

Adrieli Teresinha Odorcik Dal'Toé

**DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM LANTÂNIO E
RECOBERTO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA A
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTES
ORGÂNICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

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

Coorientadores: Prof. Dr. Natan

Padoin e

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Florianópolis - SC

2018

Dióxido de Titânio Dopado com Lantânio e Recoberto com Nanopartículas de Prata para a Degradação Fotocatalítica de Poluentes Orgânicos

por

Adrieli Teresinha Odorcik Dal’Toé

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
orientadora

Prof. Dr. Natan Padoin
coorientador

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
coorientador

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Prof. Dr. André Lourenço Nogueira
(videoconferência)

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2018.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Moacir e Dirlei, ao meu irmão Marcos,
ao meu melhor amigo e companheiro
Herbert.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, Moacir e Dirlei, por todo amor, dedicação, confiança, apoio e ensinamentos que fizeram de mim a pessoa que sou. Ao meu irmão Marcos, por seu carinho e amizade.

Ao meu marido, Herbert, pelo amor, cumplicidade, companheirismo, amizade e apoio incondicional.

Aos meus amados felinos, Amora, Curioso e Maju, por tornarem meus dias mais alegres e cheios de espiritualidade.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares, pelos valiosos ensinamentos que serão levados para a vida, confiança ao longo de todo esse período e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus coorientadores, Prof. Dr. Márcio Fiori e Prof. Dr. Natan Padoin, pelos valiosos ensinamentos e confiança.

À Prof.^a Dr.^a Regina Peralta Muniz Moreira por gentilmente ceder espaço e o uso de equipamentos em seu laboratório para a realização dos experimentos desta tese. Meus mais sinceros agradecimentos.

À todos os amigos e colegas de laboratório, Gisele, Gidiane, Gabriela, Alessandra, Letícia, Gustavo, Suelen pela amizade e apoio.

À Mara Cristina Zenevitz por gentilmente ceder o uso do ultrassom.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pelo suporte técnico nas análises de FEG e TEM.

Ao Prof. Luís Otávio Benetoli pelo suporte técnico na obtenção do espectro de emissão da lâmpada LED.

Ao Prof. Adailton Bortolusi, pelo suporte técnico na análise de DRX.

Ao Prof. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin e Laboratório de Física de Superfícies da Unicamp, pelo suporte técnico nas análises de XPS.

Ao Prof. Robert Burrows da Universidade Federal de Santa Maria, pelo suporte técnico nas análises de PL.

À Central de Análises do EQA, pela análise de BET.

Aos membros da banca avaliadora, por aceitarem a incumbência de avaliar este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e pelo crescimento intelectual e profissional.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

“A persistência é o menor caminho para o êxito.”
Charles Chaplin

RESUMO

Este trabalho avaliou a atividade fotocatalítica do TiO_2 modificado com lantânio e prata (Ag-La/TiO_2) na descoloração do azul de metileno e na degradação do cloridrato de propranolol. Os fotocatalisadores foram caracterizados por difração de raios X, microscopia de varredura com emissão de campo, microscopia de transmissão, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de refletância difusa, fotoluminescência e espectroscopia de fotoelétrons de raios X. Além disso, um analisador de partículas avaliou a distribuição de tamanho dos aglomerados. As análises de caracterização mostraram que houve a formação de ligações Ti-O-La na superfície do TiO_2 com a dopagem com lantânio, o que aumentou a concentração de grupos $-\text{OH}$ na superfície, enquanto que o recobrimento com prata aumentou a absorção no visível e diminuiu a taxa de recombinação eletrônica. Além disso, a combinação de Ag-La reduziu o tamanho dos aglomerados e induziu a formação de vacâncias de oxigênio, o que aumentou a quantidade de grupos $-\text{OH}$ adsorvidos. Estas características juntamente com o aumento da capacidade adsorptiva melhoraram a atividade dos fotocatalisadores Ag-La/TiO_2 na descoloração do azul de metileno em comparação aos materiais La/TiO_2 e Ag/TiO_2 . Contudo, os fotocatalisadores com prata mostraram-se pouco estáveis em ciclos consecutivos possivelmente devido à lixiviação e/ou difusão da prata para o interior das nanopartículas do material hospedeiro. Esta característica pode ter contribuído para que a atividade em luz visível não fosse melhorada em relação ao TiO_2 puro, apesar dos indícios da ocorrência da sensibilização via ressonância plasmônica de superfície localizada. A partir da determinação das espécies reativas, propôs-se que a oxidação na superfície é o principal mecanismo de degradação nos materiais recobertos com prata, o que pode explicar a razão pela qual a atividade dos materiais Ag-La/TiO_2 não foi melhorada em relação ao TiO_2 puro na degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol, uma vez que o fármaco apresentou baixa afinidade com a superfície dos fotocatalisadores em $\text{pH} = 5,6$.

