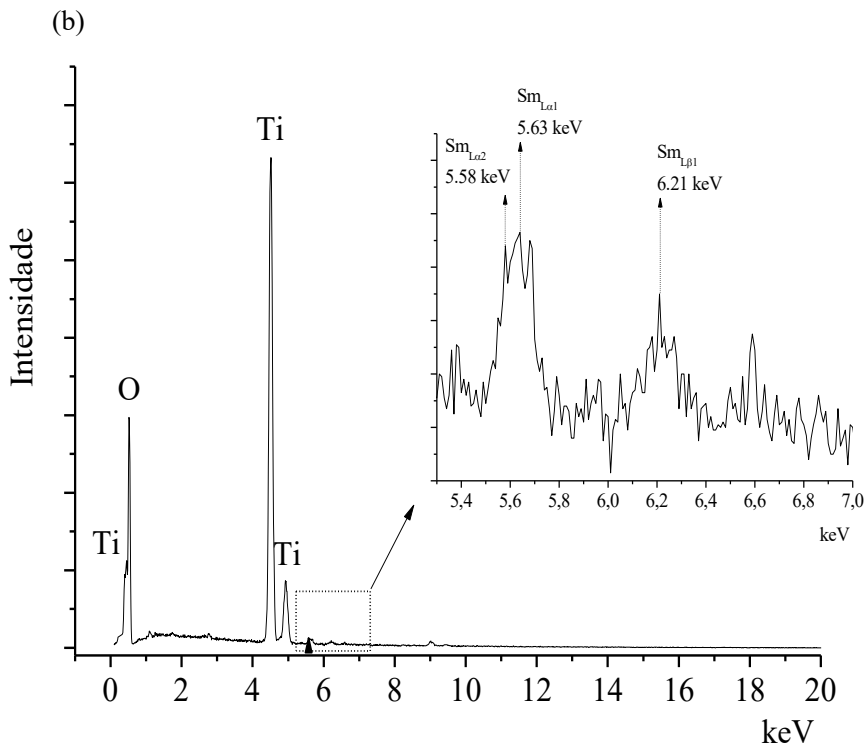
Estes resultados também corroboram com aqueles obtidos pelas análises de DRX e TEM, evidenciando que não ocorreram alterações morfológicas ou na estrutura cristalina de forma significativa após o processo de dopagem com ultrassom. Portanto, pode-se definir que o aumento da atividade fotocatalítica não se deve à alteração estrutural ou à área superficial, mas provavelmente a outros fatores relativos à superfície, tais como defeitos gerados por elementos dopantes.

5.1.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Há possibilidade de que a dopagem dos lantanídeos por ultrassom esteja ocorrendo por mecanismos de adsorção, desta forma, é esperada uma quantidade pequena de elementos dopantes na estrutura do dióxido de titânio e uma dopagem apenas da superfície das nanopartículas. A Figura 16 mostra os espectros de energia dispersiva (EDS) obtidos com as amostras de dióxido de titânio dopadas com lantânio ou samário. Embora não seja a técnica mais adequada, os resultados de EDS mostram traços de lantânio e de samário, indicando a presença destes lantanídeos em baixas concentrações nas nanopartículas.

Figura 16 – Espectro EDS para: (a) $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,30% e (b) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ 0,30%.





Fonte: o autor (2017).

A Figura 16(a) mostra o espectro de EDS obtido com as nanopartículas dopadas com lantânio na condição reacional de maior concentração molar e mostra a presença das espécies de lantânio. A Figura 16(b) evidencia a presença das espécies de samário após a dopagem do dióxido de titânio com a concentração molar de 0,30% deste lantanídeo. Em todas as análises é possível perceber pequenas quantidades de samário e de lantânio nas nanopartículas, sendo este resultado esperado, uma vez que estas espécies devem estar adsorvidas nas nanopartículas de dióxido de titânio e não fazendo parte da estrutura cristalina como um elemento substitucional, ratificando os dados obtidos através de DRX. Para as nanopartículas dopadas em razões molares inferiores a 0,30% não foi possível a detecção, semelhante ao verificado na pesquisa de Grujić-Brojčin et al. (2014), os quais aplicaram a metodologia sol-gel para dopagem do TiO₂ com lantânio.

Os picos obtidos nos espectros acima são característicos dos elementos lantânio e samário, sendo semelhantes aos detectados nas pesquisas de Zhu et al. (2017), que doparam BaSnO₃ com lantânio, e Cruz et al. (2011), os quais analisaram a aplicação de samário na dopagem do dióxido de titânio pelo método sol-gel.

5.1.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 17(a) são apresentados os espectros de FT-IR obtidos para as nanopartículas dopadas e para as nanopartículas de TiO₂ puro. Em todos os espectros há bandas de transmitância entre 3000-3500 cm⁻¹, correspondentes aos modos de vibração de alongamento dos grupos hidroxila ou de hidrogênio ligado à água e bandas de transmitância entre e 1620-1630 cm⁻¹ correspondentes aos modos de vibração associados à flexão de grupos O–H–O ligados na superfície do dióxido de titânio (SHOJAIE; LOGHMANI, 2010; LAN et al., 2014; MYILSAMY et al., 2015; LIU et al., 2016).

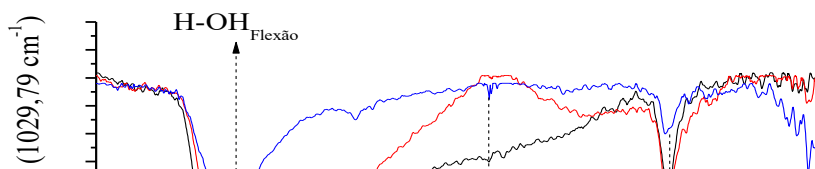
O aumento na intensidade nas bandas de transmitância citadas acima para as nanopartículas dopadas com samário e com lantânio pode estar relacionado com um acréscimo na densidade de grupos OH ou de moléculas de água adsorvidas na superfície das nanoestruturas. A presença em maior quantidade destes compostos na superfície das nanopartículas é um fator importante para o aumento da atividade fotocatalítica. Tanto os grupos hidroxila ligados quanto as moléculas de água adsorvidas podem interagir com as vacâncias das estruturas eletrônicas das nanopartículas e reduzir a taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Este efeito deverá aumentar o tempo de vida das mesmas como agentes fotocatalíticos, bem como aumentar a formação de radicais hidroxila na superfície das nanopartículas dopadas (ASAL et al., 2011; JAIMY; GOSH; WARRIER, 2012; CHENG et al., 2016b; LIU et al., 2016; ZHOU et al., 2016).

No espectro de FT-IR apresentado na Figura 17(b), obtido com as nanopartículas de dióxido de titânio, é possível observar uma banda no número de onda igual a 476 cm⁻¹, relativa a presença de modos vibracionais associados às ligações do tipo Ti–O–Ti. No entanto, após a dopagem por processo de ultrassom com lantânio ou samário estas bandas são deslocadas para números de ondas menores, referentes a modos de vibração de maior energia, possivelmente associados às ligações de Ti–O–La e de Ti–O–Sm (SIBU et al., 2002; SAIF; ABDEL-

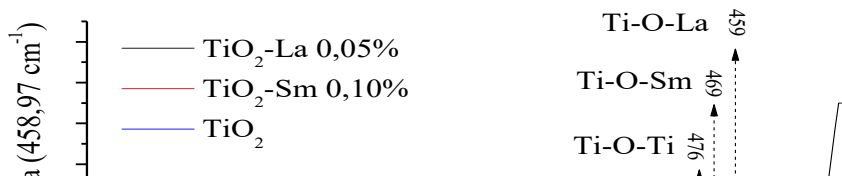
MOTTALEB, 2007; NIE et al., 2013; LEI et al., 2016; ZHANG et al., 2017). A hipótese é que estes deslocamentos possivelmente foram gerados pelo processo de dopagem com ultrassom.

Figura 17 – Espectros de FT-IR com transmitância normalizada obtidos para as nanopartículas de TiO_2 puro e para as nanopartículas dopadas com lantânio ou samário para: (a) intervalo de números de onda entre 4000 a 1000 cm^{-1} e (b) intervalo entre 800 e 400 cm^{-1} .

(a)



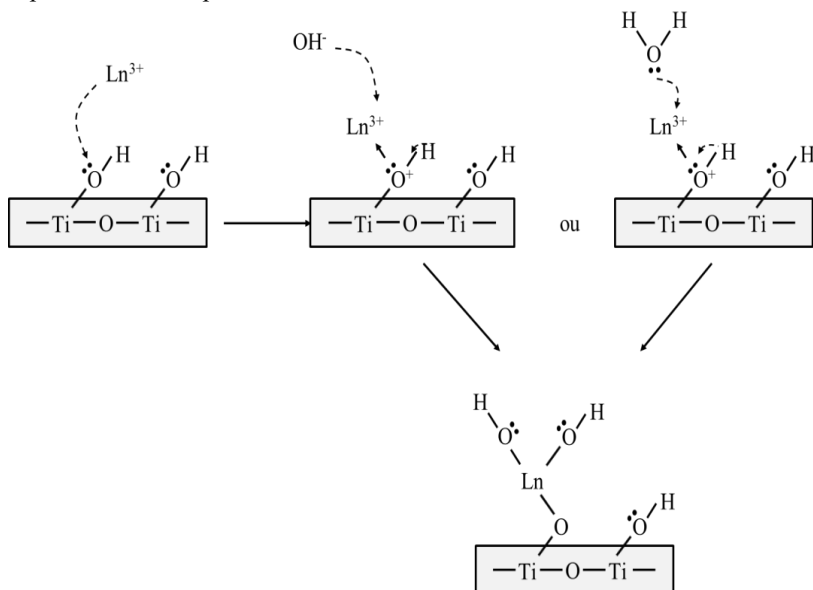
(b)



Fonte: o autor (2016).

A partir dos resultados com DRX, EDS e FT-IR, e considerando raio iônico das espécies La^{3+} e Sm^{3+} sendo superiores ao raio iônico da espécie Ti^{4+} , é possível considerar a hipótese de que com o processo de dopagem empregando ultrassom, os lantanídeos possivelmente sejam adsorvidos quimicamente na superfície das nanopartículas de TiO_2 e não estejam substituindo elementos de oxigênio ou titânio na estrutura cristalina das nanopartículas. Provavelmente, estes íons formam ligações do tipo Ti-O-La ou Ti-O-Sm nas superfícies das nanopartículas, que são passivadas por grupos OH^- ou por moléculas de H_2O . Como resultado desta passivação, são observados aumentos de intensidade nas bandas de transmitância dos espectros de FT-IR. A Figura 18 ilustra esquematicamente as possíveis ligações das espécies dopantes de lantânio ou de samário na superfície das nanopartículas de TiO_2 , considerando a hipótese de que com a dopagem do dióxido de titânio ocorre o aumento da densidade de grupos OH^- ou de moléculas de água na superfície das nanopartículas.

Figura 18 – Ilustração representativa da adsorção de lantânio ou samário na superfície das nanopartículas de TiO_2 .



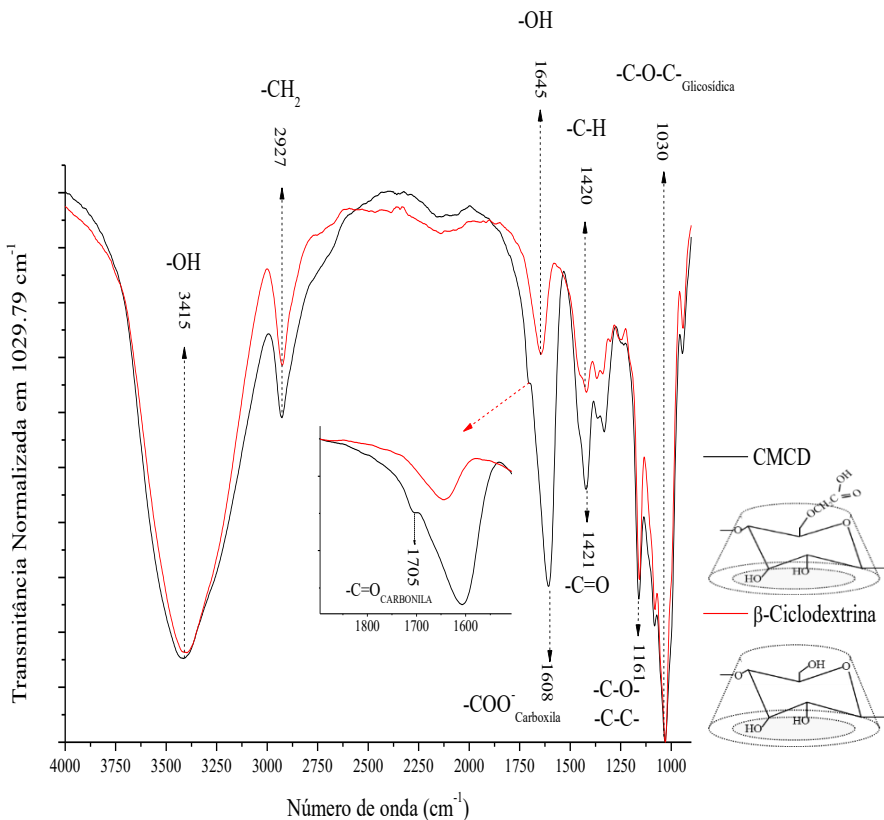
Fonte: o autor (2017).

No intuito de melhorar a atividade fotocatalítica pelo aumento da densidade das moléculas do composto a ser degradado na superfície das nanopartículas de TiO_2 , buscou-se a funcionalização com a molécula carboximetil- β -ciclodextrina, a qual, por suas características supracitadas, tende a ser eficaz na captura de compostos orgânicos. Todavia, para que fosse possível a inclusão desta na superfície das nanopartículas de TiO_2 dopadas foi necessário inicialmente a sua síntese a partir da β -ciclodextrina.

A Figura 19 apresenta os espectros de FT-IR obtidos para a β -CD e para a CMCD. A análise foi apresentada somente no intervalo de números de onda entre 4000 a 900 cm^{-1} , pois fora desta região as diferenças não foram significativas. A partir dos resultados obtidos nos espectros com transmitância normalizada é possível verificar que existem duas bandas bem definidas, com iguais intensidades, tanto para a β -ciclodextrina quanto para a carboximetil- β -ciclodextrina. O primeiro caso corresponde à banda na região de 1030 cm^{-1} , a qual é relativa aos modos vibracionais correspondentes aos grupos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ e inerentes às ligações glicosídicas, conforme descrito por Badruddoza et al. (2012). A

segunda similaridade ocorre em 3415 cm^{-1} , sendo este número de onda relativo à presença de grupos OH, segundo Lv et al. (2012).

Figura 19 – FT-IR normalizado das estruturas de β -CD e CMCD na região de número de onda entre $4000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: o autor (2016).

No entanto, a formação da CMCD pode ser evidenciada principalmente por variações na intensidade das bandas que ocorrem entre os espectros. Uma destas variações ocorre em números de onda na região próxima de 1420 cm^{-1} . No caso da β -ciclodextrina esta banda possivelmente é originada pela presença de ligações $-\text{CH}$, segundo Silverstein e Webster (2000). Todavia, é possível observar que para a

carboximetil- β -ciclodextrina esta banda é mais intensa, o que provavelmente ocorra devido à presença de grupos -C=O , dos ânions carboxilatos presentes nesta estrutura, conforme descrito por Kono e Teshirogi (2015), sobrepostos aos modos vibracionais de ligações -CH , também pertinentes a esta molécula formada, o que acentua o sinal da transmitância.

No mesmo sentido, é possível observar, no espectro da CMCD, que os números de onda próximos à região de 1600 cm^{-1} tornam-se mais intensos devido ao surgimento de grupos COO^- dos ânions carboxilato, representados pelo pico em 1608 cm^{-1} e inerentes a esta ciclodextrina derivada, segundo Prabakaran e Jayakumar (2009) e Badruddoza et al. (2011). Como a estrutura original já possui bandas nesta região, inerentes aos grupos hidroxila, conforme descrito por Jin (2013) e Wang et al. (2016b), ocorre uma sobreposição destes com os picos dos ânions carboxilato, aumentando a intensidade da banda para a CMCD. Neste sentido, através da rota química empregada para alteração da ciclodextrina original, espera-se que alguns grupos hidroxila sejam removidos da superfície desta em substituição aos grupos de ácido carboxílico.

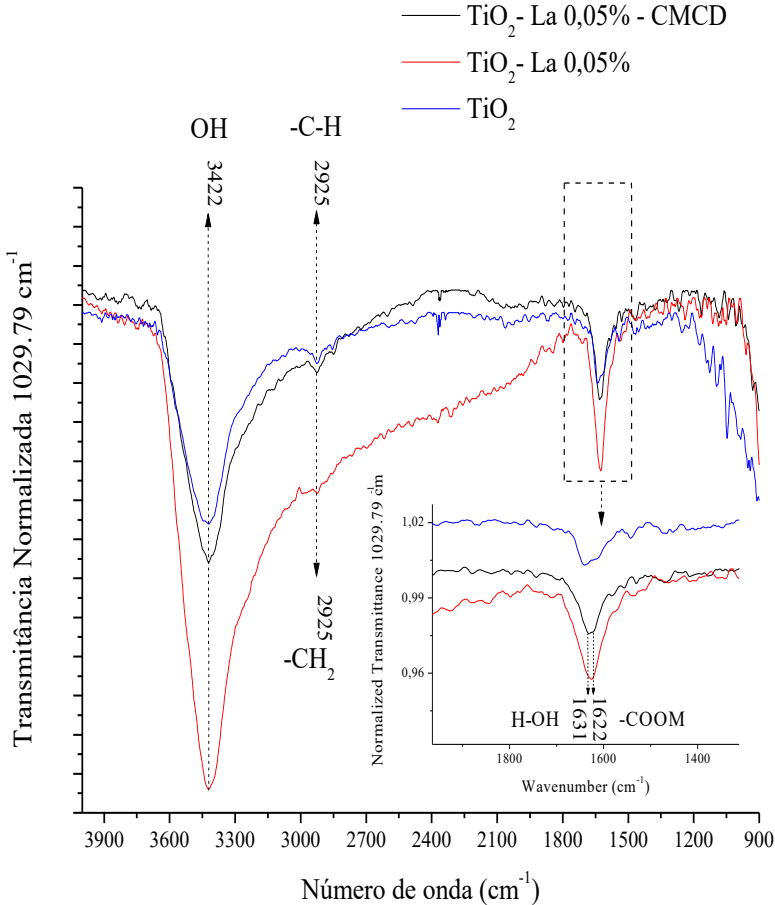
No entanto, conforme Prabakaran e Gong (2008), Badruddoza et al. (2011) e Lv et al. (2012), um dos principais indicadores da ligação do grupo carboximetil na estrutura da β -CD deve-se ao grupo -C=O da carbonila, o qual na Figura 19 é visualizado em 1705 cm^{-1} , confirmando-se, desta forma, a carboximetilação.

Conforme explanado anteriormente, após formação da CMCD, a qual apresentou rendimentos de 61%, a mesma foi funcionalizada sobre a superfície das nanopartículas de TiO_2 dopadas com 0,05% de lantânio. Neste sentido, também foi realizada análise de espectroscopia no infravermelho com o objetivo de identificar bandas que auxiliem na tese de funcionalização do fotocatalisador, a partir da rota química empregada.

Nos espectros de 4000 a 900 cm^{-1} , apresentados na Figura 20, são perceptíveis as alterações nas bandas nas regiões 1630 e 3420 cm^{-1} associados ao aumento da quantidade dos grupos hidroxila ou de moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas quando é incluído o lantânio ao dióxido de titânio, conforme mecanismo anteriormente suposto. As mudanças observadas nestas bandas corroboram com a hipótese de alteração da energia superficial das nanopartículas após funcionalização com a ciclodextrina derivada. Porém, após a funcionalização com CMCD, as intensidades destas bandas diminuíram novamente, o que possivelmente ocorre devido à

remoção destes grupos presentes na superfície do dióxido de titânio para que seja possível a ancoragem da CMCD durante a reação química de acoplamento, conforme observado nas pesquisas de Yuan et al. (2010) ao funcionalizarem o dióxido de titânio com β -CD via deposição superficial.

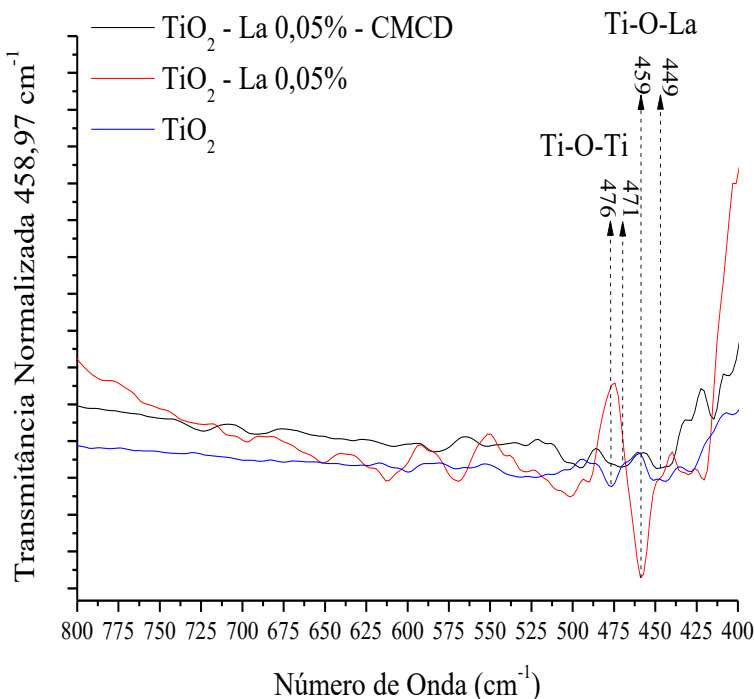
Figura 20 – FT-IR normalizado para as amostras de TiO_2 puro, TiO_2 -La 0,05% e TiO_2 -La 0,05%-CMCD na região de número de onda entre 4000-900 cm^{-1} .



Fonte: o autor (2016).

Nestas bandas de maior intensidade ainda surgem dois aspectos que reforçam a hipótese de ancoragem da carboximetil- β -ciclodextrina na superfície das nanopartículas dopadas. O modo vibracional associado à banda em 1622 cm^{-1} está relacionado às ligações dos grupos $-\text{COOM}$, com M representando um metal, que neste caso é o titânio, indicando que a CMCD reagiu com os grupos hidroxila da superfície do dióxido de titânio (BADRUDDOZA et al., 2010; GOSH et al., 2011). O modo vibracional associado com o número de onda em 2925 cm^{-1} refere-se ao grupamento $-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}$, o qual comprova a ligação da carboximetil- β -ciclodextrina sobre o fotocatalisador, o que otimizará a sua capacidade de degradar contaminantes com características apolares segundo Yuan et al. (2010), Gosh et al. (2011) e Shen, Li e Ye (2013). Esta banda também pode ser observada nas nanopartículas de TiO_2 puro antes do processo de funcionalização, sendo também observada nas pesquisas de Ai, Wu e Zhang (2014) e Aksakal et al. (2016). A presença desta banda num material inorgânico possivelmente deve-se à forma de preparação do TiO_2 comercial. No entanto, após a inclusão do lantânio, este pico perde intensidade, aumentando novamente somente após a inclusão da ciclodextrina derivada, sendo seu pico o mais acentuado dentre as amostras analisadas por FT-IR.

Figura 21 – FT-IR normalizado para as amostras de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05% e $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%–CMCD na região de número de onda entre 800–400 cm^{-1} .



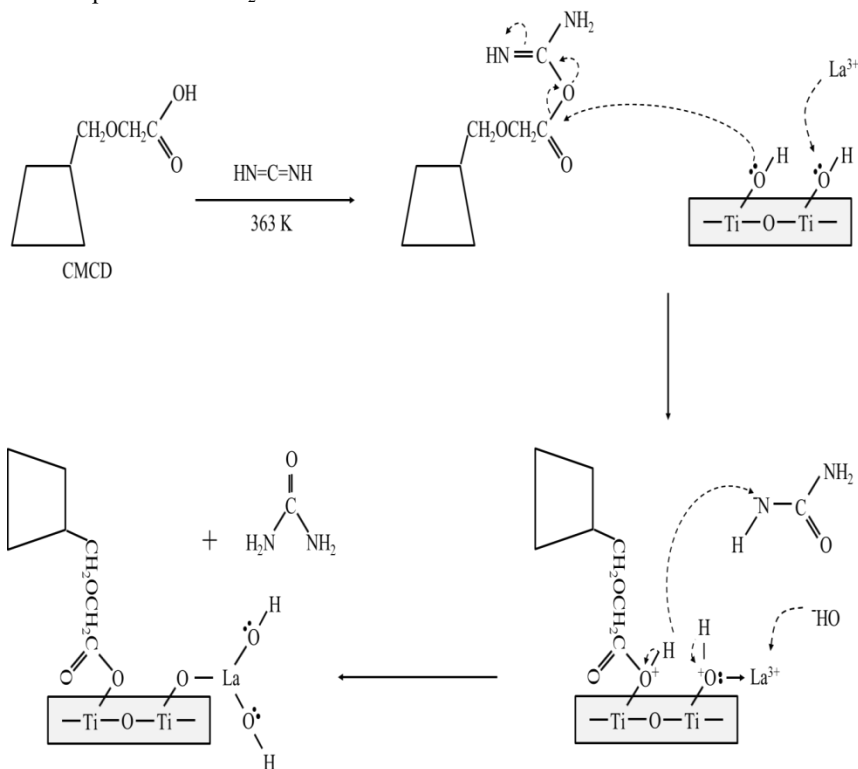
Fonte: o autor (2016).

A presença da carboximetil- β -ciclodextrina no semiconductor, juntamente com o lantânio, perceptivelmente causa alterações nas bandas de transmitância, conduzindo a análise dos resultados a uma possível ancoragem desta molécula na superfície do TiO_2 . Tal proposição é ratificada pelo deslocamento dos picos inerentes às ligações Ti–O–Ti e Ti–O–La, visualizado na Figura 21, sugerindo uma interferência da molécula ancorada, conforme proposto por Badruddoza et al. (2011) e Attarchi, Montazer e Toliyat (2013).

A partir dos dados obtidos pela análise de FT-IR, propõe-se também nesta tese um mecanismo para a ligação da CMCD na superfície do dióxido de titânio em meio aquoso, através da carboximetilação. O esquema proposto baseia-se nos dados presentes na

literatura para a interação de ciclodextrina com outras estruturas, tal como descrito por Fujishima, Zhang e Tryk (2008), Liu, Crawford e Hu (2009) e Gosh et al. (2011). O mecanismo é descrito na Figura 22 acoplado ao processo de dopagem proposto anteriormente, sendo que a carbodiimida funciona como um veículo para.

Figura 22 – Esquema proposto para a inclusão da carboximetil- β -ciclodextrina na superfície do TiO_2 .



Fonte: o autor (2017).

5.1.8 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Com o objetivo de corroborar com os dados obtidos nas análises de FT-IR, foi realizada uma análise elemental da superfície das amostras $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%$, $\text{TiO}_2\text{-Sm } 0,10\%$ e $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%\text{-CMCD}$, através de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-x, com o objetivo de

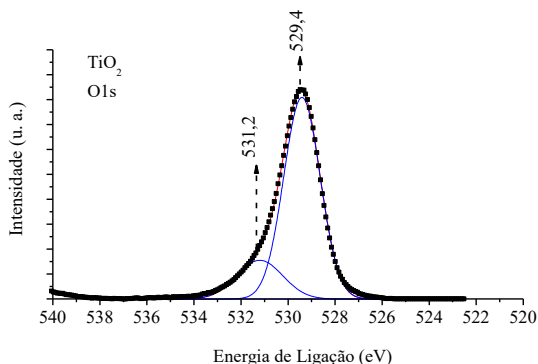
avaliar as possíveis interações químicas, através da variação da energia dos subníveis atômicos, entre os elementos presentes na superfície do semiconductor e os agentes dopantes e de funcionalização.

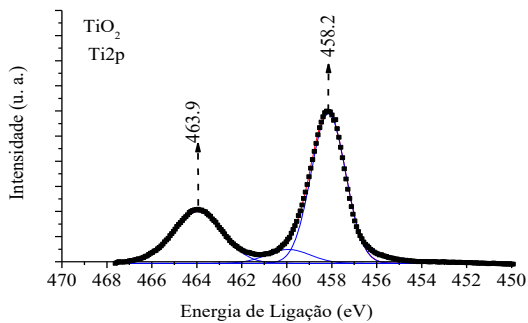
Os espectros de XPS apresentados na Figura 23 e compilados na Tabela 7 foram obtidos para as regiões de energia correspondentes aos estados de ligação O1s, Ti2p e La3d dos fotocatalisadores. O objetivo foi compreender se a dopagem com as terras raras ocasionou alteração nos estados eletrônicos dos átomos de oxigênio e de titânio presentes no semiconductor, inferindo em uma possível ligação superficial dos dopantes.

Os picos obtidos para a região Ti2p correspondem às energias de ligação relativas a $Ti2p_{3/2}$ (458,2 eV) e $Ti2p_{1/2}$ (463,9 eV) no caso do dióxido de titânio puro, demonstrando a presença de Ti^{4+} na estrutura tetragonal. No entanto, é possível observar que após a dopagem com lantânio estes picos são sutilmente deslocados para uma energia de ligação maior, da mesma forma que o pico relativo à $Ti2p_{3/2}$ para o samário, o que pode estar relacionado à interação dos íons de Ti^{4+} com os elementos de terras raras adsorvidos. Esta diferença pode ser explicada pela alteração na densidade eletrônica que circunda o átomo de titânio, a qual pode estar ocorrendo pela variação de eletronegatividade devido à presença dos lantanídeos e à formação de ligações $Ti-O-Ln$ (HUANG et al., 2009; SONG et al., 2011; CAO et al., 2013; LIU et al., 2013; TANG et al., 2013; LI et al., 2015; LEI et al., 2016).

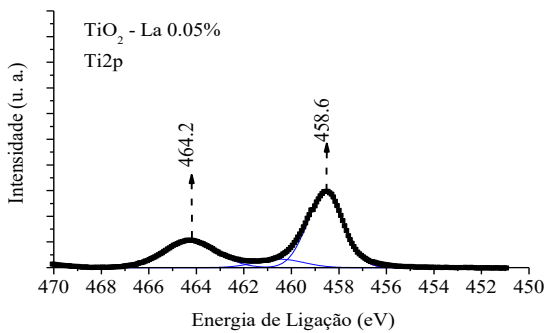
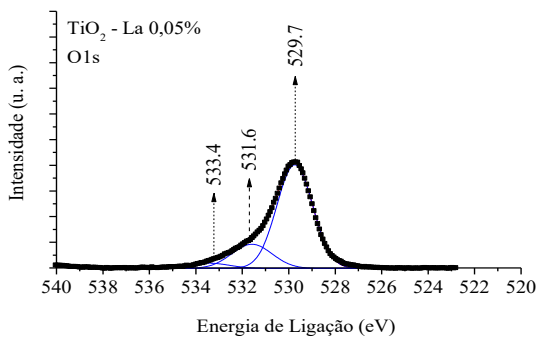
Figura 23 - Espectro XPS das regiões O1s e Ti2p para as amostras de (a) TiO_2 , (b) TiO_2-La 0,05%, (c) TiO_2-Sm 0,10% e (d) TiO_2-La 0,05%o-CMCD (incluso La3d).

(a)

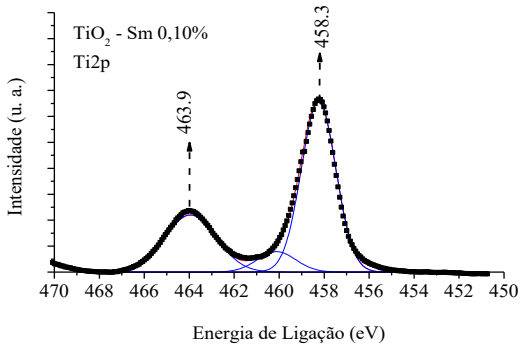
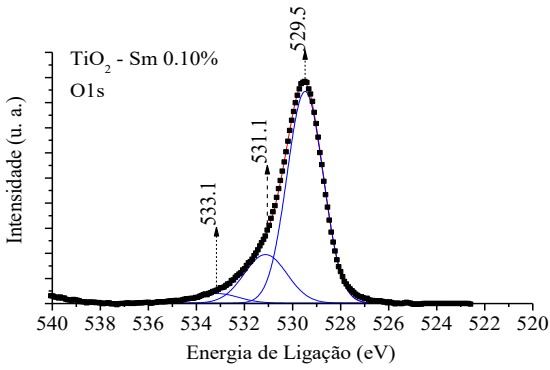




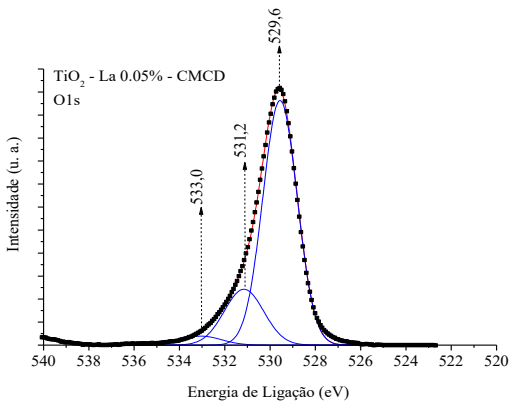
(b)

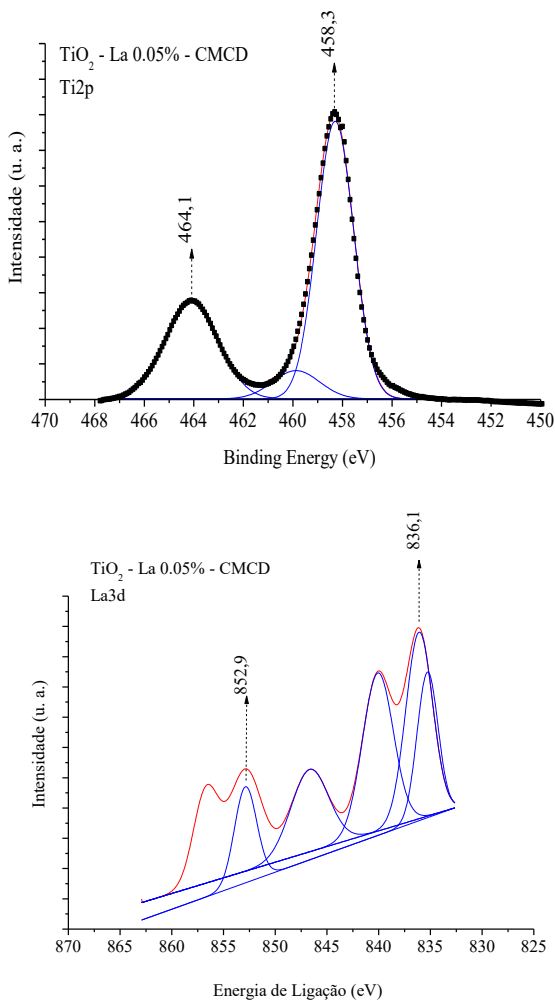


(c)



(d)





Fonte: o autor (2017).

O espectro das energias de ligação de O1s para o semiconductor puro apresentar dois picos predominantes em 529,4 eV, referente à ligação de óxidos metálicos (Ti-O), e 531,2 eV, a qual corresponde a grupos -OH ligados à superfície do catalisador. É possível observar na Figura 23 que as análises de XPS para as ligações O-Metal apresentaram um incremento nas energias de ligação das amostras dopadas, o que conduz à probabilidade de uma alteração nas ligações químicas da

superfície do oxigênio. Este resultado, atrelado à alteração ocorrida nos íons Ti, fortalece a hipótese de uma ligação Ti–O–Ln (Ln = La, Sm), corroborando com os dados alcançados nas análises de FT-IR (ASAL et al., 2011; WANG; XU; SHEN, 2011; ACIK et al., 2012; LAN et al., 2014; LEI et al. 2016).

Tabela 7 – Energias de ligação para as regiões O1s, Ti2p e La3d referentes às nanopartículas de TiO₂ puro, de TiO₂–La 0,05%, de TiO₂–Sm 0,10% e de TiO₂–La 0,05%–CMCD.

	TiO ₂	TiO ₂ – La 0.05%	TiO ₂ – Sm 0.10%	TiO ₂ –La 0,05%– CMCD
O1s (eV)	529,4	529,7	529,5	529,6
	531,2	531,6	531,1	531,2
	-	533,4	533,1	533,0
Ti2p (eV)	458,2	458,6	458,3	458,3
	463,9	464,4	463,9	464,1
La3d (eV)	-	-	-	836,1
				852,9

Fonte: o autor (2017).

No entanto, após a dopagem com os lantanídeos é perceptível o surgimento de uma energia de ligação para a região O1s em aproximadamente 533 eV, a qual pode estar relacionada à adsorção de grupos –OH e de moléculas de água ligadas via oxigênio, conforme observado por Khalid et al. (2012), Wang et al. (2015a) e Pang et al. (2016), os quais realizaram processos de dopagem distintos do realizado nesta tese. Isto pode trazer mais um indício, juntamente com os dados obtidos através da análise de FT-IR, de que a hipótese da ligação dos lantanídeos na superfície do dióxido de titânio ocasiona um aumento na densidade destes grupos e moléculas, o que pode levar a um aumento na formação de radicais responsáveis pela atividade fotocatalítica do semicondutor.

Após funcionalização com CMCD, observa-se um deslocamento para menores energias de ligação das regiões Ti2p e O1s em relação à amostra dopada com lantânio, no entanto, ainda superiores àquelas encontradas para o TiO₂ puro. Tal fato demonstra que a presença deste oligossacarídeo causa alterações nas interações atômicas, possivelmente devido à ligação do grupo –OH da CMCD em íons Ti³⁺ ou Ti⁴⁺, sendo esta redução um indicativo da ligação desta molécula na superfície do dióxido de titânio. O pico presente em 533,0 eV, no caso

do semicondutor funcionalizado, poderia estar relacionado também à ligação C=O, além daquela previamente já citada (YUAN et al., 2010; ZHANG; WU; DENG, 2011; ZHANG; LI; DENG, 2012).

Devido às baixas concentrações empregadas para o lantânio e o samário, bem como a análise ser realizada de forma pontual sobre a superfície do semicondutor, a detecção destes elementos torna-se difícil, não tendo sido identificada nas amostras em que ocorreu somente dopagem. No entanto, a presença deste elemento foi evidenciada na análise realizada para as nanopartículas dopadas com lantânio e posteriormente funcionalizadas com CMCD, apresentando energias de ligação iguais a 836,1 e 852,9 eV, correspondentes aos $\text{La}3d_{5/2}$ e $\text{La}3d_{3/2}$, respectivamente. A comparação destes valores com os descritos na literatura (834,9 e 851,8 eV) demonstram um deslocamento positivo nos picos, o que pode estar relacionado à formação de ligações Ti–O–La (LAN et al., 2014; LI et al., 2015; WANG et al., 2015; LEI et al., 2016).

A partir dos dados apresentados na Tabela 8 é perceptível que a amostra dopada com a razão molar de 0,05% apresenta um valor superior ao correspondente desta dopagem em fração atômica (0,01%). Tal fato deve-se à distribuição deste elemento ocorrer somente na superfície das nanopartículas, o que reduz a área disponível para dispersão e acaba por concentrá-lo.

Tabela 8 – Quantificação atômica dos elementos O, Ti e La presentes nas nanopartículas de TiO_2 puro, de TiO_2 -La 0,05%, de TiO_2 -Sm 0,10% e de TiO_2 -La 0,05%-CMCD.