Palavras-chave: Fotocatálise. Dopagem. Fotodeposição. Prata. Lantânio.

ABSTRACT

This work assessed the photocatalytic activity of TiO₂ modified with lanthanum and silver (Ag-La/TiO₂) in the decolorization of methylene blue and in the degradation of propranolol hydrochloride. The obtained photocatalysts were characterized by XRD, FE-SEM, EDX, TEM, BET, DRS and PL techniques. Moreover, a particle analyzer assessed the size distribution of the agglomerates. The characterizations indicated the formation of Ti-O-La bonds on TiO₂ surface, which increased the concentration of –OH groups on the surface, whereas silver deposition increased the absorption in the visible light and decreased electronic recombination. In addition, the combination of Ag-La reduced the agglomerates size and induced the formation of oxygen vacancies, which increased the amount of adsorbed –OH groups. These characteristics along with the increased adsorption capacity improved the photocatalytic activity of Ag-La/TiO₂ in the decolorization of methylene blue compared to La/TiO₂ and Ag/TiO₂ materials. However, silver coated materials showed to be unstable throughout five successive reaction cycles possibly due to silver leaching and/or interparticle diffusion. This feature might have influenced the photocatalytic response of these materials under visible light, which showed similar or even worse performances compared to pure TiO₂, despite the evidences of the localized surface plasmonic resonance (LSPR) sensitization. Moreover, the determination of the reactive oxidative species raised the hypothesis of surface oxidation being the major mechanism in silver coated materials, which may explain why the activity of Ag-La/TiO₂ materials was not improved compared to pure TiO₂ in the photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride, since the drug had low affinity with the photocatalysts surface at pH = 5.6.