	TiO_2	TiO_2 – La 0,05%	TiO_2 – Sm 0,10%	TiO_2 -La 0,05%- CMCD
O1s (% atômico)	75,27	76,38	74,62	75,92
Ti2p (% atômico)	24,73	23,62	25,38	23,95
La3d (% atômico)	-	-	-	0,13

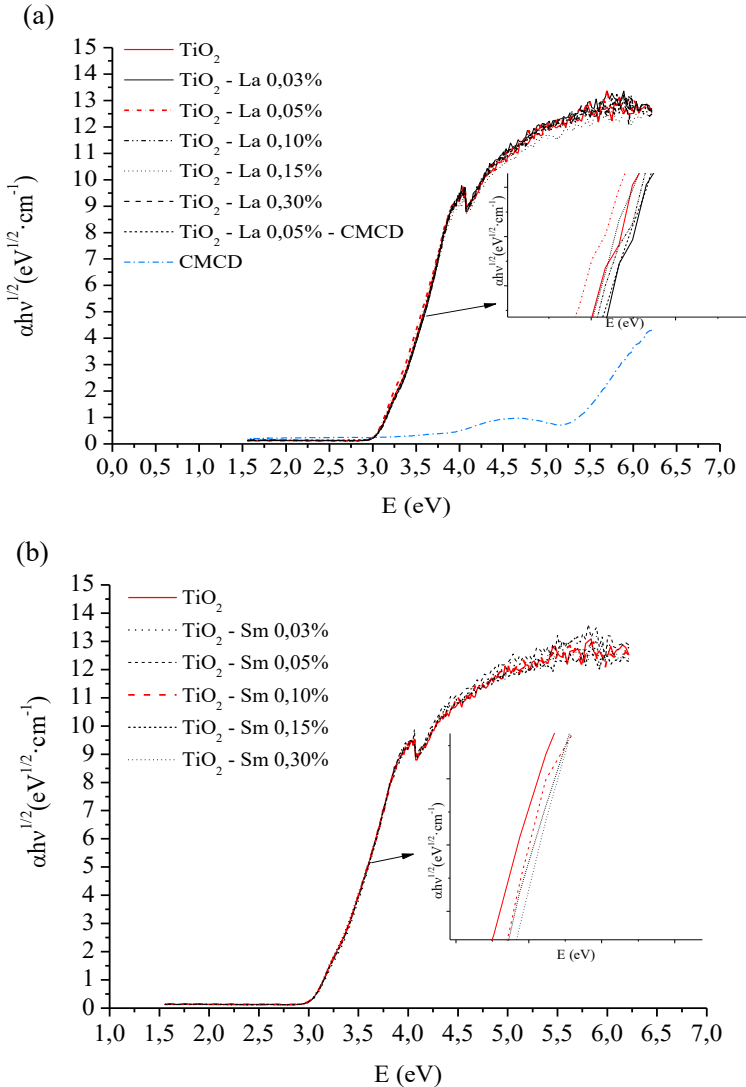
Fonte: o autor (2017).

5.1.9 Espectroscopia de Refletância Difusa no Uv-Vis (DRS)

A análise por espectroscopia de refletância difusa (DRS) foi realizada com o objetivo de avaliar se a presença das espécies dopantes modifica a energia de *band gap* das nanopartículas de dióxido de titânio.

Na Figura 24 são apresentados os espectros tratados adequadamente para a aplicação do modelo de Kubelka-Munk na determinação dos valores de energia dos respectivos *band gaps*.

Figura 24 - Espectros de refletância difusa com UV-Vis obtidos para as nanopartículas de TiO_2 dopadas com: (a) lantânio e (b) samário.



Os valores de energia de *band gap* das nanopartículas dopadas, apresentados na Tabela 9, são próximos do valor de energia de *band gap* das nanopartículas de dióxido de titânio. Os resultados indicam que o processo de dopagem com lantânio ou samário, através da metodologia de ultrassom, não afeta significativamente os valores de energia de *band gap*, o que corrobora com os resultados apresentados por Li et al. (2015), os quais doparam TiO_2 com lantânio via aspersão em nanoreator, por Malengreaux et al. (2017), que também utilizaram lantânio como dopante via método sol-gel, e por Bellardita et al. (2011), que avaliaram a dopagem de TiO_2 com samário via termohidrólise. Como o processo de dopagem não afeta a estrutura cristalina das nanopartículas de dióxido de titânio, nem a estrutura química, é esperado que a estrutura de bandas eletrônicas não sofra mudanças significativas a ponto de modificar os valores de energia de *band gap*.

Tabela 9 – Valores de energia de *band gap* determinados a partir dos espectros de refletância difusa e empregando o modelo de Kubelka-Munk para as nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com lantânio e com samário.

	TiO₂	Lantânio			Samário			Lantânio:CMCD				
% (mol·mol ⁻¹)	–	0,03	0,05	0,10	0,15	0,30	0,03	0,05	0,10	0,15	0,30	–
E (eV)	3,18	3,22	3,11	3,13	3,15	3,16	3,18	3,15	3,12	3,15	3,13	3,15

Fonte: o autor (2016).

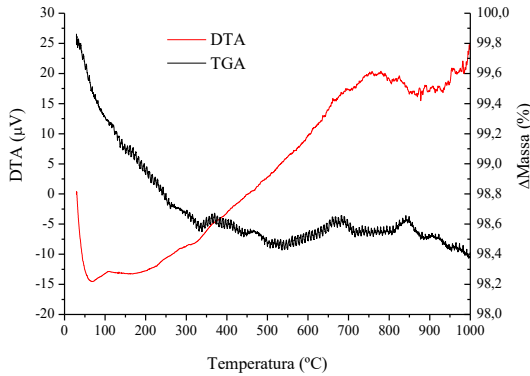
Desta forma, a partir dos resultados obtidos nas análises de refletância difusa, é possível propor a hipótese de que a atividade fotocatalítica aumenta após a dopagem por um efeito diferente daquele que esteja relacionado à alteração do *band gap*. Dentre as possibilidades pode-se citar o aumento de densidade de grupos –OH e de moléculas de água na superfície do fotocatalisador, perceptível através das análises de FT-IR, bem como a formação de vacâncias e defeitos superficiais após dopagem, a qual poderia ocorrer devido uma perturbação da energia superficial pela conversão do íon Ti^{4+} em Ti^{3+} . Tal proposição baseia-se no fato de que como não ocorreu alteração do *band gap*, entende-se que a formação de subníveis 4f, os quais poderiam auxiliar na captura de elétrons e na redução da recombinação do par elétron/vacância, é insignificante ou inexistente (KANEVA et al., 2015; PRIYANKA et al., 2016).

5.1.10 Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial

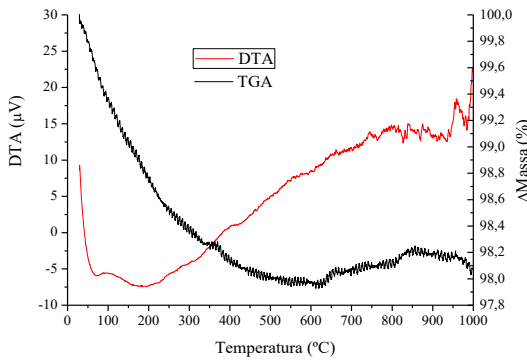
As análises termogravimétricas e térmicas diferenciais são apresentadas na Figura 25, sendo possível perceber que ocorre uma redução de massa sutil em todas as amostras, possivelmente associadas à remoção de água adsorvida, as quais são evidenciadas também nas pesquisas de Noberi, Kaya e Kaya (2016). No entanto, pela análises de TGA é perceptível que a amostra que possui CMCD funcionalizada demonstra uma maior variação de massa, o que pode estar atrelado à decomposição desta estrutura orgânica em temperaturas na faixa de 200 a 500 °C, conforme descrito por Ghosh et al. (2013), Shen, Li e Ye (2013) e Sharavath et al. (2016). Corroborando com esta informação, é perceptível uma redução de massa em aproximadamente 350 °C na Figura 25 (d).

Figura 25 – Análises termogravimétrica e térmica diferencial para: (a) TiO_2 puro; (b) TiO_2 -La 0,05%; (c) TiO_2 -Sm 0,10% e (d) TiO_2 -La 0,05%-CMCD.

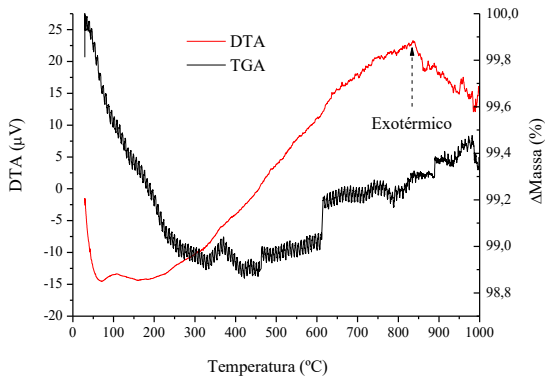
(a)



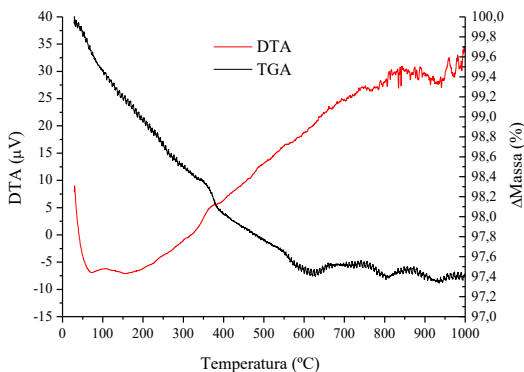
(b)



(c)



(d)



Fonte: o autor (2017).

No caso das análises de DTA é possível verificar que todas as amostras apresentam uma etapa endotérmica em temperaturas próximas a 100 °C, o que refere-se à desidratação superficial que ocorre nas nanopartículas de dióxido de titânio. Todavia, observa-se que em todas as amostras dopadas com lantanídeos ocorre uma segunda etapa endotérmica, a qual possivelmente está atrelada à remoção de água adsorvida na superfície. Tal informação soma-se aos resultados das análises discutidas anteriormente para reforçar a hipótese de que a inserção de lantânio ou de samário aumenta a incidência de grupos -OH ou moléculas de água na superfície do TiO₂ pela ligação destes com os lantanídeos avaliados (SIBU et al., 2002; RUZIMURADOV et al., 2017).

Em temperaturas superiores à 650 °C observa-se um pico exotérmico para a amostra de dióxido de titânio puro, porém sem variação de massa significativa, o que possivelmente está atrelado à uma mudança na estrutura cristalina da fase anatase para rutilo, conforme avaliado nas pesquisas de Wang et al. (2016c) e Liang et al. (2017). No entanto, as amostras dopadas e funcionalizada apresentam um deslocamento destes picos para temperaturas superiores, o que pode estar associado à presença de lantanídeos na superfície das nanopartículas de TiO₂ formando ligações com este. Segundo Cruz et al. (2011), Jaimy et al. (2012) e Meksi et al. (2016), os quais avaliaram o efeito de concentrações superiores a 1% em mol de terras raras como dopante, este aumento na temperatura de transição pode estar associado ao fato de que os lantanídeos dispersos na superfície talvez estejam presentes de forma intersticial nos contornos de grãos formando ligações

Ti–O–Ln, o que estabilizaria a energia superficial da anatase. Como os núcleos de rutilo formam-se nos contornos dos grãos a partir do contato entre dois cristais de anatase, irradiando tensões para os cristais adjacentes, tal conversão precisaria de uma energia mais elevada para ocorrer quando há a presença de lantânio ou samário circundando os grãos, isolando as fases e estabilizando suas energias.

A partir destas análises térmicas pode-se concluir também que a temperatura de calcinação utilizada (773,15 K) não altera a composição das fases anatase e rutilo, uma vez que a temperatura de transição não é alcançada, sendo este dado ratificado também pelos resultados observados nas análises de DRX.

5.2 CINÉTICA DE FOTOCATÁLISE

Os estudos cinéticos foram realizados com o objetivo de avaliar se haveriam melhorias na capacidade fotocatalítica do semicondutor TiO_2 ao serem dopados pelos elementos de lantânio e de samário, bem como pela funcionalização da molécula carboximetil- β -ciclodextrina. Além disso, através dos resultados obtidos para as constantes cinéticas também foi determinada a razão molar de $\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}_x$, dopado via procedimento ultrassônico, que apresentou a maior eficiência fotocatalítica.

Após definição das melhores condições de dopagem, estas foram aplicadas para a avaliação cinética da degradação do cloridrato de propranolol.

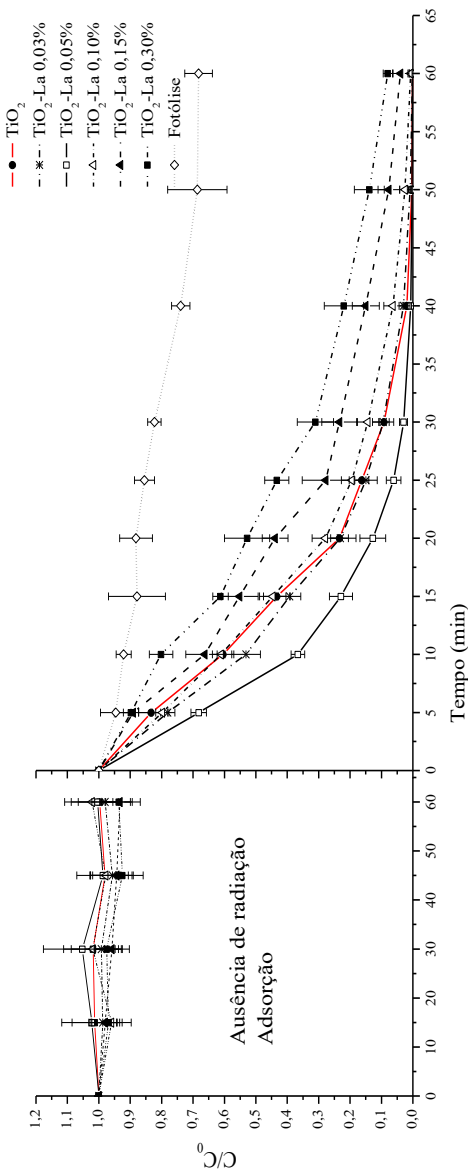
5.2.1 Atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 dopadas com Sm ou La

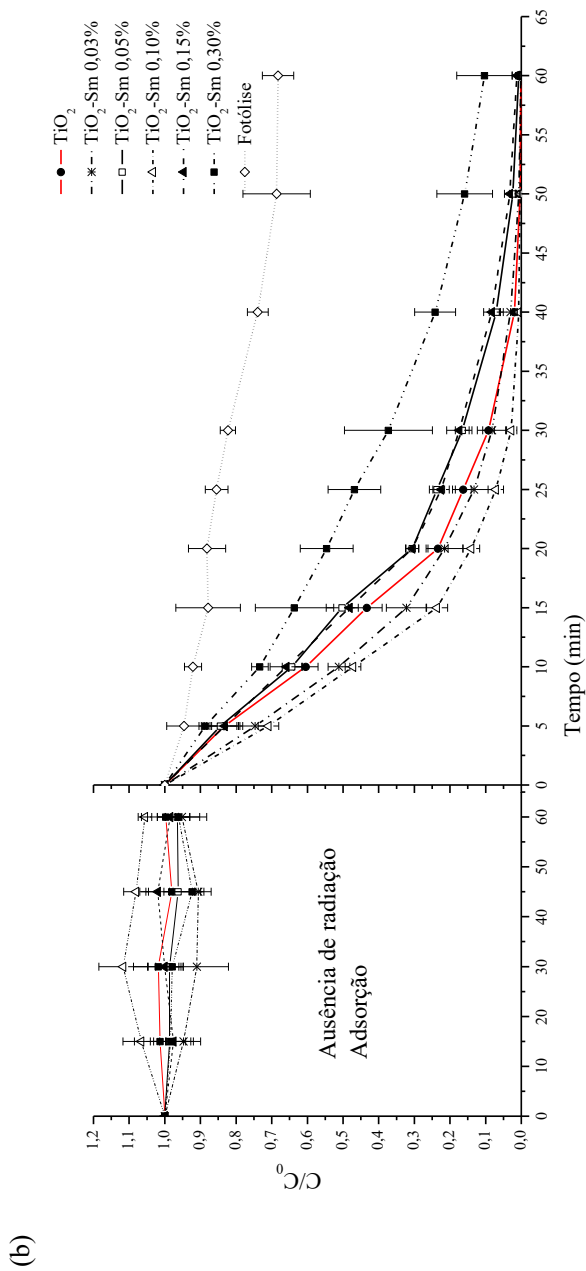
Para avaliar a capacidade fotocatalítica das nanopartículas de dióxido de titânio e das nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com o processo de ultrassom com lantânio ou com samário foram realizados estudos de degradação do corante azul de metileno. A Figura 26(a) mostra a capacidade de degradação fotocatalítica das nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com lantânio e a Figura 26(b) das nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com samário.

Os dados obtidos evidenciam que o processo de degradação por fotólise, ou seja, empregando somente a radiação ultravioleta não é significativo, ocorrendo uma degradação de somente 30% do composto após transcorridos 60 min. No entanto, a degradação do azul de metileno

é acelerada com a presença das nanopartículas de TiO_2 e com a exposição à radiação ultravioleta, não ocorrendo adsorção significativa no período em que a fonte de radiação estava desligada, o que pode ser explicado pela baixa área superficial verificada nas análises superficiais. Após 60 min de reação, conforme demonstrado na Figura 26(a), a concentração de moléculas de azul de metileno é reduzida a valores inferiores a 90%, excetuando-se a amostra contendo 0,30% de lantânio. No tempo de 40 min, o sistema contendo as nanopartículas dopadas com a razão molar 0,05% degradou 99% das moléculas de azul de metileno, apresentando a maior capacidade fotocatalítica. O trabalho realizado por Li et al. (2015), no qual as nanopartículas de TiO_2 foram dopadas via aspersão em nanoreator, mostra que as melhores capacidades fotocatalíticas são obtidas com a dopagem em razões molares de lantânio similares.

Figura 26 – Cinéticas de degradação fotocatalítica de azul de metileno por nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com diferentes razões molares dos agentes dopantes: (a) lantânio e (b) samário. ($[AM]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).





Fonte: o autor (2017).

Ao se comparar os resultados encontrados neste trabalho com aqueles apresentados por Khalid et al. (2012), os quais empregaram TiO_2 dopado com lantânio via sol-gel (0,2 e 0,9% em razão atômica) na degradação fotocatalítica de azul de metileno ($10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), é possível verificar que os compostos fotocatalisadores obtidos neste trabalho apresentaram melhores respostas catalíticas. Esta afirmação baseia-se no fato de que os pesquisadores obtiveram apenas 20% de degradação após 60 min de fotocatalise, o que possivelmente deve-se ao excesso de lantanídeo aplicado.

Os resultados das cinéticas apresentadas na Figura 26(b) mostram que as nanopartículas de TiO_2 dopadas com samário na razão molar de 0,10% apresentam a maior capacidade de degradação fotocatalítica, com percentuais de decomposição superiores a 99% após 40 min. Ao se comparar este resultado com aqueles obtidos por Zhu et al. (2010), os quais não citam a concentração de samário utilizado no processo de dopagem via sol-gel, conclui-se que os resultados obtidos nesse trabalho têm maiores efeitos fotocatalíticos do que os observados pelos autores, que obtiveram aproximadamente 50% de remoção do azul de metileno após 60 min em uma solução que continha $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ do corante.

A partir dos resultados apresentados é possível realizar um estudo comparativo entre a capacidade fotocatalítica obtida para cada condição de razão molar de dopagem, apresentado na Figura, onde observa-se uma diferença significativa entre as nanopartículas.

Figura 27 – Comparação entre as eficiências dos fotocatalisadores para remoção do corante após 30 min de reação. ($[AM]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Fonte: o autor (2017).

O tratamento matemático dos resultados das cinéticas de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, sob radiação ultravioleta, demonstra que para este processo a fotocatalise segue o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, corroborando com os dados da literatura, os quais foram obtidos para o TiO_2 dopado em condições distintas àquelas aplicadas nesta tese (PARIDA; SAHU, 2008; CRUZ et al., 2011; SAEPURAHMAN; CHONG, 2010).

Desta forma, a partir das constantes cinéticas apresentadas na Tabela 19, é possível verificar que as nanopartículas que contém 0,05% de lantânio apresentam o melhor resultado.

Tabela 10 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO₂ puras e dopadas com lantânio e samário na degradação de AM.

Ln ³⁺ : TiO ₂ (mol·mol ⁻¹)	k (min ⁻¹) · 10 ²	
	Lantânio	Samário
0,00	10,06 ± 0,7	
0,03	9,42 ± 1,9	9,62 ± 1,6
0,05	11,72 ± 0,2	7,23 ± 0,8
0,10	7,34 ± 1,6	11,21 ± 0,4
0,15	5,06 ± 1,0	6,69 ± 0,9
0,30	3,87 ± 0,8	3,59 ± 0,9

Fonte: o autor, 2017.

A partir dos resultados obtidos nas análises de FT-IR e XPS, as quais indicam a possibilidade da formação de ligações entre os lantanídeos e a superfície dos fotocatalisadores, pode-se sugerir que a maior eficiência de degradação fotocatalítica das nanopartículas dopadas com lantânio ou com samário, em relação às nanopartículas de TiO₂ puro, esteja relacionada à formação de defeitos superficiais e vacâncias, ocasionados pelos agentes dopantes, pois não foram perceptíveis reduções na energia de *band gap*. Tal proposição baseia-se na formação de ligações do tipo Ti–O–La ou Ti–O–Sm, as quais causam um desequilíbrio nas cargas superficiais da matriz de TiO₂ devido a conversão do íon Ti⁴⁺ em Ti³⁺ por efeitos de eletronegatividade. A presença desta carga negativa em excesso perturba a energia superficial da estrutura, sendo necessária a remoção de um íon de O²⁻ para cada dois íons Ti³⁺ formados, o que ocasiona a formação de vacâncias de oxigênio e titânio, formando um defeito de Schottky. Estes defeitos promovem um desequilíbrio na quantidade de portadores eletrônicos na superfície das nanopartículas, com a geração de vacâncias de oxigênio com carga elétrica positiva, capazes de capturar elétrons e reduzir a taxa de recombinação eletrônica (NIE et al., 2013; LAN et al., 2014; MEKSI et al., 2016).

A densidade de vacâncias na superfície está diretamente associada com os valores de taxas de degradação. No entanto, é perceptível que há uma concentração máxima, acima da qual ocorre uma redução na constante cinética do processo de degradação fotocatalítica. Nesta condição, há um excesso de agente dopante, que passa a servir como centro de recombinação de cargas, reduzindo a capacidade de degradação (XUE et al., 2011; HANIFEHPOUR et al., 2016; THOMAS; RADHIKA; YOON, 2016).

Além disso, existem evidências relacionadas a um aumento na densidade de grupos $-OH$ e de moléculas de água na superfície das nanopartículas após inclusão das terras raras, possivelmente devido à ligação destes grupos com os lantanídeos, conforme proposto nesta tese. A presença destes grupos ou moléculas próximas às vacâncias formadas pode estar ocasionando um aumento na síntese de espécies reativas de oxigênio, o que acarretaria em uma maior taxa de degradação do contaminante avaliado.

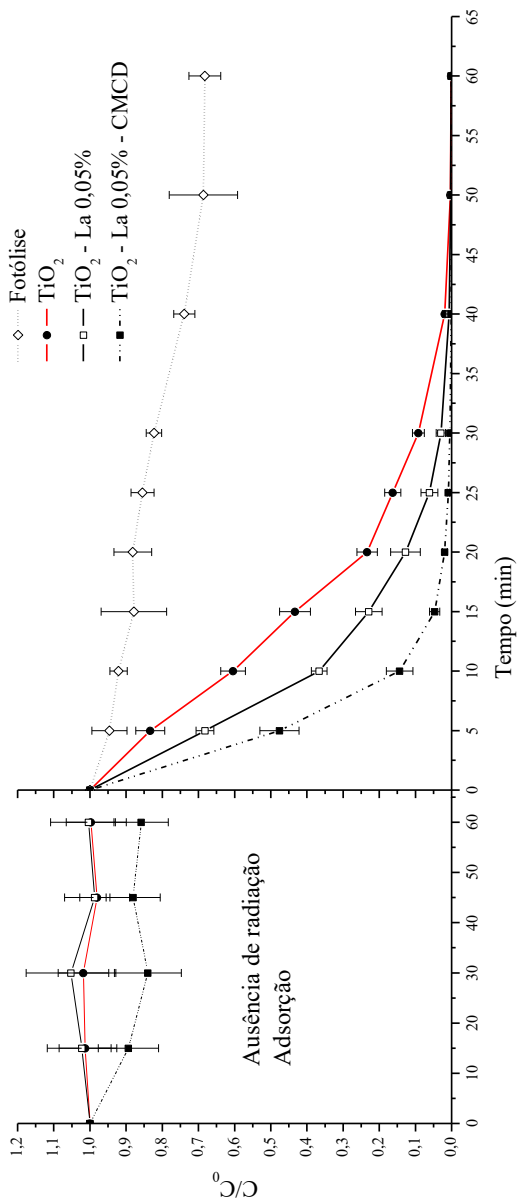
5.2.2 Atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 dopadas com lantânio e funcionalizadas com CMCD

As avaliações cinéticas para as nanopartículas dopadas demonstram que o composto com maior efeito fotocatalítico é aquele que possui 0,05% em mol de lantânio, sendo observado que maiores concentrações causam um declínio na capacidade de degradação. Desta forma, apesar da utilização de samário ou lantânio auxiliar na eficiência fotocatalítica, esta fica limitada a uma fração ínfima de dopantes, não sendo possível o aumento da concentração acima de um determinado limite.

Por este motivo, foi proposta nesta tese a inclusão da carboximetil- β -ciclodextrina como segundo composto disperso na superfície das nanopartículas dopadas com 0,05% de lantânio, a qual possuiria a função de capturar contaminantes que tenham afinidade com sua cavidade hidrofóbica, aumentando a densidade destes próximo à superfície do fotocatalisador e, conseqüentemente, das espécies reativas de oxigênio.

Para este processo foram aplicadas as mesmas condições utilizadas nas cinéticas anteriores, sendo avaliada a eficiência deste fotocatalisador na degradação do azul de metileno sob radiação ultravioleta. A Figura 28 apresenta a cinética de degradação ao ser empregada a funcionalização com CMCD, sendo realizado um comparativo com as amostras de TiO_2 puro e TiO_2-La 0,05%.

Figura 28 - Cinéticas de degradação fotocatalítica do azul de metileno por nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com 0,05% de lantânio e funcionalizadas com CMCD. ($[AM]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Fonte: o autor (2017).

A partir dos resultados obtidos evidencia-se que a funcionalização com CMCD ocasionou um aumento significativo na atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 , ocorrendo uma degradação superior a 99% em aproximadamente 25 min. No entanto, ao ser empregado este catalisador é perceptível uma adsorção do azul de metileno superior a 15% no período em que havia ausência de radiação, sendo tal fato um forte indício da presença de CMCD no meio reacional. Esta afinidade do composto a ser degradado pelo oligossacarídeo provavelmente deve-se à elevada densidade eletrônica na cavidade hidrofóbica, a qual é gerada pelos pares de elétrons livres das ligações glicosídicas. Além disso, a característica aniônica desta estrutura derivada também pode ter auxiliado nesta adsorção, pois como o pH utilizado nas fotocatalises era aproximadamente igual a 6,0 é notório que a CMCD ($\text{pKa} \approx 4,0$) apresentava-se negativamente carregada, enquanto a molécula de azul de metileno ($\text{pKa} = 3,8$) possuía carga positiva, permitindo a interação eletrônica entre estes compostos (NÉMETH et al., 2012; KIM et al., 2013; KIM; KAN, 2015).

O aumento da atividade fotocatalítica também está atrelado a adsorção do azul de metileno pela CMCD, pois apesar de não apresentar um valor elevado, possivelmente devido à baixa concentração desta na superfície das nanopartículas de TiO_2 , a molécula empregada está exercendo a função de aumentar a densidade do contaminante na interface entre o semicondutor e o meio aquoso, região na qual são formadas as espécies reativas de oxigênio. Devido ao fato destas espécies possuírem um baixo tempo de vida, normalmente muitas delas retornam ao seu estado termodinamicamente estável sem participar do processo de degradação, pois os contaminantes encontram-se dispersos na solução. Desta forma, ao ser realizada esta aproximação, torna-se mais provável a transferência de elétrons entre as espécies reativas de oxigênio e o contaminante, aumentando a eficiência do processo, conforme visualizado na Figura 28.

As pesquisas de Chalasani e Vasudevan (2013) também apresentaram uma melhora no efeito fotocatalítico para a degradação de bisfenol A em meio aquoso após inserção de CMCD na superfície de nanopartículas de TiO_2 que estavam dopadas com Fe_3O_4 , pois na ausência do oligossacarídeo somente 50% do contaminante havia sido degradado em 105 min. Após inserção da CMCD, no mesmo período de tempo, o contaminante foi completamente degradado, sendo isto associado à capacidade de inclusão do bisfenol A na cavidade da ciclodextrina derivada, bem como à capacidade desta em capturar elétrons, evitando a recombinação das cargas fotogeradas.

Estes fatos, associados às características oriundas da dopagem realizada com lantânio, foram capazes de otimizar significativamente a capacidade de degradação fotocatalítica da amostra TiO₂-La 0,05%-CMCD.

Os resultados obtidos para a cinética empregando a CMCD, depois de tratados matematicamente, apresentam uma constante cinética superior às obtidas para as nanopartículas dopadas com lantânio ou samário, sendo que o melhor ajuste também foi obtido para um modelo de pseudo-primeira ordem, conforme Tabela 11.

Tabela 11 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO₂ puro, TiO₂-La 0,05% e TiO₂-La 0,05%-CMCD na degradação de AM.

	$k \text{ (min}^{-1}) \cdot 10^2$
TiO ₂ puro	10,06 ± 0,7
TiO ₂ -La 0,05%	11,72 ± 0,2
TiO ₂ -La 0,05%-CMCD	15,19 ± 0,5

Fonte: o autor (2017).

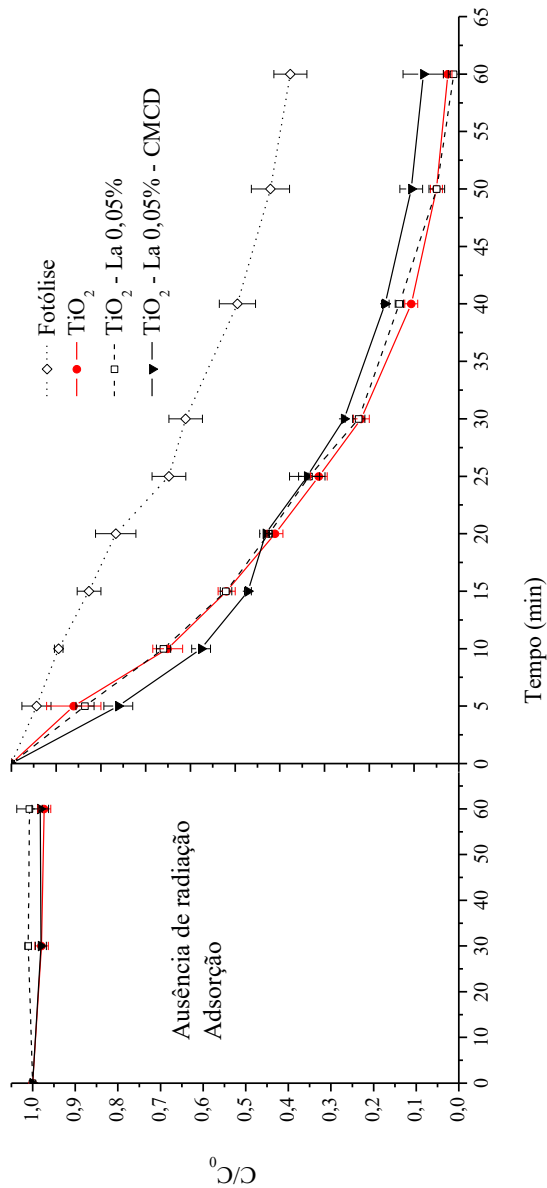
Neste caso, como nada consta na literatura sobre o emprego de fotocatalisadores impregnados com estes dois materiais, não há possibilidade de comparação direta. Porém, no trabalho publicado por Attarchi, Montazer e Toliyat (2013) é empregado um compósito de TiO₂/Ag/β-CD para a degradação do azul de metileno utilizando-se uma concentração de catalisador de 0,2 g·l⁻¹, sendo obtida uma decomposição de aproximadamente 60% após transcorrida 1 h de processo fotocatalítico, o que talvez deva-se a massa aplicada, pois o efeito deste parâmetro não foi avaliado.

5.2.3 Atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO₂ dopadas com lantânio e funcionalizadas com CMCD na degradação do cloridrato de propranolol

A avaliação da degradação fotocatalítica de cloridrato de propranolol foi realizada empregando-se os fotocatalisadores que apresentaram os melhores resultados cinéticos na degradação do azul de metileno. O objetivo desta análise foi avaliar se as nanopartículas de TiO₂ dopadas e funcionalizadas poderiam ser aplicadas também na degradação de contaminantes emergentes comumente presentes em recursos hídricos.

Neste processo foram empregados os mesmos parâmetros utilizados na degradação do corante, porém utilizou-se uma concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de cloridrato de propranolol, conforme pesquisas realizadas por Santiago-Morales et al. (2013) e Píšťková et al. (2015), os quais empregaram TiO_2 puro. Um comprimento de onda de 289 nm foi utilizado para detecção no espectrofotômetro.

Figura 29 – Cinéticas de degradação fotocatalítica de cloridrato de propranolol por TiO_2 puro, $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05% e $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05% - CMCD. ($[\text{CP}]_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Fonte: o autor (2017).

Os resultados apresentados na Figura 29 demonstram que não ocorreu adsorção significativa para nenhum dos fotocatalisadores avaliados. Tal resultado era esperado para as nanopartículas de TiO_2 puro e dopadas com lantânio, porém devido ao pH do meio ser aproximadamente igual a 6,0 esperava-se que o fármaco ($\text{pK}_a = 9,6$) possuísse afinidade com a CMCD, adsorvendo-se em sua superfície, uma vez que este está protonado nas condições do meio, conforme ocorreu para o azul de metileno.

No entanto, segundo Badruddoza et al. (2012) e Ghatee e Sedghamiz (2014), a interação de compostos orgânicos com a CMCD pode ocorrer por formação de dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, forças do tipo van der Waals ou eletrostáticas, transferência de cargas e interações hidrofóbicas. Isto conduz a uma possível justificativa para a diferença existente na etapa de adsorção do processo fotocatalítico para o propranolol e para o azul de metileno. Conforme pesquisas de Badruddoza et al. (2010) e Zhao et al. (2015b), a interação do corante com a CMCD ocorre majoritariamente por interações eletrostáticas, sendo altamente dependente do pH do meio, o qual ocasiona variações na carga superficial da molécula. Desta forma, o azul de metileno pode formar complexos de inclusão na cavidade hidrofóbica, mas também fará ligações com os grupos COO^- presentes na estrutura do oligossacarídeo, havendo a possibilidade de várias ligações sobre a mesma estrutura.

Todavia, os estudos de Ghosh et al. (2013) e Bani-Yaseen (2017) demonstram que o principal mecanismo de formação do complexo entre o propranolol e a CMCD ocorre por interação hidrofóbica devido a presença de um grupo naftaleno na estrutura, com fortes indícios de uma proporção estequiométrica de 1:1. Desta forma, após inclusão do grupo naftaleno na cavidade, a CMCD ficará impossibilitada de realizar outras interações. Além disso, Ghatee e Sedghamiz (2014) determinaram, por simulação e modelagem matemática, que a difusão deste anti-hipertensivo até a cavidade hidrofóbica, em meio aquoso, é elevada somente para o enantiômero (S)-(-)-propranolol, o que também pode afetar no processo de adsorção, uma vez que o fármaco possui uma mistura racêmica de enantiômeros.

No entanto, apesar de não ter ocorrido uma adsorção significativa do fármaco pela CMCD, observa-se que durante os primeiros 20 min do processo fotocatalítico a amostra TiO_2 -La 0,05%-CMCD apresenta uma capacidade de degradação superior às demais nanopartículas avaliadas, o que pode estar associado à capacidade destes

oligossacarídeos em formar complexos de inclusão com o propranolol (BANI-YASEEN, 2015; BENKOVICS et al., 2016; BANI-YASEEN, 2017).

Todavia, depois de transcorridos os 20 min ocorre uma inversão na eficiência de degradação deste fotocatalisador em relação às demais amostras, sendo perceptível a existência de dois mecanismos distintos. Desta forma, ao final da análise de degradação fotocatalítica, as amostras TiO_2 puro e $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%$ apresentam aproximadamente 98% de degradação, não havendo efeito significativo da dopagem com lantânio na degradação deste fármaco, sendo estes resultados similares aos obtidos por Armaković et al. (2017). Percebe-se também que a fotólise possui um efeito significativo, ocorrendo uma degradação de aproximadamente 62% do fármaco.

No caso da amostra funcionalizada, é alcançado somente 92% de degradação do anti-hipertensivo. A partir dos dados obtidos é possível a determinação das constantes cinéticas, as quais estão dispostas na Tabela 12, sendo que este mecanismo de degradação segue também um modelo de pseudo-primeira ordem para todas as amostras.

Tabela 12 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%$ e $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%\text{-CMCD}$ na degradação de cloridrato de propranolol.

	$k \text{ (min}^{-1}) \cdot 10^2$
TiO_2 puro	$6,28 \pm 0,5$
$\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%$	$6,96 \pm 0,5$
$\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%\text{-CMCD}$	$4,25 \pm 0,4$

Fonte: o autor (2017).

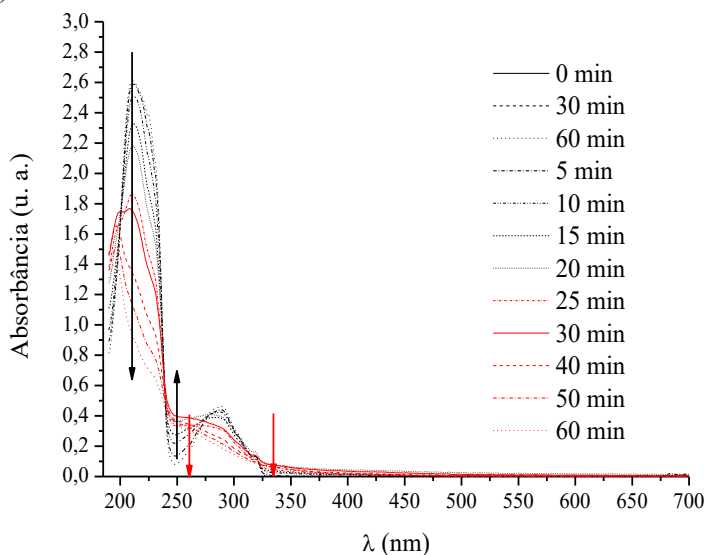
Segundo Romero et al. (2011), Santiago-Morales et al. (2013), Wilde, Montipó e Martins (2014) e Píšťková et al. (2015), durante a fotocatalise do propranolol são formados diversos compostos secundários com estruturas estáveis, sendo recalcitrantes. Desta forma, uma possível explicação para a ocorrência de dois mecanismos distintos ao ser empregada a amostra $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%\text{-CMCD}$ é a formação destes compostos e concorrência dos mesmos pela cavidade hidrofóbica da CMCD, impedindo a inclusão da molécula do fármaco nesta estrutura.

No intuito de avaliar tal fato, durante a realização das cinéticas foram obtidos os espectros de absorção UV-visível, na faixa de 190 a 700 nm, das alíquotas coletadas do meio reacional. Tais espectros são apresentados na Figura 30.

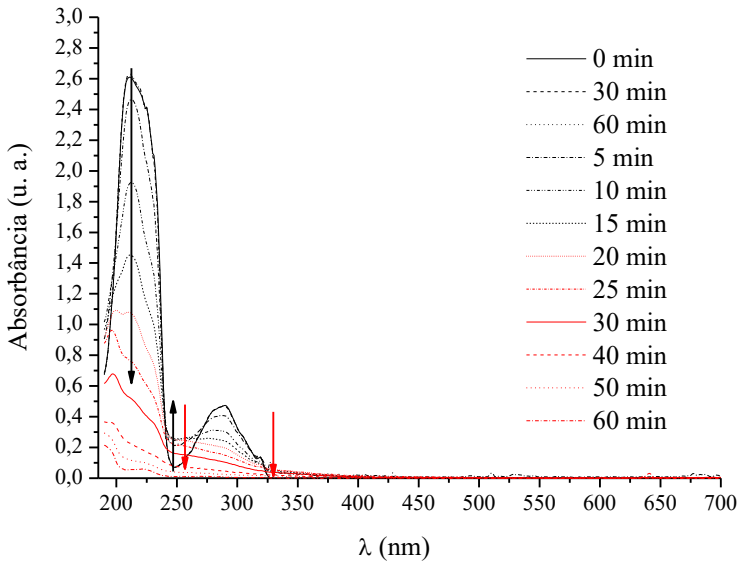
Em todos os espectros é possível observar a existência de dois picos proeminentes, os quais estão relacionados à absorção do grupo naftalênico presente na estrutura do fármaco, localizados em 214 e 290 nm. Durante o período de adsorção estes picos permanecem imutáveis para todas as análises cinéticas, sendo que após o início do período fotocatalítico estes apresentam um decréscimo gradativo. Em contrapartida, ocorre o surgimento de bandas nas regiões de aproximadamente 250 e 325 nm, atingindo seus ápices em aproximadamente 20 min, período no qual ocorre a mudança de mecanismo, podendo este ser inerente à formação de um composto secundário com absorbância característica neste comprimento de onda. Após este período, é evidenciado um decréscimo deste pico (linhas vermelhas na Figura 30), o qual tende a zero após 60 min de fotocatalise.