Keywords: Photocatalysis. Doping. Photodeposition. Silver. Lanthanum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fases cristalinas do TiO_2 : a) anatase; b) rutilo e c) brookita.	35
Figura 2.2 – Geração do par e^- - h^+ no semicondutor TiO_2 (anatase) quando exposto à radiação UV.	36
Figura 2.3 – Potenciais redox da BC e da BV e potenciais para formação dos radicais superóxido e hidroxila em $\text{pH} = 7.0$	38
Figura 2.4 – Representação de uma vacância de oxigênio no plano cristalino (1 1 0) da fase rutilo.....	40
Figura 2.5 – Representação do nível energético Ti^{3+} na estrutura de bandas do TiO_2 . O nível Ti^{3+} se forma abaixo da BC, sendo este de menor energia.	40
Figura 2.6 – Representação esquemática do alinhamento entre os níveis de Fermi do metal e semicondutor (a), da transferência de cargas em radiação UV (b) e luz visível (c).	50
Figura 2.7 – Espectro de absorção plasmônica de NPs de Ag com diferentes morfologias (a) e de NPs cúbicas Ag com diferentes tamanhos (b).	51
Figura 2.8 – Representação esquemática do mecanismo de dispersão de fótons via RPSL.	53
Figura 3.1 – Possíveis efeitos da dopagem com lantânio nas propriedades do TiO_2	68
Figura 3.2 – Estrutura molecular do cloridrato de propranolol.	86
Figura 3.3 – Diagrama de distribuição das espécies protonadas e neutras de propranolol em função do pH	87
Figura 4.1 – Etapas empregadas para o desenvolvimento da tese.	95
Figura 4.2 – Fluxograma para a dopagem de TiO_2 com La e recobrimento com prata.	97
Figura 4.3 – Aparato experimental utilizado durante as reações fotocatalíticas.	101
Figura 5.1 – Difratogramas de raio X obtidos para: (a) TiO_2 puro; (b) 0,05 La/ TiO_2 ; (c) 4 Ag/ TiO_2 ; (d) 2 Ag-La/ TiO_2 ; (e) 3 Ag-La/ TiO_2 e (f) 4 Ag-La/ TiO_2 . A refere-se à fase anatase e R à fase rutilo.....	106
Figura 5.2 – Picos de difração relacionados com a prata metálica.	106
Figura 5.3 – Aproximação do pico de rutilo (110) demonstrando a diminuição na intensidade de difração após a dopagem com lantânio.	108
Figura 5.4 – Imagens MEV-FEG: a) 0,05 La/ TiO_2 ; b) 4 Ag/ TiO_2 ; c) 2 Ag-La/ TiO_2 ; d) 3 Ag-La/ TiO_2 ; e) 4 Ag-La/ TiO_2 e f) composição elementar por EDS das amostras 0,05 La/ TiO_2 , 4 Ag/ TiO_2 e 3 Ag-La/ TiO_2	112

Figura 5.5 – Imagens TEM das amostras: a) 0,05 La/TiO ₂ ; b) 4 Ag/TiO ₂ ; c) 2 Ag-La/TiO ₂ ; d) 3 Ag-La/TiO ₂ ; e) 4 Ag-La/TiO ₂ ; f) distribuição do tamanho das NPs de 0,05 La/TiO ₂ e a distribuição do tamanho das NPs de Ag depositas na superfície de: g) 4 Ag/TiO ₂ ; h) 2 Ag-La/TiO ₂ ; i) 3 Ag-La/TiO ₂ e j) 4 Ag-La/TiO ₂ .	112
Figura 5.6 – Imagens TEM de alta resolução e os respectivos diagramas FFT para: a) 0,05 La/TiO ₂ ; b) 3Ag-La/TiO ₂ e c) 4 Ag/TiO ₂ . Padrões de difração de elétrons para d) 0,05 La/TiO ₂ ; e) 3Ag-La/TiO ₂ e f) 4 Ag/TiO ₂ .	115
Figura 5.7 – Frequência acumulada de tamanho de aglomerados dos fotocatalisadores TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ , 4 Ag/TiO ₂ e 2 - 4 Ag-La/TiO ₂ .	116
Figura 5.8 – a) Isotermas de fisissorção de N ₂ e b) distribuição do tamanho de poros pelo método BJH.	119
Figura 5.9 – Espectro XPS das regiões: a) Ti 2p; b) TiO ₂ - O 1s; c) 0,05 La/TiO ₂ - O 1s; d) 4 Ag/TiO ₂ - O 1s; e) 3 Ag-La/TiO ₂ - O 1s; f) La 3d e g) Ag 3d.	121
Figura 5.10 – a) Espectro de absorção UV-visível e b) determinação da energia de <i>band gap</i> dos fotocatalisadores avaliados. c) Imagem TEM da amostra 3 Ag-La/TiO ₂ indicando a presença de NPs de Ag muito próximas.	125
Figura 5.11 – Cinética da descoloração do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores dopados com lantânio em diferentes razões molares (0,03 - 0,3) ([AM] = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1,0 g·l ⁻¹).	127
Figura 5.12 – Cinéticas da descoloração do AM utilizando os fotocatalisadores dopados com 0,05% de lantânio e recobertos com prata em diferentes razões molares (0,5 a 5,0%) ([AM] = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1,0 g·l ⁻¹).	129
Figura 5.13 – Comparação entre as tendências de adsorção e da atividade dos fotocatalisadores Ag-La/TiO ₂ .	131
Figura 5.14 – Espectro de fotoluminescência (PL) dos fotocatalisadores TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ e 2, 3 e 4 Ag-La/TiO ₂ .	132
Figura 5.15 – Proposta de mecanismo de transferência de cargas nos materiais Ag-La/TiO ₂ considerando a sensibilização via RPSL e a excitação via <i>band gap</i> do 0,05 La/TiO ₂ .	134
Figura 5.16 – Estrutura molecular do azul de metileno.	137
Figura 5.17 – Comparação entre os resultados do processo de adsorção (a) e da cinética de descoloração do AM (b) dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ , Ag-La/TiO ₂ e Ag/TiO ₂ .	136
Figura 5.18 – Determinação das espécies reativas que influenciam a descoloração do AM com os fotocatalisadores TiO ₂ puro (a); 0,05	