Figura 30 - Espectros de absorção UV-visível na faixa de 190 a 700 nm das cinéticas realizadas para: (a) fotólise; (b) TiO_2 puro; (c) TiO_2 -La 0,05% e (d) TiO_2 -La 0,05%-CMCD.

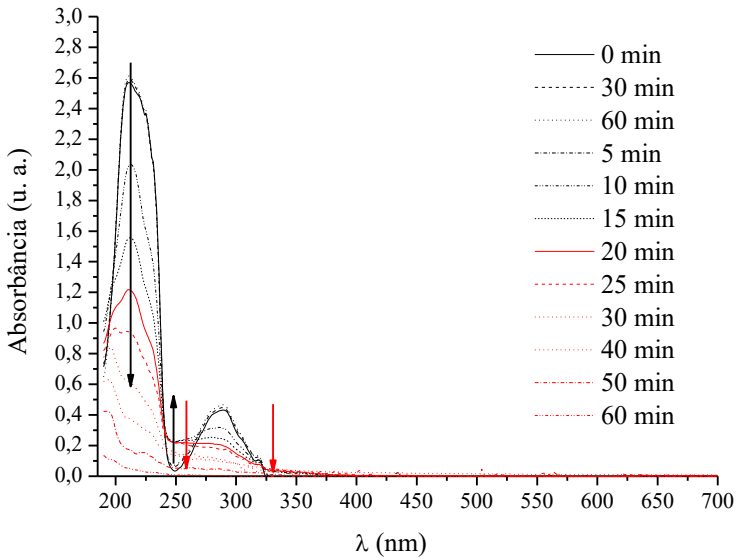
(a)



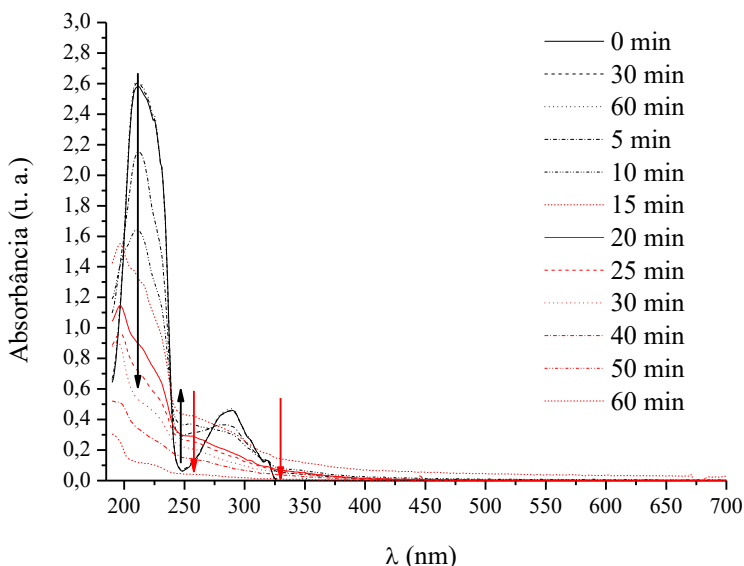
(b)



(c)



(d)



Fonte: o autor (2017).

No entanto, nota-se que a intensidade deste novo pico é aproximadamente duas vezes maior quando aplicadas as nanopartículas de TiO_2 dopadas com lantânio e funcionalizadas com CMCD. A partir destes dados, propõem-se que no processo empregando este fotocatalisador o fármaco formará, inicialmente, um complexo com o oligossacarídeo disperso sobre a superfície do dióxido de titânio, não sendo perceptível a adsorção devido a estequiometria ser 1:1. Ao ser iniciada a etapa fotocatalítica, as moléculas de propranolol são degradadas de forma mais eficiente em relação aos outros catalisadores testados devido a proximidade destas moléculas com a superfície do TiO_2 , na qual são geradas as espécies reativas de oxigênio. É possível que após degradação os subprodutos gerados sejam liberados e dispersos no meio aquoso, possibilitando a inclusão de outra molécula do fármaco. Todavia, o aumento na eficiência fotocatalítica da amostra $\text{TiO}_2\text{-La } 0,05\%\text{-CMCD}$ acarreta em uma maior formação destes intermediários gerados pela degradação do propranolol, conforme observado na Figura 30, os quais atingem seu ápice em 15 min.

Neste sentido, é perceptível uma mudança de mecanismo após 20 min de reação, culminando em uma redução na capacidade catalítica das nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas e dopadas com lantânio em relação às demais. Tal efeito, ao findar dos 60 min de fotocatalise, possivelmente deve-se à elevada densidade destes intermediários, os quais competem com o anti-hipertensivo pela cavidade hidrofóbica da CMCD, provavelmente possuindo maior afinidade, pois é observada sua degradação total ao final da fotocatalise.

A formação destes subprodutos recalcitrantes também conduziria à formulação de uma hipótese para a similaridade entre as curvas cinéticas das amostras de TiO_2 puro e $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%. Neste caso, apesar de possivelmente ocorrer um incremento na formação de espécies reativas de oxigênio nas nanopartículas de TiO_2 dopadas com lantânio, devido ao aumento na densidade de grupos $-\text{OH}$ e de moléculas de água, estas espécies estariam provavelmente envolvidas na degradação dos intermediários, sendo reduzido seu efeito direto sobre as moléculas do fármaco.

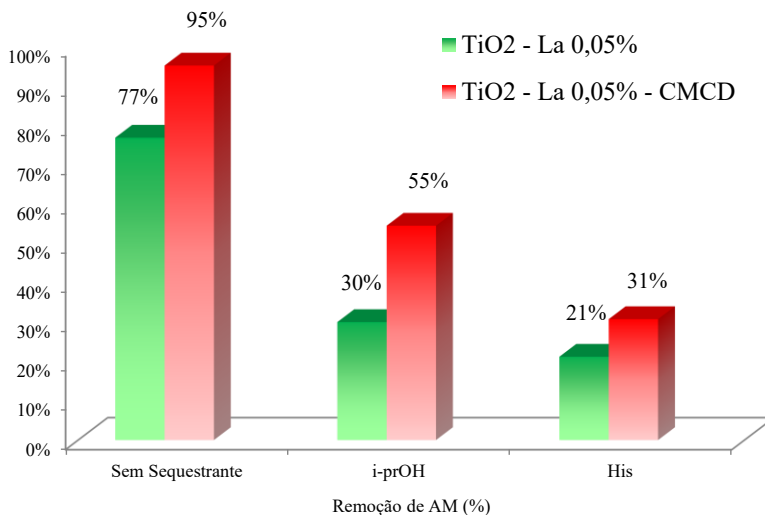
5.3 ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO

A fotocatalise é caracterizada pela formação de diversas espécies reativas de oxigênio (ERO), as quais são as principais responsáveis pela degradação dos contaminantes, com destaque para os radicais hidroxila e superóxido, bem como para o oxigênio singlete. Com o propósito de identificar as espécies reativas majoritárias, formadas pela fotoativação das nanopartículas de dióxido de titânio que apresentaram as melhores eficiências no processo de degradação do azul de metileno ($\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05% e $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%–CMCD), foram empregados testes com os sequestrantes *i*-prOH e His para avaliar a presença de $\bullet\text{OH}$ e de $^1\text{O}_2$, respectivamente.

A Figura 31 apresenta os resultados de redução percentual (eficiência) do azul de metileno após 15 min de degradação fotocatalítica com nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com razão molar de 0,05% de lantânio, bem como daquelas dopadas com razão molar de 0,05% de lantânio e funcionalizadas com CMCD. O processo de degradação sem os sequestrantes ocorreu com maior eficiência, degradando 77% das moléculas de azul de metileno para a amostra sem CMCD e 95% na presença desta após 15 min. Com a adição dos sequestrantes a eficiência de degradação fotocatalítica é reduzida para 30% ao ser empregado *i*-prOH e para 21% empregando

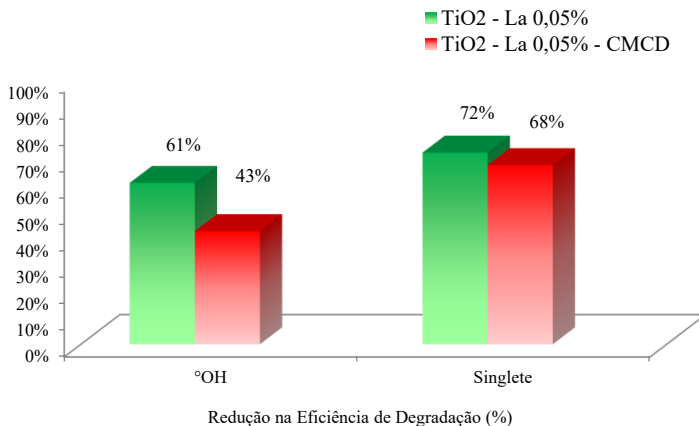
His ao ser utilizado o fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%. Todavia, no processo cinético usando as nanopartículas de TiO_2 dopadas e funcionalizadas, a conversão diminui para 55% ao ser inserido no meio reacional o sequestrante de radicais hidroxila e para 31% no caso do sequestrante de oxigênio singlete, sendo estas reduções apresentadas na Figura 32. Estes resultados identificam que as espécies de oxigênio singlete, originadas por radicais superóxidos e hidroxilas, são os principais responsáveis pela capacidade fotocatalítica das nanopartículas dopadas com lantânio, seguidos das espécies de $\bullet\text{OH}$, sendo também perceptível que a densidade de radicais hidroxila formados é menor quando empregada a amostra $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%–CMCD, pois esta apresentou um efeito menor na redução da eficiência fotocatalítica em relação a amostra somente dopada com lantânio. As constantes cinéticas são apresentadas na Tabela 13.

Figura 31 – Eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05% e $\text{TiO}_2\text{-La}$ 0,05%–CMCD sob efeito de sequestrantes ($[\text{His}] = [\text{i-prOH}] = 20 \text{ mM}$; $[\text{AM}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Fonte: o autor (2017).

Figura 32 – Efeito da presença dos sequestrantes isopropanol e histidina na redução da capacidade de degradação do azul de metileno sob radiação ultravioleta em relação ao sistema sem sequestrantes ($[His] = [i\text{-prOH}] = 20 \text{ mM}$; $[AM]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[Catalisador] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Fonte: o autor (2017).

Tabela 13 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para as nanopartículas de TiO₂ dopadas com 0,05% de lantânio e funcionalizadas com CMCD na degradação de AM sob efeito de sequestrantes.

	$k \text{ (min}^{-1}) \cdot 10^2$		
	Sem sequestrante	i-prOH	His
TiO ₂ -La 0,05%	11,72	3,12	2,28
TiO ₂ -La 0,05%-CMCD	15,19	6,84	2,51

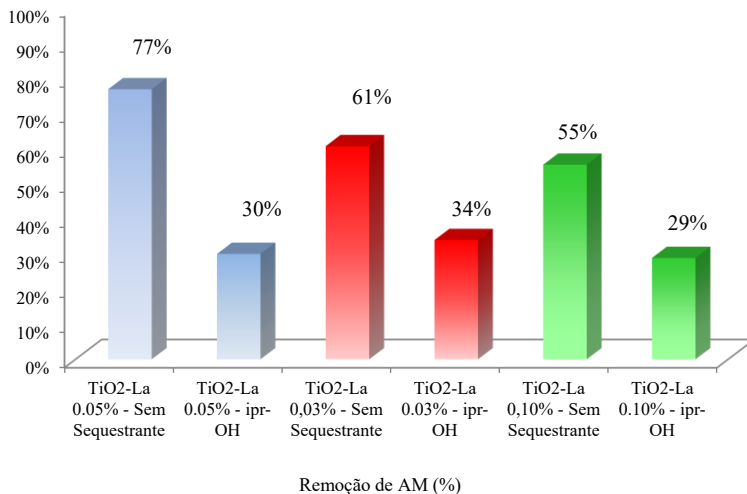
Fonte: o autor (2017).

Como a formação de ¹O₂ ocorre devido à interação entre o radical superóxido com uma vacância ou radical hidroxila, a predominância deste pode ser explicada devido a uma separação eficiente de cargas fotogeradas, proporcionando a formação de •O₂⁻ pelos elétrons presentes na banda de condução e a presença de vacâncias na banda de valência. Este fato pode ser justificado pela presença de lantânio ou samário na superfície das nanopartículas de dióxido de titânio, pois as mesmas reduzem a recombinação do par e⁻/h⁺ devido a formação de defeitos (LIAO et al., 2013; ÖKTE, 2014; GUO et al., 2015; PELAEZ et al., 2016; YU et al., 2016). Os resultados obtidos são similares aqueles apresentados por Zhao et al. (2014b) e Guo et al. (2011), os quais avaliaram as espécies reativas para TiO₂ puro.

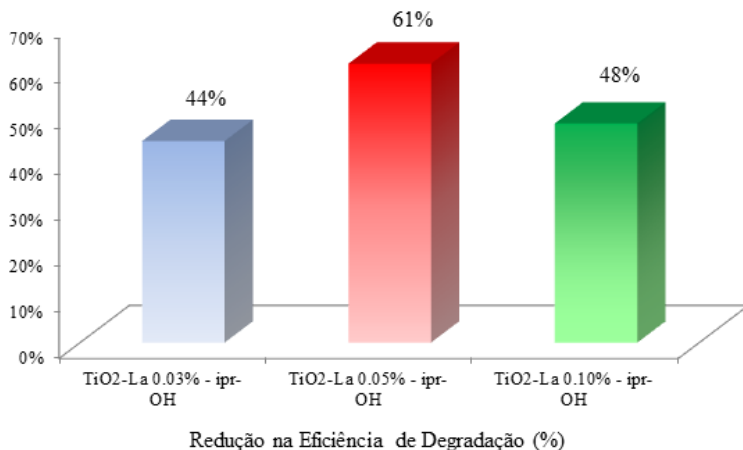
Devido aos resultados obtidos durante as caracterizações conduzirem à possibilidade de um mecanismo para a formação de radicais hidroxila, baseado na formação de defeitos e vacâncias gerados pelo oxigênio na superfície do TiO_2 , os quais são ocasionados por um desequilíbrio nas cargas superficiais devido à formação de ligações Ti-O-Ln , foi avaliado o efeito da inclusão do sequestrante de $\bullet\text{OH}$ em diferentes condições de dopagem das nanopartículas do TiO_2 com lantânio (razão molar = 0,03; 0,05 e 0,10%). O emprego do radical hidroxila como composto de avaliação deve-se a esta espécie reativa de oxigênio possuir o maior tempo de vida dentre as espécies avaliadas (GUO et al., 2011; MATTILA et al., 2015).

Figura 33 - Efeito da concentração de lantânio: (a) na eficiência fotocatalítica e (b) na redução da capacidade de degradação do azul de metileno sob ação da radiação ultravioleta em relação ao sistema sem sequestrantes ($[\text{His}] = [\text{i-prOH}] = 20 \text{ mM}$; $[\text{AM}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

(a)



(b)



Fonte: o autor (2017).

Desta forma, tal avaliação foi realizada com o objetivo de corroborar a hipótese de que o mecanismo responsável pelo aumento na atividade fotocatalítica de dióxido de titânio dopado com lantânio deve-se à presença de defeitos superficiais e vacâncias, ao invés da existência de subníveis energéticos 4f formados, uma vez que não ocorreu alteração na energia de *band gap*. Portanto, espera-se que, com o aumento da concentração do lantanídeo, possivelmente haverá um acréscimo na presença de defeitos superficiais e na concentração de radicais hidroxilas, uma vez que estes defeitos capturam os elétrons e evitam a recombinação das cargas fotogeradas, permitindo a formação dos radicais nas vacâncias.

A Figura 33 apresenta a eficiência de degradação do corante após 15 min de cinética fotocatalítica, demonstrando que em baixas concentrações ocorre uma redução de somente 44% após inserção do sequestrante, o que possivelmente deve-se à baixa formação de defeitos.

Pode-se observar também que um valor muito similar é encontrado em concentração superior àquela considerada ótima, o que conduz a hipótese de que um excesso de dopante prejudica o processo de fotocatalise devido à formação de centros de recombinação, os quais ocasionam uma menor quantidade de •OH disponível no meio reacional. No entanto, em condições ideais, a formação de radicais hidroxila é

significativa e a inclusão de um sequestrante influencia diretamente no processo de degradação, reduzindo em 61% a capacidade do processo.

Desta forma, os resultados obtidos nesta análise ratificam a hipótese de um aumento nos defeitos superficiais e das vacâncias sugerida nas caracterizações, as quais são responsáveis pelo aumento da eficiência fotocatalítica por evitar a recombinação das cargas fotogeradas e também ocasionar um incremento na produção das espécies reativas de oxigênio.

6 CONCLUSÕES

O emprego de semicondutores na degradação de compostos recalcitrantes em meios aquosos é uma área promissora devido à crescente incidência destes compostos em meios hídricos pela ineficiência dos processos atuais em eliminar tais moléculas. Desta forma, avaliou-se, nesta tese, o emprego de nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com lantânio ou samário na decomposição do corante azul de metileno, comparando-se os resultados obtidos com aqueles alcançados para o TiO_2 puro, no intuito de avaliar se tal dopagem amplia os efeitos fotocatalíticos. Os resultados obtidos demonstraram que a dopagem de nanopartículas de TiO_2 com lantânio ou samário, através de um processo ultrassônico, apresenta-se como uma rota simples e com resultados promissores. É observado o aumento na atividade fotocatalítica quando são empregadas baixas concentrações dos agentes dopantes, sendo que as nanopartículas de TiO_2 dopadas com $0,05\% \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de lantânio apresentaram a melhor capacidade fotocatalítica, enquanto que quando dopadas com samário a melhor eficiência fotocatalítica foi obtida para uma relação molar de $0,10\%$. Além disso, através das caracterizações realizadas pode-se observar que o método de dopagem por ultrassom não altera a estrutura cristalina nem a composição das fases cristalinas das nanopartículas de TiO_2 , mantendo-a com uma proporção ideal para a atividade fotocatalítica. Além disso, as análises fornecem um indicativo de que o processo de ultrassom favorece a formação de ligações Ti-O-Ln estáveis, as quais podem ser responsáveis pelo aumento na densidade dos grupos $-\text{OH}$ e das moléculas de água sobre a superfície dos catalisadores. Tal fato provavelmente acarretará em uma formação mais intensa de espécies reativas de oxigênio.

Nesta tese também foi proposta a inclusão de um segundo elemento, a carboximetil- β -ciclodextrina, a qual possuiria a função de capturar contaminantes que tenham afinidade com sua cavidade hidrofóbica, aumentando a densidade destes próximo à superfície do fotocatalisador e, conseqüentemente, aproximando-os das espécies reativas de oxigênio. Novamente, as caracterizações apresentam indicativos da funcionalização das nanopartículas de TiO_2 com CMCD, o que conduz a um aumento significativo na degradação do corante, conforme observado nas cinéticas de fotocatalise.