La/TiO ₂ (b); 3 Ag-La/TiO ₂ (c) e 4 Ag/TiO ₂ (d) ([Sequestrante] = 2 mM; [AM] = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	138
Figura 5.19 – Comparação da descoloração do AM com a adição de sequestrantes para os fotocatalisadores TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ , 3 Ag-La/TiO ₂ e 4 Ag/TiO ₂ ([Sequestrante] = 2 mM; [AM] = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹ ; tempo = 30 min.).....	141
Figura 5.20 – Teste de estabilidade dos fotocatalisadores TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ , 3 Ag-La/TiO ₂ e 4 Ag/TiO ₂ : a) variação da constante cinética <i>k</i> (min ⁻¹) de descoloração do AM e b) capacidade adsortiva dos fotocatalisadores em função do número de ciclos ([AM] = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1,0 g·l ⁻¹).	142
Figura 5.21 – Comparação entre os espectros XPS das amostras virgens e recicladas.....	144
Figura 5.22 – Cinética de descoloração do AM em luz visível utilizando os fotocatalisadores TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ , 3 Ag-La/TiO ₂ e 4 Ag/TiO ₂ ([AM] = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	146
Figura 5.23 – Determinação das ERO na descoloração do AM em luz visível utilizando os fotocatalisadores TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ , 3 Ag-La/TiO ₂ ([Sequestrante] = 2 mM; [AM] = 10 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	149
Figura 5.24 – Cinética de degradação fotocatalítica do propranolol em UV-visível ([fármaco] = 100 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹).	150
Figura 5.25 – Adsorção e constantes cinéticas de primeira-ordem da degradação do cloridrato de propranolol em UV-visível ([fármaco] = 100 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹ ; tempo = 240 min.).	151
Figura 5.26 – Espectro de absorção UV-visível do propranolol ao longo da reação fotocatalítica com 2 Ag-La/TiO ₂ ([fármaco] = 100 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹ ; tempo = 240 min.).....	153
Figura 5.27 – Variação da absorção em 254 nm em função do tempo de reação ([fármaco] = 100 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹ ; tempo = 240 min.).	154
Figura 5.28 – Redução da demanda química de oxigênio (DQO) após 240 min de reação ([fármaco] = 100 mg·l ⁻¹ ; [Catalisador] = 1 g·l ⁻¹ ; tempo = 240 min).	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Potencial de oxirredução de vários oxidantes em água. ...	34
Tabela 2.2 – Principais fontes minerais de La, sua concentração e localidade.	47
Tabela 3.1 – Estudos envolvendo a dopagem de TiO ₂ com lantânio e suas principais contribuições.....	56
Tabela 3.2 – Estudos que realizaram a comparação entre o efeito do lantânio e outras terras raras e metais de transição.....	60
Tabela 3.3 – Estudos sobre a codopagem de TiO ₂ com La e outros elementos como metais de transição e não-metais.	64
Tabela 3.4 – Estudos envolvendo a dopagem/recobrimento de TiO ₂ com prata.....	71
Tabela 3.5 – Alguns estudos que compararam os efeitos da incorporação da prata com outros dopantes metálicos.....	77
Tabela 3.6 – Estudos que envolveram a modificação do TiO ₂ com prata juntamente com outros metais e não-metais.....	79
Tabela 3.7 – Métodos e sequestrantes mais utilizados para a determinação das espécies reativas oxidativas.	92
Tabela 5.1 – Composição das fases cristalinas, diâmetro do cristalito e resultados do refinamento de Rietveld para os fotocatalisadores avaliados. <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> são os parâmetros de rede, <i>V</i> é volume da célula unitária e χ^2 e <i>R_B</i> representam o desvio e o fator médio de Bragg do refinamento.	110
Tabela 5.2 – Propriedades texturais dos fotocatalisadores TiO ₂ puro, 0,05 La/TiO ₂ , 4 Ag/TiO ₂ , 2 - 4 Ag-La/TiO ₂	120
Tabela 5.3 – Quantificação por XPS dos elementos Ti, O, La e Ag presentes nas amostras avaliadas.....	124
Tabela 5.4 – Energia de <i>band gap</i> (<i>E_{gb}</i>) determinados a partir dos espectros de refletância difusa e pico de absorção RPSL nas amostras decoradas com prata.	124
Tabela 5.5 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (<i>k</i>) para a fotólise e para os fotocatalisadores puros e dopados com lantânio.	128
Tabela 5.6 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (<i>k</i>) para descoloração do AM com os fotocatalisadores Ag-La/TiO ₂	130
Tabela 5.7 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (<i>k</i>) para descoloração do AM com os fotocatalisadores Ag/TiO ₂	138
Tabela 5.8 – Quantificação por XPS da prata nas amostras virgens e recicladas.....	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
NPs	Nanopartículas
AM	Azul de metileno
E^0	Potencial padrão de redução
E_{bg}	Energia de <i>band gap</i>
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
λ	Comprimento de onda
e^-	Elétron fotogerado
h^+	Lacuna fotogerada
δ	Profundidade de penetração ótica
La	Lantânio
Ag	Prata
RPS	Ressonância plasmônica superficial
RPSL	Ressonância plasmônica superficial localizada
TECEP	Transferência de energia por campo eletromagnético próximo
T_c	Temperatura de calcinação
TR	Terra rara
MOD	Matéria orgânica dissolvida
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raio X
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$D_{médio}$	Tamanho médio de nanopartícula