No intuito de avaliar se as nanopartículas de TiO_2 dopadas com lantânio ou concomitantemente funcionalizadas com CMCD poderiam ser aplicadas também na degradação de contaminantes emergentes

comumente presentes em recursos hídricos, foram realizados ensaios cinéticos para degradação do fármaco cloridrato de propranolol, sendo obtidas degradações superiores a 92% após 60 min de fotocatalise. Todavia, foi possível perceber que o mecanismo envolvido na degradação deste anti-hipertensivo é distinto daquele apreciado na degradação do azul de metileno.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesta tese trazem contribuições no campo da fotocatalise heterogênea no que tange a dopagem e funcionalização de TiO_2 . Porém, no decorrer dos estudos surgiram novas propostas que podem trazer mais embasamento à teoria aqui proposta. No entanto, estes apontamentos não teriam como ser contemplados nesta tese, sendo sugerido que os mesmos sejam avaliados como novas propostas de estudo. Desta forma, são sugeridas as seguintes análises futuras:

- ✓ avaliar o efeito da concentração de carboximetil- β -ciclodextrina sobre a superfície das nanopartículas de TiO_2 na capacidade de adsorção e no aumento da eficiência fotocatalítica;
- ✓ analisar a influência de parâmetros como a concentração de fotocatalisador no meio reacional, pH da solução e concentração do contaminante, na degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol;
- ✓ determinar os compostos intermediários formados durante a degradação do cloridrato de propranolol e sua influência na cinética de degradação fotocatalítica;
- ✓ avaliar a capacidade de degradação do fármaco pesquisado nesta tese em função da quantidade de carbono orgânico total e da toxicidade do efluente gerado;
- ✓ determinar o efeito do tempo e da temperatura de calcinação das amostras na eficiência catalítica;
- ✓ analisar a influência do tempo, da frequência e da intensidade do processo de ultrassom na dopagem e na eficiência fotocatalítica;
- ✓ suportar o fotocatalisador em uma superfície, evitando custos com recuperação do semicondutor;
- ✓ avaliar a formação dos aglomerados através da aplicação de surfactantes que ocasionem alteração da energia de superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHILASH, S. S.; MESHRAM, P.; PANDEY, B. D. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—A review. **Hydrometallurgy**, v. 160, p. 47-59, 2016.

ACIK, I. O.; KIISK, V.; KRUNKS, M.; SILDOS, I.; JUNOLAINEN, A.; DANILSON, M.; MERE, A.; MIKLI, V. Characterisation of samarium and nitrogen co-doped TiO₂ films prepared by chemical spray pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 735–741, 2012.

AGÓCS, T. Z.; PUSKÁS, I.; VARGA, E.; MOLNÁR, M.; FENYVESI, É. Stabilization of nanosized titanium dioxide by cyclodextrin polymers and its photocatalytic effect on the degradation of wastewater pollutants. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 12, p. 2873–2882, 2016.

AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599-610, 2015.

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 274–298, 2017.

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

AI, Z.; WU, N.; ZHANG, L. A nonaqueous sol–gel route to highly water dispersible TiO₂ nanocrystals with superior photocatalytic performance. **Catalysis Today**, v. 224, p. 180-187, 2014.

AKSAKAL, B.; KOÇ, K.; YARGI, Ö. TSOBKALLO, K. Effect of UV-light on the uniaxial tensile properties and structure of uncoated and TiO₂ coated *Bombyx mori* silk fibers. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 152, p. 658-665, 2016.

AL-MAJED, A. A.; BAKHEIT, A. H. H.; AZIZ, H. A. A.; ALAJMI, F. M.; ALRABIAH, H. **Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology, Volume 42**. Estados Unidos: Elsevier, 2017.

ALI, M. M.; SANDHYA, K. Y. Visible light responsive titanium dioxide–cyclodextrin–fullerene composite with reduced charge recombination and enhanced photocatalytic activity. **Carbon**, v. 70, p. 249-257, 2014.

ALONSO, A. M.; BARREIRO, L. S.; DÍAZ, C. B. Encapsulation and solubilization of the antioxidants gallic acid and ethyl, propyl and butyl gallate with β -cyclodextrin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 143-150, 2015.

ANANDAN, S.; YOON, M. Photocatalytic degradation of Nile red using TiO_2 - β cyclodextrin colloids. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 271-275, 2004.

ÂNGELO J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522-539, 2013.

ARCHER, E.; PETRIE, B.; KASPRZYK-HORDERN, B.; WOLFAARDT, G. M. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. **Chemosphere**, v. 174, p. 437–446, 2017.

ARMAKOVIĆ, S. J.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; ŠĆEPANOVIĆ, M.; ARMAKOVIĆ, S.; GOLUBOVIĆ, A.; BABIĆ, B.; ABRAMOVIĆ, B. F. Efficiency of La-doped TiO_2 calcined at different temperatures in photocatalytic degradation of β -blockers. **Arabian Journal of Chemistry, In press**, 2017.

ASAL, S.; SAIF, M.; HAFEZ, H.; MOZIA, S.; HECIAK, A.; MOSZYŃSKI, D.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Photocatalytic generation of useful hydrocarbons and hydrogen from acetic acid in the presence of lanthanide modified TiO_2 . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6529-6537, 2011.

ASUHA, S.; ZHOU, X. G.; ZHAO, S. Adsorption of methyl orange and Cr(VI) on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 204–210, 2010.

ATTARCHI, N.; MONTAZER, M.; TOLIYAT, T. Ag/TiO₂/β-CD nano composite: Preparation and photo catalytic properties for methylene blue degradation. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 107-116, 2013.

ATWOOD, D. A. **The rare earth elements**. Ingleterra: John Wiley & Sons, Ltd., 2012.

AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 224-245, 2012.

AZZAM R. S.; BANU, A. Solar co-production of samarium and syngas via methanothermal reduction of samarium sesquioxide. **Energy Conversion and Management**, v. 112, p. 413-422, 2016.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

BALBOUL, B. A. A.; MYHOUB, A. Y. Z. The characterization of the formation course of neodymium oxide from different precursors: A study of thermal decomposition and combustion processes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 95-101, 2010.

BADRUDDOZA, A. Z. M.; HAZEL, G. S. S.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M. S. Synthesis of carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nano-adsorbent for removal of methylene blue. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 367, p. 85-95, 2010.

BADRUDDOZA, A. Z. M.; JUNWEN, L.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M. S. Selective recognition and separation of nucleosides using carboxymethyl-β-cyclodextrin functionalized hybrid magnetic

nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 92, p. 223-231, 2012.

BADRUDDOZA, A. Z. M.; TAY, A. S. H.; TAN, P. Y.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M. S. Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1177-1186, 2011.

BANI-YASEEN, A. D. Synchronous spectrofluorimetric study of the supramolecular host-guest interaction of β -cyclodextrin with propranolol: A comparative study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 93-98, 2015.

BANI-YASEEN, A. D. Computational molecular perspectives on the interaction of propranolol with β -cyclodextrin in solution: Towards the drug-receptor mechanism of interaction. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 280-290, 2017.

BARBOSA, M. O.; MOREIRA, N. F. F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**, v. 94, p. 257-279, 2016.

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, p. 291-299, 2011.

BENKOVICS, G.; FEJŐS, I.; DARCSI, A.; VARGA, E.; MALANGA, M.; FENYVESI, É.; SOHAJDA, T.; SZENTE, L.; BÉNI, S.; SZEMÁN, J. Single-isomer carboxymethyl- γ -cyclodextrin as chiral resolving agent for capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1467, p. 445-453, 2016.

BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 161-168, 2016.

BESSERGENEV, V. G.; MATEUS, M. C.; REGO, A. M. B.; HANTUSCH, M.; BURKEL, E. An improvement of photocatalytic activity of TiO₂ Degussa P25 powder. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 40–50, 2015.

BHOSALE, R. R.; KUMAR, A.; ALMOMANI, F.; GHOSH, U.; DARDOR, D.; BOUABIDI, Z.; ALI, M.; YOUSEFI, S.; ALNOUSS, A.; ANIS, M. A.; USMANI, M. H.; ALI, M. H.;

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BOUDJEMAA, A.; REBAHI, A.; TERFASSA, B.; CHEBOUT, R.; MOKRANI, T.; BACHARI, K.; COVILLE, N. J. Fe₂O₃/carbon spheres for efficient photo-catalytic hydrogen production from water and under visible light irradiation. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 140, p. 405-411, 2015.

BRAMBILLA, S.; VALAPERTA, S.; GRAZIANI, G.; MONTANELLI, A. Gadolinium and lanthanum: A iatrogenic transmetallation? **Clinical Biochemistry**, v. 41, p. 1029-1033, 2008.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2014**. Brasília, DF, 2014, v. 34, 152 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Farmacopeia Brasileira**. Brasília, DF, 2010, v. 2, 904 p.

BRITS, M.; VOS, J.; WEISS, J. M.; ROHWER, E. R.; BOER, J. Critical review of the analysis of brominated flame retardants and their environmental levels in Africa. **Chemosphere**, v. 164, p. 174–189, 2016.

BROWN, A. K.; WONG, C. S. Simultaneous quantification of propranolol and sulfamethoxazole and major human metabolite conjugates 4-hydroxy-propranolol sulfate and sulfamethoxazole-β-glucuronide in municipal wastewater – A framework for multiple

classes of drugs and conjugates. **Journal of Chromatography A**, v. 1471, p. 34–44, 2016.

CAI, H.; CHEN, X.; LI, Q.; HE, B.; TANG, Q. Enhanced photocatalytic activity from Gd, La codoped TiO₂ nanotube array photocatalysts under visible-light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 837–842, 2013.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Brasil: LTC, 2015.

CAMPET, G.; JAKANI, M.; DOUMERC, J. P.; CLAVERIE, J.; HAGENMULLER, P. Photoconduction mechanisms in titanium and rare earth n-type semiconducting electrodes with pyrochlore and perovskite structures. **Solid State Communication**, v. 42, n. 2, p. 93-96, 1982.

CAO, Y.; ZHAO, Z.; YI, J.; MA, C.; ZHOU, D.; WANG, R.; LI, C.; QIU, J. Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization, and mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 12-20, 2013.

CASTAÑO, C.; OLIVEROS, E.; THOMAS, A. H.; LORENTE, C. Histidine oxidation photosensitized by pterin: pH dependent mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology**, v. 153, p. 483–489, 2015.

CCACCAPA, A.; MASIÁ, A.; NAVARRO-ORTEGA, A.; PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 414–424, 2016.

CHAKMA, S.; DAS, L.; MOHOLKAR, V. S. Dye decolorization with hybrid advanced oxidation processes comprising sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: A mechanistic investigation. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 596-607, 2015.

CHALASANI, R.; VASUDEVAN, S. Cyclodextrin-functionalized Fe₃O₄@TiO₂: reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 4093-4104, 2013.

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

CHEN, Q.; JIANG, D.; SHI, W.; WU, D.; XU, Y. Visible-light-activated Ce–Si co-doped TiO₂ photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 7918-7924, 2009.

CHEN, X.; CHEN, W.; LIN, P.; YANG, Y.; GAO, H.; YUAN, J.; SHANGGUAN, W. *In situ* photodeposition of nickel oxides on CdS for highly efficient hydrogen production via visible-light-driven photocatalysis. **Catalysis Communications**, v. 36, p. 104-108, 2013.

CHEN, Y.; LIU, Z.; WANG, Z.; XUE, M.; ZHUE, X.; TAO, T. Photodegradation of propranolol by Fe(III)–citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 202–208, 2011.

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

CHENG, X. L.; JIANG, J. S.; JIN, C. Y.; LIN, C. C.; ZENG, Y.; ZHANG, Q. H. Cauliflower like α -Fe₂O₃ microstructures: Toluene–water interface assisted synthesis, characterization, and applications in wastewater treatment and visible-light photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 139-148, 2014.

CHENG, Z.; GU, Z.; CHEN, J.; YU, J.; ZHOU, L. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of porous La–N-co-doped TiO₂ nanotubes for gaseous chlorobenzene oxidation. **Journal of Environmental Science**, v. 46, p. 203–213, 2016b.

CHOI, J.; LEE, H.; CHOI, Y.; KIM, S.; LEE, S.; LEE, S.; CHOI, W.; LEE, J. Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 8– 16, 2014.

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

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Graphene/semiconductor nanocomposites (GSNs) for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, p. 307-324, 2014.

COADOU, L.; MÉNACH, K.; LABADIE, P.; DÉVIER, M. H.; PARDON, P.; AUGAGNEUR, S.; BUDZINSKI, H. Quality survey of natural mineral water and spring water sold in France: Monitoring of hormones, pharmaceuticals, pesticides, perfluoroalkyl substances, phthalates, and alkylphenols at the ultra-trace level. **Science of the Total Environment**, *In press*, 2016.

CORONADO, J. M.; FRESNO, F.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; PORTELA, R. **Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications**, **Green Energy and Technology**. Inglaterra: Springer-Verlag, 2013.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

CRUZ, D.; ARÉVALO, J. C.; TORRES, G.; MARGULIS, R. G. B.; ORNELAS, C.; ELGUÉZABAL, A. A. TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light. **Catalysis Today**, v. 166, p. 152-158, 2011.

DANTAS, R. F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA, A. K. R.; SIMÕES, A. S. M.; SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 143–147, 2010.

DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 159–166, 2017.

DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 249–256, 2013.

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 559-587, 2013.

DEVI, L. G.; KUMAR, S. G. Exploring the critical dependence of adsorption of various dyes on the degradation rate using Ln³⁺-TiO₂ surface under UV/solar light. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 137-146, 2012.

DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; FAN, C.; ZHANG, C.; HE, X.; HE, Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128-146, 2015.

DOUHAL, A. **Cyclodextrin materials photochemistry, photophysics and photobiology**. Holanda: Elsevier, 2006.

DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO₂ with β-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13-28, 2013.

DU, J.; QI, W.; SHAN, Z.; XIN, G.; JIAO, L.; HAIZHI, G.; WENLONG, Z.; HAILONG, P.; JIANGUO, Z. Effect of hydroxyl groups on hydrophilic and photocatalytic activities of rare earth doped titanium dioxide thin films. **Journal of Rare Earth**, v. 33, n. 2, p. 148-153, 2015.

DU, P.; LÓPEZ, A. B.; VERBAAS, M.; ALMEIDA, A. R.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A.; MUL, G. The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation. **Journal of Catalysis**, v. 260, p. 75-80, 2008.

DUAN, X.; HE, X.; WANG, D.; MEZYK, S. P.; OTTO, S. C.; MARFIL-VEGA, R.; MILLS, M. A.; DIONYSIOU, D. D.

Decomposition of Iodinated Pharmaceuticals by UV-254 nm-assisted Advanced Oxidation Processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 489–499, 2017.

DUTTA, H.; SAHU, P.; PRADHAN, S. K.; DE, M. Microstructure characterization of polymorphic transformed ball-milled anatase TiO₂ by Rietveld method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 153–164, 2002.

ELSELLAMI, L.; LACHHEB, H.; HOUAS, A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Li-, Cd-, and La-doped TiO₂. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 36, p. 103–114, 2015.

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

EVANS, S. E.; DAVIES, P.; LUBBEN A.; KASPRZYK-HORDERN, B. Determination of chiral pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and sludge using microwave assisted extraction, solid-phase extraction and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 882, p. 112–126, 2015.

FARHADI, K.; HATAMI, M.; FOROUGH, M.; MOLAEI, R. Dispersive liquid–liquid microextraction of propranolol enantiomers from human plasma based on the solidification of a floating organic droplet. **Bioanalysis**, v. 5, p. 701–710, 2013.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JÚNIOR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620–632, 2013.

FENG, L.; HULLEBUSCH, E. D.; RODRIGO, M. A.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944–964, 2013.

FERREIRA NETO, V. J. M. **Processo fotocatalítico aplicado à geração de energia – Redução fotocatalítica de dióxido de carbono.** 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FORNARI, A. M. D. **Atividade fotocatalítica e fotoeletroquímica de nanotubos de TiO₂ impregnados com nanopartículas de metais nobres ou pontos quânticos para aplicação na produção de hidrogênio.** 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2014.

FOTIOU, T.; TRIANTIS, T. M.; KALOUDIS, T.; HISKIA, A. Evaluation of the photocatalytic activity of TiO₂ based catalysts for the degradation and mineralization of cyanobacterial toxins and water off-odor compounds under UV-A, solar and visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 17-26, 2015.

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

FUJII, A.; MENG, Z.; YOGI, C.; HASHISHIN, T.; SANADA, T.; KOJIMA, K. Preparation of Pt-loaded WO₃ with different types of morphology and photocatalytic degradation of methylene blue. **Surface & Coating Technology**, v. 271, p. 251-258, 2015.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Report**, v. 63, p. 515-582, 2008.

FURLONG, E. T.; BATT, A. L.; GLASSMEYER, S. T.; NORIEGA, M. C.; KOLPIN, D. W.; MASH, H.; SCHENCK, K. M. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States: Pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1629–1642, 2017.

GAMA, M. R. **Degradação de hormônios por processos fenton mediados por ciclodextrina.** 2010. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

GANIYU, S. O.; OTURAN, N.; RAFFY, S.; ESPOSITO, G.; HULLEBUSCH, CRETIN, M. OTURAN, M. A. Use of sub-stoichiometric titanium oxide as a ceramic electrode in anodic oxidation and electro-fenton degradation of the beta-blocker propranolol: degradation kinetics and mineralization pathway. **Electrochimica Acta**, v. 242, p. 344–354, 2017.

GAO, Z.; LI, H. Tuning surface active oxygen of lanthanum oxide via partial dissolution and regrowth of crystallites. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, p. 483-486, 2011.

GAYA, U. I. **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids**. Inglaterra: Springer Science+Business Media Dordrecht, 2014.

GHATEE, M. H.; SEDGHAMIZ, T. Chiral recognition of Propranolol enantiomers by β -cyclodextrin: Quantum chemical calculation and molecular dynamics simulation studies. **Chemical Physics**, v. 445, p. 5–13, 2014.

GHUGAL, S. G.; UMARE, S. S.; SASIKALA, R. A stable, efficient and reusable CdS–SnO₂ heterostructured photocatalyst for the mineralization of Acid Violet 7 dye. **Applied Catalysis A: General**, v. 496, p. 25-31, 2015.

GIRI, P. K.; GALVAGNO, G.; FERLA, A.; RIMINI, E.; COFFA, S.; RAINERI, V. Formation and annealing of defects during high-temperature processing of ion-implanted epitaxial silicon: the role of dopant implants. **Materials Science and Engineering**, v. B71, p. 186-191, 2000.

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

GHOSH, S.; BADRUDDOZA, A. Z. M.; UDDIN, M. S.; HIDAJAT, K. Adsorption of chiral aromatic amino acids onto carboxymethyl- β -cyclodextrin bonded Fe₃O₄/SiO₂ core-shell nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 483-492, 2011.

GHOSH, S.; FANG, T. H.; UDDIN, M. S.; HIDAJAT, K. Enantioselective separation of chiral aromatic amino acids with surface functionalized magnetic nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p. 267–277, 2013.

GHOSH, S.; TECK, Q. J.; UDDIN, M. S.; HIDAJAT, K. Surface functionalized magnetic nanoparticles for separation of beta-blocker Propranolol from aqueous solution. **Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 14–21, 2013.

GRUJIĆ-BROJČIN, M.; ARMAKOVIĆ, S.; TOMIĆ, N.; ABRAMOVIĆ, B.; GOLUBOVIĆ, A.; STOJADINOVIĆ, B.; KREMENOVIĆ, A.; BABIĆ, B.; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z.; ŠČEPANOVIĆ, M. Surface modification of sol–gel synthesized TiO₂ nanoparticles induced by La-doping. **Materials Characterization**, v. 88, p. 30–41, 2014.

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

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

HAKOUN, V.; ORBAN, P.; DASSARGUES, A.; BROUYÈRE, S. Factors controlling spatial and temporal patterns of multiple pesticide compounds in groundwater (Hesbaye chalk aquifer, Belgium). **Environmental Pollution**, v. 223, p. 185–199, 2017.

HAN, E. J.; LEE, D. S. Significance of metabolites in the environmental risk assessment of pharmaceuticals consumed by human. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 600–607, 2017.

HANIFEHPOUR, Y.; SOLTANI, B.; AMANI-GHADIM, A. R.; HEDAYATI, B.; KHOMANI, B.; JOO, S. W. Praseodymium-doped ZnS nanomaterials: Hydrothermal synthesis and characterization with

enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 41–50, 2016.

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

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.

HE, J.; LI, Y.; CAI, X.; CHEM K.; ZHENG, H.; WANG, C.; ZHANG, K.; LIN, D.; KONG, L.; LIU, J. Study on the removal of organic micropollutants from aqueous and ethanol solutions by HAP membranes with tunable hydrophilicity and hydrophobicity. **Chemosphere**, v. 174, p. 380–389, 2017.

HE, Y.; SUTTON, N. B.; RIJNAARTS, H. H. H.; LANGENHOFF, A. A. M. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 132–141, 2016.

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

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Brasil: Bookman, 2009.

HOPKINS, Z. R.; BLANEY, L. An aggregate analysis of personal care products in the environment: Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. **Environment International**, v. 92–93, p. 301–316, 2016.

HU, L. F.; GAO, W.; HE, J.; LIU, H.; LI, B.; ZHANG, X. M. Ni–Ti–layered double hydroxide intercalated with β -CD and CM- β -CD: Interaction between the interlayer guests and the laminates. **Journal of Molecular Structure**, v. 1041, p. 151-155, 2013.

HUANG, C. **Rare earth coordination chemistry fundamentals and applications**. Singapura: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2010.

HUANG, D. G.; LIAO, S. J.; ZHOU, W. B.; QUAN, S. Q.; LIU, L.; HE, Z. J.; WAN, J. B. Synthesis of samarium- and nitrogen-co-doped TiO₂ by modified hydrothermal method and its photocatalytic performance for the degradation of 4-chlorophenol. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 853–859, 2009.

HUANG, X.; XIE, B.; LI, X.; PAN, B.; YUAN, S.; ZHANG, Y.; SHAN, C. Enhanced •OH production from ozonation activated by EDTA. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 562-568, 2016.

HUILI, X.; HUISHENG, Z.; DONGCHANG, X.; TAO, Z. Photocatalytic activity of lanthanum and sulfur co-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. **Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition**, v. 23, p. 467-471, 2008.

HUSSEIN, G. A. M.; BUTTREY, D. J.; DESANTO JÚNIOR, P.; ABD-ELGABER, A. A.; ROSHDY, H.; MYHOUB, A. Y. Z. Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors. **Thermochimica Acta**, v. 402, p. 27-36, 2003.

IBAÑEZ, M.; BOROVA, V.; BOIX, C.; AALIZADEH, R.; BADE, R.; THOMAIDIS, N. S.; HERNÁNDEZ, F. UHPLC-QTOF MS screening of pharmaceuticals and their metabolites in treated wastewater samples from Athens. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 26–35, 2017.

JAIMY, K. B.; GHOSH, S.; WARRIER, K. G. Enhanced visible light activity of nano-titanium dioxide doped with multiple ions: Effect of crystal defects. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 465–470, 2012.

JHA, M. K.; KUMARI, A.; PANDA, R.; KUMAR, J. R.; YOO, K.; LEE, J. Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 161, p. 77-101, 2016.

JI, X.; KANG, B.; DENG, J.; HUANG, H.; WANG, X. Thermal decomposition and evolved gas analysis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet precursor prepared by co-precipitation. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 23-27, 2013.

JIANG, J. Q.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water –

A review from global views. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292-300, 2013.

JIN, Z. Y. **Cyclodextrin chemistry preparation and application**. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2013.

JUN, D.; BUHUI, L.; JINGJING, H.; WENLONG, Z.; HAILONG, P.; JIANGUO, Z. Hydrophilic and photocatalytic performances of lanthanum doped titanium dioxide thin films. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 10, p. 992-996, 2013.

KAKROUDI, M. A.; KAZEMI, F.; KABOUDIN, B. β -cyclodextrin-TiO₂: Green nest for reduction of nitroaromatic compounds. **Royal Society of Chemistry: Advances**, v. 4, p. 52762-52769, 2014.

KANEVA, N.; BOJINOVA, A.; PAPAZOVA, K.; DIMITROV, D. Photocatalytic purification of dye contaminated sea water by lanthanide (La³⁺, Ce³⁺, Eu³⁺) modified ZnO. **Catalysis Today**, v. 252, p. 113-119, 2015.

KASSINOS, D. F.; VASQUEZ, M. I.; KÜMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, v. 85, p. 693-709, 2011.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 134-155, 2016.

KHALID, N. R.; AHMED, E.; HONG, Z.; AHMAD, M. Synthesis and photocatalytic properties of visible light responsive La/TiO₂-graphene composites. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 254-259, 2012.

KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 644-652, 2015.

KIM, J. R.; SANTIANO, B.; KIM, H.; KAN, E. Heterogeneous oxidation of methylene blue with surface-modified iron-amended

activated carbon. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 115–122, 2013.

KIM, S.; CHOI, H.; HAN, S.; PARK, J. S.; LEE, M. H.; SONG, T. K.; KIM, M. H.; DO, D.; KIM, W. J. A correlation between piezoelectric response and crystallographic structural parameter observed in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ piezoelectrics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 1379–1386, 2017.

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

KNOPP, G.; PRASSE, C.; TERNES, T. A.; CORNEL, P. Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. **Water Research**, v. 100, p. 580–592, 2016.

KOLTSAKIDOU, A.; ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOU, I.; LAMBROPOULOU, A. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO_2 . **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 823–831, 2017.

KONO, H.; TESHIROGI, T. Cyclodextrin-grafted chitosan hydrogels for controlled drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 299–308, 2015.

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, p. 1679–1685, 2015.

KREBS, R. E. **The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide, second edition**. Inlaterra: Greenwood Press, 2006.

KRISHNA, M. V.; MADHAVI, G.; IDRIS, N. F.; IDRIS, S. A. M.; CHOWDARY, L. R. K. Photocatalysis of β -blockers – An overview. **Arabian Journal of Chemistry**, *In Press*, 2014.

KUMAR, S. G.; RAO, K. S. R. K. Tungsten-based nanomaterials (WO_3 & Bi_2WO_6): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 939-958, 2015.

KUMARESAN, L.; PRABHU, A.; PALANICHAMY, M.; ARUMUGAM, E.; MURUGESAN, V. Synthesis and characterization of Zr^{4+} , La^{3+} and Ce^{3+} doped mesoporous TiO_2 : Evaluation of their photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1183-1192, 2011.

KUMARI, A.; PANDA, R.; JHA, M. K.; KUMAR, J. R.; LEE, J. Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. **Minerals Engineering**, v. 79, p. 102-115, 2015.

KYZAS, G. Z.; KOLTSAKIDOU, A.; NANAKI, S. G.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 411-420, 2015.

LAN, X.; WANG, L.; ZHANG, B.; TIAN, B.; ZHANG, J. Preparation of lanthanum and boron co-doped TiO_2 by modified sol-gel method and study their photocatalytic activity. **Catalysis Today**, v. 224, p. 163-170, 2014.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045, 2013.

LE, T. K.; FLAHAUT, D.; MARTINEZ, H.; NGUYEN, H. K. H.; HUYNH, T. K. X. Study of the effects of surface modification by thermal shock method on photocatalytic activity of TiO_2 P25. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 260-268, 2015.

LEAL, E. G. V.; NEIRA, J. P. L.; AVELLA, J. A. P.; PÉREZ, E.; MEZA, O. Screening of factors influencing the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{:Ln}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd) in the degradation of dyes. **Computacional Materials Science**, v. 107, p. 48-53, 2015.

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LEE, S.; PARK, S. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1761-1769, 2013.

LEI, X. F.; CHEN, C.; LI, X.; XUE, X. X.; YANG, H. Characterization and photocatalytic performance of La and C co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr(VI). **Separation and Purification Technology**, v. 161, p. 8-15, 2016.

LEONG, S.; RAMZJOU, A.; WANG, K.; HAPGOOD, K.; ZHANG, X.; WANG, H. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167-184, 2014.

LI, H.; ZHENG, K.; SHENG, Y.; SONG, Y.; ZHANG, H.; HUANG, J.; HUO, Q.; ZOU, H. Facile synthesis and luminescence properties of TiO₂:Eu³⁺ nanobelts. **Optics & Laser Technology**, v. 49, p. 33-37, 2013.

LI, J. R.; YANG, C. H.; WU, L. G.; CAO, Y. Q.; WANG, T.; JIANG, B. Q. Enhancement on the performance of TiO₂ photocatalysts under weak UV light irradiation via asorbed-layer nanoreactor technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 413-422, 2015.

LI, X.; ZHANG, F.; ZHAO, D. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges. **Nano Today**, v. 8, p. 643-676, 2013.

LIANG, C.; LIU, C.; LI, F.; WU, F. The effect of praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr³⁺-TiO₂ suspension. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, p. 219-225, 2009.

LIANG, S.; XUE, Y.; GAO, B.; YANG, K. Removal of fluoride from aqueous solution by TiO₂-based composites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 205-210, 2017.

LIAO, Y.; BRAME, J.; QUE, W.; XIU, Z.; XIE, H.; LI, Q.; FABIAN, M.; ALVAREZ, P. J. Photocatalytic generation of multiple ROS types using low-temperature crystallized anodic TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 434–441, 2013.

LIMA, J. F. **Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta**. 2013. 184 f. Tese (Doutor em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

LIN, J.; YU, J. C. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 116, p. 63-67, 1998.

LIU, C.; WANG, P.; SHEN, Z.; LIU, X.; ZHOU, Z.; LIU, D. pH-controlled quaternary ammonium herbicides capture/release by carboxymethyl- β -cyclodextrin functionalized magnetic adsorbents: Mechanisms and application. **Analytica Chimica Acta**, v. 901, p. 51–58, 2015c.

LIU, D.; WU, Z.; TIAN, F.; YE, B. C.; TONG, Y. Synthesis of N and La co-doped TiO₂/AC photocatalyst by microwave irradiation for the photocatalytic degradation of naphthalene. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, p.489–498, 2016.

LIU, L. M.; CRAWFORD, P.; HU, P. The interaction between adsorbed OH and O₂ on TiO₂ surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 84, p. 155-176, 2009.

LIU, Q.; LI, J.; ZHAO, Y.; ZHOU, Y.; LI, C. CdS nanoparticle-functionalized natural cotton cellulose electrospun nanofibers for visible light photocatalysis. **Materials Letters**, v. 138, p. 89-91, 2015a.

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

LIU, X.; CHEN, K.; SHIM, J. J.; HUANG, J. Facile synthesis of porous Fe₂O₃ nanorods and their photocatalytic properties. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, p. 479-484, 2015b.

LIU, Y.; FANG, P.; CHENG, Y.; GAO, Y.; CHEN, F.; LIU, Z.; DAI, Y. Study on enhanced photocatalytic performance of cerium doped TiO₂-based nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 478-485, 2013.

LIU, Y.; YU, H.; ZHANG, H.; YU, L.; XU, W. Use of various β -cyclodextrin derivatives as chiral selectors for the enantiomeric separation of higenamine by capillary electrophoresis. **Microchemical Journal**, *In press*, 2017.

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

LV, S.; GAO, R.; CAO, Q.; LI, D.; DUAN, J. Preparation and characterization of poly-carboxymethyl- β -cyclodextrin superplasticizer. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1356-1361, 2012.

MA, Y.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H.; LI, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9987-10043, 2014.

MABA, G. **Rare earth doped titania/carbon nanomaterials composite photocatalysts for water treatment**. 2015. 294 f. Tese (Doutorado em Química) - University of Johannesburg, Johannesburg, 2015.

MACHADO, G. J. **Otimização de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂ + Au para produção de H₂**. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2012.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DEROME, C.; BULETÉ, A.; VULLIET, E.; BRESSY, A.; VARRAULT, G.; CHEBBO, G.; ROCHER, V. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1102–1109, 2016.

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

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; IBÁÑEZ, P. F.; OLLER, I.; POLO, I.; MORENO, R. S. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15-23, 2016.

MALENGREAU, C. M.; PIRARD, S. L.; LÉONARD, G.; MAHY, J. G.; HERLITSCHKE, M.; KLOBES, B.; HERMANN, R.; HEINRICH, B.; BARTLETT, J. R. Study of the photocatalytic activity of Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} and Eu^{3+} single-doped and co-doped TiO_2 catalysts produced by aqueous sol-gel processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 726–738, 2017.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4770-4776, 2008.

MAMANE, H.; HOROVITZ, I.; LOZZI, L.; CAMILLO, D.; AVISAR, D. The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO_2 sol-gel thin films. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 159-169, 2014.

MANIK, S. K.; DUTTA, H.; PRADHAN, S. K. Microstructure characterization and phase transformation kinetics of polymorphic transformed ball milled a- TiO_2 -10 mol% m- ZrO_2 mixture by Rietveld method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p. 848–859, 2003.

MARCE, M.; DOMENJOUR, B.; ESPLUGAS, S.; BAIG, S. Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 768-777, 2016.

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

- MATAMOROS, V.; RODRÍGUEZ, Y.; ALBAIGÉS, J. A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. **Water Research**, v. 88, p. 777–785, 2016.
- MATEEN, R.; HOARE, T. Carboxymethyl and hydrazide functionalized β -cyclodextrin derivatives: A systematic investigation of complexation behaviours with the model hydrophobic drug dexamethasone. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 472, p. 315-326, 2014.
- MATSUKAMI, H.; SUZUKI, G.; TUE, N. M.; TUYEN, L. H.; VIET, P. H.; TAKAHASHI, S.; TANABE, S.; TAKIGAMI, H. Analysis of monomeric and oligomeric organophosphorus flame retardants in fish muscle tissues using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry: Application to Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) from an e-waste processing area in northern Vietnam. **Emerging Contaminants**, v. 2, p. 89–97, 2016.
- MATTILA, H.; KHOROBRYKH, S.; HAVURINNE, V.; TYYSTJÄRVI, E. Reactive oxygen species: Reactions and detection from photosynthetic tissues. **Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology**, v. 152, p. 176–214, 2015.
- MAVRIDIS, I. M.; YANNAKOPOULOU, K. Anionic cyclodextrins as versatile hosts for pharmaceutical nanotechnology: Synthesis, drug delivery, enantioselectivity, contrast agents for MRI. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 492, p. 275–290, 2015.
- MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209-219, 2015.
- MEKHEMER, G. A. H.; BALBOUL, B. A. A. Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 181, p. 19-29, 2001.
- MEKSI, M.; TURKI, A.; KOCHKAR, H.; BOUSSELMI, L.; GUILLARD, C.; BERHAULT, G. The role of lanthanum in the enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanomaterials

obtained by calcination of hydrogenotitanate nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 651–660, 2016.

MESSNER, M.; KURKOV, S. V.; JANSOOK, P.; LOFTSSON, T. Self-assembled cyclodextrin aggregates and nanoparticles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 387, p. 199–208, 2010.

MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5ª ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014

MILLER, A.; ELLIOT, J. E.; ELLIOT, K. H.; GUIGUENO, M. F.; WILSON, L. K.; LEE, S.; IDRISSE, A. Brominated flame retardant trends in aquatic birds from the Salish Sea region of the west coast of North America, including a mini-review of recent trends in marine and estuarine birds. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 60–69, 2015.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

MISHRA, M.; CHUN, D. M. α - Fe_2O_3 as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 126–141, 2015.

MONDAL, S.; AIKAT, K.; HALDER, G. Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 488–497, 2016.

MONTEIRO, R. A. R.; MIRANDA, S. M.; SILVA, C. R.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Gas phase oxidation of n-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 306–315, 2015.

MONTES-GRAJALES, D.; FENNIX-AGUDELO, M.; MIRANDA-CASTRO, W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 601–614, 2017.

MOUSSA, H.; GIROT, E.; MOZET, K.; ALEM, H.; MEDJAHDI, G.; SCHNEIDER, R. ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 11-21, 2016.

MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, 2015.

MURA, P. Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in the solid state: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 113, p. 226-238, 2015.

MYILSAMY, M.; MAHALAKSHMI, M.; MURUGESAN, V.; SUBHA, N. Enhanced photocatalytic activity of nitrogen and indium co-doped mesoporous TiO₂ nanocomposites for the degradation of 2,4-dinitrophenol under visible light. **Applied Surface Science**, v. 342, p. 1–10, 2015.

NAIDU, R.; ESPANA, V. A. A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

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

NAWAWI, W. I.; NAWI, M. A. Carbon coated nitrogen doped P25 for the photocatalytic removal of organic pollutants under solar and low energy visible light irradiations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**, v. 383–384, p. 83–93, 2014.

NÉMETH, K.; MALLAREDDY, J. R.; DOMONKOS, C.; VISY, J.; TÓTH, G.; PÉTER, A. Stereoselective analysis of endomorphin diastereomers: Resolution of biologically active analogues by capillary electrophoresis applying cyclodextrins as mobile phase additives. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 70, p. 32–39, 2012.

NEŠIĆ, J.; MANOJLOVIĆ, D. D.; ANĐELKOVIĆ, I.; DOJČINOVIĆ, B. P.; VULIĆ, P. J.; KRSTIĆ, J.; ROGLIĆ, G. M. Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum and vanadium co-doped mesoporous TiO₂ for azo-dye degradation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 378, p. 67-75, 2013.

NIE, J.; MO, Y.; ZHENG, B.; YUAN, H.; XIAO, D. Electrochemical fabrication of lanthanum-doped TiO₂ nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 589-596, 2013.

NOBERI, C.; KAYA, F.; KAYA, C. Synthesis, structure and characterization of hydrothermally synthesized Ag-TiO₂ nano-structures onto Ni filters using electrophoretic deposition. **Ceramics International**, v. 42, p. 17202-17209, 2016.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242-251, 2016.

ÖKTE, A. N. Characterization and photocatalytic activity of Ln (La, Eu, Gd, Dy and Ho) loaded ZnO nanocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 27-39, 2014.

OLOIBIRI, V.; UFOMBA, I.; CHYS, M.; AUDENAERT W. T. M.; DEMEESTERE, K.; HULLE, S. W. H. A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. **Waste Management**, v. 43, p. 335-342, 2015.

PAIGA, P.; SANTOS, L. H. M. L. M.; RAMOS, S.; JORGE, S.; SILVA, J. G.; DELERUE-MATOS, C. Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 164-177, 2016.

PANDA, R.; JHA, M. K.; HAIT, J.; KUMAR, G.; SINGH, R. J.; YOO, K. Extraction of lanthanum and neodymium from leach liquor containing rare earth metals (REMs). **Hydrometallurgy**, *In press*, 2015.

PANG, X.; GUO, Y.; ZHANG, Y.; XU, B.; QI, F. LaCoO₃ perovskite oxide activation of peroxymonosulfate for aqueous 2-phenyl-5-

sulfobenzimidazole degradation: Effect of synthetic method and the reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 897–907, 2016.

PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L.; PARRINO, F.; AMADELLI, R. Preparation of Sm-loaded brookite TiO₂ photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 161, p. 35-40, 2011.

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

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

PATIL, R. A.; DEVAN, R. S.; LIOU, Y.; MA, Y. Efficient electrochromic smart windows of one-dimensional pure brookite TiO₂ nanoneedles. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 147, p. 240-245, 2016.

PAWAR, R. C.; LEE, C. S. **Heterogeneous nanocomposite-photocatalysis for water purification**. Ingleterra: Elsevier, 2015.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, 2015.

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

PELAEZ, M.; FALARAS, P.; LIKODIMOS, V.; O'SHEA, K.; CRUZ, A. A.; DUNLOP, P. S. M.; BYRNE, J. A.; DIONYSIOU, D. D. Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 425, p. 183–189, 2016.

PENG, H.; YING, J.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; PENG, C.; RAO, C.; LIU, W.; ZHANG, N.; WANG, X. La-doped Pt/TiO₂ as an efficient catalyst for room temperature oxidation of low concentration HCHO. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, p. 39–47, 2017b.

PENG, S.; HUANG, Y.; LI, Y. Rare earth doped TiO₂-CdS and TiO₂-CdS composites with improvement of photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 62-69, 2013.

PENG, X.; XIONG, S.; OU, W.; WANG, Z.; TAN, J.; JIN, J.; TANG, C.; LIU, J.; FAN, Y. Persistence, temporal and spatial profiles of ultraviolet absorbents and phenolic personal care products in riverine and estuarine sediment of the Pearl River catchment, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 139–146, 2017a.

PERIASAMY, R.; KOTHAINAYAKIA, S.; RAJAMOCHANB, R.; SIVAKUMAR, K. Spectral investigation and characterization of host-guest inclusion complex of 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) with beta-cyclodextrin. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 558-586, 2014.

PÍŠŤKOVÁ, V.; TASBIHI, M.; VÁVROVÁ, M.; ŠTANGAR, U. L. Photocatalytic degradation of β -blockers by using immobilized titania/silica on glass slides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 305, p. 19–28, 2015.

PODE, R.; DIOUF, B. **Solar Lightning, Green Energy and Technology**. Londres: Springer-Verlag, 2011.

PRABAHARAN, M.; GONG, S. Novel thiolated carboxymethyl chitosan-g-b-cyclodextrin as mucoadhesive hydrophobic drug delivery carriers. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 117-125, 2008.

PRABAHARAN, M.; JAYAKUMAR, R. Chitosan-graft- β -cyclodextrin scaffolds with controlled drug release capability for tissue engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, p. 320-325, 2009.