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS	30
1.1.1	Objetivo geral	30
1.1.2	Objetivos específicos	30
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	33
2.1.1	Fotocatálise	34
2.1.1.1	Mecanismo das reações fotocatalíticas com o TiO ₂	36
2.1.1.2	Fatores operacionais que influenciam a atividade fotocatalítica. 41	
2.1.1.2.1	<i>Intensidade luminosa</i>	<i>41</i>
2.1.1.2.2	<i>Oxigênio dissolvido.....</i>	<i>41</i>
2.1.1.2.3	<i>Concentração de fotocatalisador.....</i>	<i>42</i>
2.1.1.2.4	<i>Concentração inicial do poluente</i>	<i>42</i>
2.1.1.2.5	<i>pH.....</i>	<i>43</i>
2.1.1.2.6	<i>Temperatura.....</i>	<i>43</i>
2.2	DOPAGEM E CODOPAGEM COM METAIS	44
2.2.1	Terras Raras - Lantânio	45
2.2.2	Métodos de dopagem com lantânio.....	48
2.2.3	Metais Nobres - Prata	48
2.2.4	Métodos de dopagem/recobrimento com prata	53
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	55
3.1	TiO ₂ DOPADO COM LANTÂNIO.....	55
3.2	TiO ₂ DOPADO/RECOBERTO COM PRATA	70
3.3	TiO ₂ MODIFICADO COM LANTÂNIO E PRATA	84
3.4	A PROBLEMÁTICA DOS FÁRMACOS	84
3.4.1	Fotólise e degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol	87