PRESTON, J. S.; COLE, P. M.; PREEZ, A. C.; FOX, M. H.; FLEMING, A. M. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 2: The preparation of high-purity cerium dioxide

and recovery of a heavy rare earth oxide concentrate. **Hydrometallurgy**, v. 41, p. 21-44, 1996.

PRIYANKA, K. P.; REVATHY, V. R.; ROSMIN, P.; THRIVEDU, B.; ELSA, K. M.; NIMMYMOL, J.; BALAKRISHNA, K. M.; VARGHESE, T. Influence of La doping on structural and optical properties of TiO₂ nanocrystals. **Materials Characterization**, v. 113, p. 144–151, 2016.

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

QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de terras-raras**. 2007. 260 f. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

QUTUB, N.; PIRZADA, B. M.; UMAR, K.; SABIR, S. Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: Formation mechanism and photocatalytic degradation of Acid Blue-29. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 808-817, 2016.

RAMÍREZ, A. H.; RAMÍREZ, I. M. **Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications**. Suíça: Springer International Publishing Switzerland, 2015.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, p. 13-27, 2011.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 325-335, 2015.

RESZCZYŃSKA, J.; GRZYB, T.; SOBCZAK, J. W.; LISOWSKI, W.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; ZALESKA, A. Lanthanide co-doped TiO₂: 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.; MEDYNSKA, A. Z. Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 825-837, 2016.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environmental International**, v. 75, p. 33-51, 2015a.

RIBEIRO, S.; TORRES, T.; MARTINS, R.; SANTOS, M. M. Toxicity screening of Diclofenac, Propranolol, Sertraline and Simvastatin using *Danio rerio* and *Paracentrotus lividus* embryo bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, p. 67-74, 2015b.

RIETVELD, H. M. The Crystal Structure of some Alkaline Earth Metal Uranates of the Type M₃UO₆. **Acta Crystallographica**, v. 20, p. 508-513, 1966.

ROJAS, M. J.; CASTRAL, T. C.; GIORDANO, R. L. C.; TARDIOLI, P. W. Development and validation of a simple high performance liquid chromatography – evaporative light scattering detector method for direct quantification of native cyclodextrins in a cyclization medium. **Journal of Chromatography A**, v. 1410, p. 140-146, 2015.

ROMERO, V.; DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. **Catalysis Today**, v. 161, p. 115-120, 2011.

RUZIMURADOV, O.; HOJAMBERDIEV, M.; FASEL, C.; RIEDEL, R. Fabrication of lanthanum and nitrogen e co-doped SrTiO₃ e TiO₂ heterostructured macroporous monolithic materials for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 144-150, 2017.

SAHARUDIN, K. A.; SREEKANTAN, S.; LAI, C. W. Fabrication and photocatalysis of nanotubular C-doped TiO₂ arrays: Impact of annealing atmosphere on the degradation efficiency of methyl orange. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 20, p. 1-6, 2014.

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

SAIF, M.; FOTOUH, S. M. K. A.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHIM, M. M.; ISMAIL, L. F. M. Evaluation of the photocatalytic activity of Ln^{3+} - TiO_2 nanomaterial using fluorescence technique for real wastewater treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 153-162, 2014.

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

SANTIAGO-MORALES, J.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; ESPLUGAS, S.; ROSAL, R. Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 13–29, 2013.

SATHISHKUMAR, P.; MANGALARAJA, R. V.; ROZAS, O.; MANSILLA, H. D.; PINILLA, M. A. G.; ANANDAN, S. Low frequency ultrasound (42 kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in the presence of visible light driven rare earth nanoclusters loaded TiO_2 nanophotocatalysts. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1675-1681, 2014a.

SATHISHKUMAR, P.; MANGALARAJA, R. V.; ROZAS, O.; MANSILLA, H. D.; PINILLA, M. A. G.; MELÉNDREZ, M. F.; ANANDAN, S. Sonophotocatalytic degradation of Acid Blue 113 in the presence of rare earth nanoclusters loaded TiO_2 nanophotocatalysts. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 407-414, 2014b.

SAZ, J. M.; MARINA, M. L. Recent advances on the use of cyclodextrins in the chiral analysis of drugs by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1467, p. 79–94, 2016.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 2, p. 96–100, 1918.

SCULLY JR., F. E.; HOIGNÉ, J. Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water. **Chemosphere**, v. 16, p. 681-694, 1987.

SERNA-GALVIS, E. A.; SILVA-AGREDO, J.; GIRALDO-AGUIRRE, A. L.; FLÓREZ-ACOSTA, O. A.; TORRES-PALMA, R. A. High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 276–283, 2016.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. Brasil: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHARAVATH, V.; SARKAR, S.; GANDLA, D.; GHOSH, S. Low Temperature Synthesis of TiO₂-β-Cyclodextrin-Graphene Nanocomposite for Energy Storage and Photocatalytic Applications. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 385–394, 2016.

SHEN, J.; LI, N.; YE, M. Supramolecular photocatalyst of RGO-cyclodextrin-TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, p. 239-244, 2013.

SHI, J.; ZHENG, J.; HU, Y.; ZHAO, Y. photocatalytic degradation of methyl orange in water by samarium-doped TiO₂. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 4, 2008.

SHIMIZU, Y.; UEDA, K. Lanthanide 4f energy levels in perovskite-type YAlO₃. **Journal of Luminescence**, v. 168, p. 14-19, 2015.

SHIRSATH, S. R.; PINJARI, D. V.; GOGATE, P. R.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Ultrasound assisted synthesis of doped TiO₂ nanoparticles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 277-286, 2013.

SHOJAIE, A. F.; LOGHMANI, M. H. La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 263–269, 2010.

SIBU, C. P.; KUMAR, S. R.; MUKUNDAN, P.; WARRIER, K. G. K. Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol-Gel Nanosized Titanium Oxide. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 2876–2881, 2002.

SIDDIQUE, S.; KUBWABO, C.; HARRIS, S. A. A review of the role of emerging environmental contaminants in the development of breast cancer in women. **Emerging Contaminants**, v. 2, p. 204–219, 2016.

SILVA, B.; COSTA, F.; NEVES, I. C.; TAVARES, T. **Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater**, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability. Cham – Heidelberg – New York – Dordrecht – Londres: Springer-Verlag: 2015.

SILVA, J. L. G. H. **Síntese e caracterização do complexo ternário β-ciclodextrina: colecalciferol: íons metálicos**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 178-195, 2013.

SKOLD, M. E.; THYNE, G. D.; DREXLER, J. W.; MCCRAY, J. E. Solubility enhancement of seven metal contaminants using carboxymethyl-β-cyclodextrin (CMCD). **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 107, p. 108–113, 2009.

ŠNYRYCHOVÁ, I. Improvement of the sensitivity of EPR spin trapping in biological systems by cyclodextrins: A model study with thylakoids and photosystem II particles. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 48, p. 264-274, 2010.

SOMMER, L. **Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet: The principles**. Amsterdam: Elsevier, 1989.

SONG, L.; CHEN, C.; ZHANG, S.; WEI, Q. Sonocatalytic degradation of amaranth catalyzed by La^{3+} doped TiO_2 under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 1057–1061, 2011.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P.; SOMMA, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 90-123, 2015.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21, 2012.

SUDHA, D.; SIVAKUMAR, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 97, p. 112-133, 2015.

SUDHAGAR, P.; DEVADOSS, A.; NAKATA, K.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A. Enhanced Photoelectrocatalytic Water Splitting at Hierarchical $\text{Gd}^{3+}:\text{TiO}_2$ Nanostructures through Amplifying Light Reception and Surface States Passivation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 3, p. H108-H114, 2015.

SUIB, S. L. **New and future developments in catalysis**. Inglaterra: Elsevier Science Limited, 2013.

SUN, W.; CHEN, L.; ZHANG, Y.; WANG, J. Synergistic effect of ozonation and ionizing radiation for PVA decomposition. **Journal of Environmental Science**, v. 34, p. 63-67, 2015.

TACHIKAWA, T.; TOJO, S.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T. One-electron oxidation pathways during β -cyclodextrin-modified TiO_2 photocatalytic reactions. **Chemistry – A European Journal**, v. 12, p. 7585-7594, 2006.

TANG, J.; CHEN, X.; LIU, Y.; GONG, W.; PENG, Z.; CAI, T.; LUO, L.; DENG, Q. Samarium-doped mesoporous TiO_2 nanoparticles with

improved photocatalytic performance for elimination of gaseous organic pollutants. **Solid State Science**, v. 15, p. 129-146, 2013.

TANG, J.; TANG, W.; SUN, D. **Modified Cyclodextrins for Chiral Separation**. Alemanha: Springer-Verlag, 2013.

TANVEER, M.; GUYER, G. T. Solar assisted photodegradation of wastewater by compound parabolic collectors: Review of design and operational parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 534-543, 2013.

TAO, Z.; DING, H.; CHEN, X.; HOU, G.; ZHANG, Q.; TANG, M.; GU, W. The co-doping effect of Sm and In on ceria for electrolyte application in IT-SOFC. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, p. 750-754, 2016.

TEH, C. M.; MOHAMED, A. R.; Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 1648-1660, 2011.

THIND, S. S.; ROZIC, K.; AMANO, F.; CHEN, A. Fabrication and photoelectrochemical study of WO₃-based bifunctional electrodes for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 464-471, 2015.

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

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

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; BUELNA, G. Review on fate and mechanism of

removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1–12, 2017.

TOBALDI, D. M.; ŠKAPIN, A. S.; PULLAR, R. C.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 39, p. 2619-2629, 2013.

TURRA, C. **Impacto dos elementos terras raras no agrossistema cítrica**. 2010. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010).

VANDERMEERSCH, G.; LOURENÇO, H. M.; ALVAREZ-MUÑOZ, D.; CUNHA, S.; DIOGÈNE, J.; CANO-SANCHO, G.; SLOTH, J. J.; KWADIJK, C.; BARCELO, D.; ALLEGAERT, W.; BEKAERT, K.; FERNANDES, J. O.; MARQUES, A.; ROBBENS, J. Environmental contaminants of emerging concern in seafood – European database on contaminant levels. **Environmental Research**, v. 143, p. 29–45, 2015.

VERA, G. A.; GERNJAK, W.; WEINBERG, H.; FARRÉ, M. J.; KELLER, J.; GUNTEN, U. Kinetics and mechanisms of nitrate and ammonium formation during ozonation of dissolved organic nitrogen. **Water Research**, v. 108, p. 451–461, 2017.

VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64-82, 2015.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Brasil: LTC, 2011.

WAN, Z.; WANG, J. Degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄-Mn₃O₄/reduced grapheme oxide hybrid as Fenton-like catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 653–664, 2017.

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

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

WANG, G.; YANG, L.; WU, F.; DENG, N. Carboxymethyl- β -cyclodextrin enhanced TiO₂ removal of Acid Red R and lead ions in suspended solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 297-304, 2014.

WANG, G.; WU, F.; ZHANG, X.; LUO, M.; DENG, N. Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenol E by β -cyclodextrin in suspended solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 133, p. 85-91, 2006a.

WANG, H. L.; LI, Y.; PANG, L.; ZHANG, W. Z.; JIANG, W. F. Preparation and application of thermosensitive poly(NIPAM-co-MAH- β -CD)/(TiO₂-MWCNTs) composites for photocatalytic degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130-131, p. 132-142, 2013.

WANG, J.; LI, J.; XIE, Y.; LI, C.; HAN, G.; ZHANG, L.; XU, R.; ZHANG, X. Investigation on solar photocatalytic degradation of various dyes in the presence of Er³⁺:YAlO₃/ZnO–TiO₂ composite. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 677-684, 2010.

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v.182, p. 620–640, 2016.

WANG, J.; ZHANG, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHAO, G.; WEN, F.; PAN, Z.; LI, Y.; ZHANG, P.; KANG, P. Investigation on photocatalytic degradation of ethyl violet dyestuff using visible light in the presence of ordinary rutile TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent. **Water Research**, v. 40, p. 2143-2150, 2006b.

WANG, M.; FANG, G.; LIU, P.; ZHOU, D.; MA, C.; ZHANG, D.; ZHAN, J. Fe₃O₄@ β -CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like

catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 113-122, 2016b.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016a.

WANG, Q.; XU, S.; SHEN, F. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts co doped with iron (III) and lanthanum for the degradation of organic pollutants. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7671–7677, 2011.

WANG, W.; HUANG, G.; YU, J. C.; WONG, P. K. Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. **Journal of Environmental Science**, v. 34, p. 232-247, 2015b.

WANG, Y.; CHENG, H.; ZHANG, L.; HAO, Y.; MA, J.; XU, B.; LI, W. The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 151, p. 205-216, 2000.

WEI, G. L.; LI, D. Q.; ZHUO, M. N.; LIAO, Y. S.; XIE, Z. Y.; GUO, T. L.; LI, J. J.; ZHANG, S. Y.; LIANG, Z. Q. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 29–46, 2015.

WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 2049-2070, 2015.

WILDE, M. L.; MONTIPÓ, S.; MARTINS, A. F. Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation. **Water Research**, v. 48, p. 280–295, 2014.

WINKENS, K.; VESTERGREN, R.; BERGER, U.; COUSINS, I. T. Early life exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): A critical review. **Emerging Contaminants**, *In press*, 2017.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 121, p. 1-17, 2015.

XIAO, Q.; SI, Z.; ZHANG, J.; XIAO, C.; TAN, X. Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO₂ nanocrystalline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 62-67, 2008.

XIE, J.; ZHANG, L.; LI, M.; HAO, Y.; LIAN, Y.; LI, Z.; WEI, Y. α -Fe₂O₃ modified ZnO flower-like microstructures with enhanced photocatalytic performance for pentachlorophenol degradation. **Ceramics International**, v. 41, p. 9420-9425, 2015.

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

XU, H.; SUN, X.; YAO, J.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; CHEN, H.; DAN, J.; TIAN, Z.; TIAN, Y. The decomposition of protoporphyrin IX by ultrasound is dependent on the generation of hydroxyl radicals. **Ultrasonic Sonochemistry**, v. 27, p. 623-630, 2015.

YAN, J.; ZHU, Y.; QIU, F.; ZHAO, H.; YANG, D.; WANG, J.; WEN, W. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel β -cyclodextrin functionalized grapheme oxide-isophorone diisocyanate composites. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 106, p. 168-177, 2016.

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

YANG, J.; WANG, E.; ZHOU, S.; YANG, Q. Effects of (R)- and (S)-propranolol hydrochloride enantiomers on the resonance Rayleigh scattering spectra with erythrosine B as probe and their analytical applications. **Talanta**, v. 134, p. 754-760, 2015.

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

YAOGUANG, Y.; GANG, C.; YANSONG, Z.; ZHONGHUI, H. Recent advances in rare earth elements modification of inorganic semiconductorbased photocatalysts for efficient solar energy conversion: A review. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 5, p. 453-462, 2015.

YERMOKHINA, N. I.; BUKHTIYAROV, V. K.; KISHENYA, Y. V.; ILLIN, V. G.; MANORIK, P. A.; KAPITANCHUK, L. M.; SMIYAN, O. D.; PUZIY, A. M.; KAMENSKIH, D. S.; BORTYSHEVSKYY, V.A. Nanocomposite Ni/TiO₂-materials for hydrogen generation systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1364–1368, 2011.

YU, Y.; PIAO, L.; XIA, J.; WANG, W.; GENG, J.; CHEN, H.; XING, X.; LI, H. A facile one-pot synthesis of N-La codoped TiO₂ porous materials with bio-hierarchical architectures and enhanced photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 182, p. 77–85, 2016.

YUAN, J.; DYKE, M. I.; HUCK, P. M. Identification of critical contaminants in wastewater effluent for managed aquifer recharge. **Chemosphere**, v. 172, p. 294–301, 2017.

YUAN, Y. K.; XIAO, X. L.; WANG, Y. S.; XUE, J. H.; LI, G. R.; KANG, R. H.; ZHANG, J. Q.; SHI, L. F. Quartz crystal microbalance with β -cyclodextrin/TiO₂ composite films coupled with chemometrics for the simultaneous determination of urinary 1- and 2-naphthol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, p. 348-354, 2010.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; ISA, M. H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015.

ZHANG, D. Y.; SHEN, X. Y.; RUAN, Q.; XU, X. L.; YANG, S. P.; LU, Y.; XU, H. Y.; HAO, F. L. Effects of subchronic samarium

exposure on the histopathological structure and apoptosis regulation in mouse testis. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 37, p. 505-512, 2014b.

ZHANG, J.; GAN, N.; CHEN, S.; PAN, M.; WU, D.; CAO, Y. β -cyclodextrin functionalized meso-/macroporous magnetic titanium dioxide adsorbent as extraction material combined with gas chromatography-mass spectrometry for the detection of chlorobenzenes in soil samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1401, p. 24-32, 2015.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 20382-20386, 2014a.

ZHANG, W.; MA, Z.; DU, L.; YANG, L.; CHEN, X.; HE, H. Effects of calcination temperature on characterization and photocatalytic activity of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ supported on HZSM-5 zeolite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 3541-3546, 2017.

ZHANG, X.; WANG, Y.; YANG, S. Simultaneous removal of Co(II) and 1-naphthol by core-shell structured Fe_3O_4 @cyclodextrin magnetic nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 521-529, 2014.

ZHANG, X.; WU, F.; DENG, N. Efficient photodegradation of dyes using light-induced self assembly TiO_2/β -cyclodextrin hybrid nanoparticles under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 117-123, 2011.

ZHANG, X.; LI, X.; DENG, N. Enhanced and Selective Degradation of Pollutants over Cyclodextrin/ TiO_2 under Visible Light Irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 704-709, 2012.

ZHAO, C.; PELAEZ, M.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K. E. UV and visible light activated TiO_2 photocatalysis of 6-hydroxymethyluracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. **Catalysis Today**, v. 224, p. 70-76, 2014b.

ZHAO, J.; JI, Z.; SHEN, X.; ZHOU, H.; MA, L. Facile synthesis of WO₃ nanorods/g-C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 41, p. 5600-5606, 2015a.

ZHAO, R.; WANG, Y.; LI, X.; SUN, B.; WANG, C. Synthesis of β -Cyclodextrin-Based Electrospun Nanofiber Membranes for highly efficient adsorption and separation of methylene blue. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 26649–26657, 2015b.

ZHAO, Y.; WEI, X.; WANG, Y.; LUO, F. One-pot twelve tungsten phosphate acid assisted electrochemical synthesis of WO₃-decorated graphene sheets for high-efficiency UV-light-driven photocatalysis. **Chemical Physics Letters**, v. 607, p. 34-38, 2014a.

ZHENG, D.; ZHANG, G.; WANG, X. Integrating CdS quantum dots on hollow graphitic carbon nitride nanospheres for hydrogen evolution photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 478-488, 2015.

ZHENG, J. Q.; ZHU, Y. J.; XU, J. S.; LU, B. Q.; QI, C.; CHEN, F.; WU, J. Microwave assisted rapid synthesis and photocatalytic activity of mesoporous Nd-doped SrTiO₃ nanospheres and nanoplates. **Materials Letters**, v. 100, p. 62-65, 2013.

ZHOU, J.; TANG, J.; TANG, W. Recent development of cationic cyclodextrins for chiral separation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 65, p. 22–29, 2015.

ZHOU, X.; ZHANG, X.; FENG, X.; ZHOU, J.; ZHOU, S. Preparation of a La/N co-doped TiO₂ film electrode with visible light response and its photoelectrocatalytic activity on a Ni substrate. **Dyes and Pigments**, v. 125, p. 375–383, 2016.

ZHU, J.; XIE, J.; CHEN, M.; JIANG, D.; WU, D. Low temperature synthesis of anatase rare earth doped titania-silica photocatalyst and its photocatalytic activity under solar-light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 355, p. 178-182, 2010.

ZHU, L.; YE, J.; ZHANG, X.; ZHENG, H.; LIU, G.; PAN, X.; DAI, S. Performance enhancement of perovskite solar cells using a La-doped

BaSnO₃ electron transport layer. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, p. 3675–3682, 2017.

ZHU, X.; GU, Y. Modified nano-TiO₂ coupled with fluorescence spectroscopy for the separation/analysis of L-tryptophan. ***Analytical Biochemistry***, v. 401, p. 260-265, 2010.

ZORNIO, C. F. **Preparação e caracterização do complexo de inclusão β -ciclodextrina/(z)-jasmona e da fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina**. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.