3.5	DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS OXIDATIVAS (ERO)	91
4	MATERIAIS E MÉTODOS	95
4.1	DOPAGEM DE TiO ₂ COM LANTÂNIO	96
4.2	RECOBRIMENTO COM PRATA.....	96
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	97
4.3.1	Difração de raios X (DRX)	97
4.3.2	Microscopia de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	98
4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	98
4.3.4	Determinação do tamanho dos aglomerados.....	98
4.3.5	Determinação da área superficial.....	98
4.3.6	Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (DRS)...	99
4.3.7	Análise de fotoluminescência (PL)	99
4.3.8	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	99
4.4	CINÉTICA FOTOCATALÍTICA	100
4.4.1	Atividade em radiação UV-visível	100
4.4.2	Atividade em luz visível.....	101
4.4.3	Deteção das espécies reativas oxidativas (ERO).....	102
4.4.4	Degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol em irradiação UV-visível	102
4.4.5	Teste estatístico dos resultados cinéticos.....	103
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	105
5.1	ESTRUTURA CRISTALINA DOS FOTOCATALISADORES	105
5.2	MORFOLOGIA DOS FOTOCATALISADORES.....	111
5.3	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS AGLOMERADOS....	115
5.4	CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE E POROSIDADE....	118
5.5	ANÁLISE DE XPS.....	120

5.6	PROPRIEDADES ÓTICAS.....	124
5.7	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB IRRADIAÇÃO UV-VISÍVEL	126
5.7.1	Atividade dos fotocatalisadores La/TiO ₂	127
5.7.2	Atividade dos fotocatalisadores Ag-La/TiO ₂	128
5.7.3	Atividade dos fotocatalisadores Ag/TiO ₂	135
5.7.4	Espécies reativas oxidativas em UV-visível.....	138
5.7.5	Teste de estabilidade dos fotocatalisadores.....	141
5.8	ATIVIDADE EM LUZ VISÍVEL.....	145
5.9	DEGRADAÇÃO DO CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM RADIAÇÃO UV-VISÍVEL	149
6	CONCLUSÕES	157
	REFERÊNCIAS	159
	APÊNDICE A	185
	ANEXO A	189

1 INTRODUÇÃO

A comunidade científica considera que a geração de energia, a disponibilidade de água potável e a remediação dos efeitos da poluição ambiental são três dos principais desafios que a humanidade terá que enfrentar nos próximos 50 anos (KOWALSKA et al., 2014). Com o passar dos anos, o uso indiscriminado de pesticidas, surfactantes, desinfetantes, produtos de higiene e até mesmo de fármacos resultou no acúmulo indesejado desses compostos no meio ambiente. Muitos desses compostos são solúveis em água e têm sido detectados nas águas superficiais, uma vez que os métodos de tratamento de água utilizados atualmente são ineficazes na remoção de grande parte desses poluentes (DAGHRIR; GROGUI; ROBERT, 2013). A ocorrência de fármacos nas águas superficiais é considerada um problema ambiental emergente devido à baixa biodegradabilidade e ao potencial risco toxicológico para os organismos vivos (ZANGENEH et al., 2015). A presença desses compostos não é regulamentada pela legislação vigente para a potabilidade da água e o impacto causado por eles é ainda pouco conhecido (SOUSA et al., 2012; FAGAN et al., 2015).

Os β -bloqueadores são uma classe de fármacos comumente encontrada nas águas superficiais. Estes compostos são empregados no tratamento de hipertensão, doenças coronarianas e arritmias cardíacas. O cloridrato de propranolol é o β -bloqueador mais utilizado e tem sido relatado como um composto de baixa biodegradabilidade e persistente no meio ambiente. Este fármaco foi detectado em efluentes de estação de tratamento de esgoto em concentrações variando de 30 a 373 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ (RASTOGI; LEDER; KÜMMERER, 2015), demonstrando a ineficiência dos processos convencionais na remoção deste composto da água. A literatura relata que o propranolol pode induzir edema pericárdico, efeitos anormais na reprodução e nos níveis de esteroides em peixes, além de ser o mais tóxico da família dos β -bloqueadores (KYZAS et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015).

Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma alternativa aos processos convencionais de tratamento de água para a remoção de poluentes recalcitrantes. Essas técnicas baseiam-se na geração de espécies reativas de oxigênio, como o ânion superóxido e os radicais hidroxila, que possuem a capacidade de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos em substâncias menos nocivas ao meio ambiente e aos seres vivos. Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise, uma tecnologia considerada limpa, segura e eficiente e, portanto, muito promissora para a remediação ambiental (NEŠIĆ et al., 2013). A

fotocatálise utiliza semicondutores como catalisadores, sendo o TiO_2 o mais utilizado por ser atóxico, estável química e fisicamente e por possuir excelentes propriedades fotocatalíticas. Porém, algumas limitações intrínsecas ao TiO_2 , como a alta energia de *band gap* que o faz ser ativo somente sob irradiação ultravioleta (UV) e a alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna, restringem sua aplicação e o uso de luz visível para sua ativação (WANG et al., 2015a).

Nesta direção, alguns métodos têm sido utilizados com o intuito de modificar as propriedades do TiO_2 e aumentar sua atividade fotocatalítica, destacando-se a dopagem com metais. Relatos da literatura demonstram que a dopagem é um método efetivo para modificar as propriedades óticas, a dinâmica de recombinação eletrônica, a transferência interfacial de cargas, a química de superfície e a capacidade de adsorção do semicondutor (FAGAN et al., 2015). Para tanto, o dopante deve ser cuidadosamente selecionado de maneira que a sua combinação com o semicondutor resulte na melhoria das propriedades em relação ao composto puro.

As terras raras, especialmente os lantanídeos, são uma classe de dopantes muito estudada devido às suas excelentes propriedades óticas oriundas da configuração eletrônica incompleta do orbital *4f*. O orbital *4f* pode interagir com diversos grupos funcionais resultando no aumento da concentração dos poluentes orgânicos na superfície do fotocatalisador (EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009; YU et al., 2015a; ZHANG et al., 2014a). Sendo a fotocatalise um fenômeno que ocorre na superfície, o aumento da adsorção dos poluentes é desejável e pode resultar no aumento da eficiência fotocatalítica. Os lantanídeos atuam também na redução da recombinação eletrônica, pois atraem os elétrons para si devido ao seu nível de Fermi ser menor do que o do TiO_2 (SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016). Dentre as terras raras, o lantânio tem sido muito aplicado na dopagem do TiO_2 e seus efeitos abrangem a inibição da transição de fase de anatase para rutilo, a diminuição do tamanho do cristalito, o aumento de vacâncias de oxigênio e o aumento da área superficial. Todos esses efeitos são muito interessantes para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 .

Os metais nobres fazem parte de uma outra classe de dopantes muito utilizada no desenvolvimento de fotocatalisadores a base de TiO_2 ativos em luz visível. O grande interesse nos metais nobres é devido aos mecanismos de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL). A RPSL é um fenômeno que ocorre na superfície dos metais nobres e está relacionado com a oscilação coletiva dos elétrons da superfície quando estes são expostos à radiação eletromagnética, principalmente em

comprimentos de onda no visível (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011; SARINA; WACLAWIK; ZHU, 2013). A energia gerada pela oscilação dos elétrons pode ser transferida para o semicondutor como energia eletromagnética ou como elétrons excitados, melhorando sua atividade em luz visível. Dentre os metais nobres, a prata tem grande potencial para aplicações em fotocatalise devido ao seu baixo custo, comparado ao ouro e à platina, e alta eficiência na separação de cargas fotogeradas. Além disso, as nanopartículas (NPs) de prata apresentam intensa RPS na faixa de 400 - 450 nm, o que favorece a transferência de energia entre o metal e o semicondutor (ZHANG et al., 2013).

Contudo, a dopagem com metais apresenta algumas desvantagens, como a formação de centros de recombinação eletrônica, quando o metal excede a concentração ótima, diminuindo a eficiência fotocatalítica. Os metais geralmente apresentam uma concentração ótima muito baixa (10^{-2} a 10^{-1} %), limitando as melhorias que podem ser obtidas com a dopagem do semicondutor. Desta forma, a utilização de dois ou mais dopantes (codopagem) pode intensificar a melhoria das propriedades do TiO_2 , pois as características intrínsecas de cada dopante são combinadas em uma única estrutura (PAN et al., 2015; ZHANG et al., 2016d).

Neste contexto, esta tese baseia-se na hipótese de que a presença simultânea de prata e de lantânio resultará no aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 por meio da interação sinérgica entre as modificações promovidas pela dopagem com lantânio e pelo recobrimento com prata. Para se avaliar tal hipótese, o TiO_2 foi dopado com lantânio utilizando o método de impregnação úmida assistido por ultrassom e, posteriormente, recoberto com prata pelo método de fotodeposição. Os fotocatalisadores preparados foram avaliados na descoloração do corante azul de metileno (AM) em irradiação UV-visível e visível. Após a validação da hipótese, os fotocatalisadores foram aplicados na degradação do cloridrato de propranolol, um fármaco anti-hipertensivo. Destaca-se que estudos envolvendo a combinação de prata e lantânio na estrutura do TiO_2 são escassos na literatura. Somente o trabalho de Zhao et al. (2011) foi encontrado, o qual sintetizou filmes de TiO_2 codopados com prata e lantânio a partir do método sol-gel, demonstrando a importância deste estudo.

Vale ressaltar que, apesar dos corantes não serem considerados poluentes de preocupação emergente, estima-se que a indústria têxtil é um segmento que muito contribui para a poluição ambiental devido aos efluentes gerados durante o processo de tingimento (KHATRI et al., 2015). O AM é um corante catiônico muito utilizado no tingimento de algodão, lã e seda (JAFARI et al., 2015). Ademais, o AM é

frequentemente empregado como poluente modelo na investigação da descoloração fotocatalítica de corantes, por ser facilmente adsorvido na superfície de óxidos metálicos e por apresentar alta resistência à fotólise (TAHIR et al., 2016).

Destaca-se ainda que este estudo está fundamentado no trabalho de Colpani (2017), primeiro trabalho envolvendo a modificação do TiO_2 por meio da dopagem com metais desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Colpani (2017) demonstrou que a dopagem de TiO_2 com lantânio, seguindo o método de impregnação úmida assistido por ultrassom, aumentou a atividade fotocatalítica do semicondutor na degradação do AM. Baseado nisso e no fato de que a combinação de lantânio e prata em uma única estrutura ser pouco explorada na literatura, busca-se oferecer novas contribuições no que diz respeito às modificações induzidas pela presença simultânea desses dois elementos nas propriedades do TiO_2 , sendo esta a maior contribuição desta tese.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese consiste em estudar os efeitos da presença simultânea de prata e lantânio nas propriedades e atividade fotocatalítica do TiO_2 .

1.1.2 Objetivos específicos

De modo a atingir o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram elencados:

- avaliar a atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com lantânio, denominado La/TiO_2 , na descoloração do AM sob irradiação UV-visível e determinar a concentração ótima de dopagem para este elemento;
- recobrir o material La/TiO_2 com prata em diferentes razões molares, mantendo a concentração ótima de lantânio determinada nos testes anteriores. Estes materiais serão chamados de Ag-La/TiO_2 ;
- avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais Ag-La/TiO_2 na descoloração do AM sob irradiação UV-visível e determinar a concentração ótima de recobrimento com prata;

- verificar se a presença simultânea de prata e lantânio tem correlação positiva na atividade fotocatalítica a partir da comparação com o desempenho apresentado por materiais recobertos com prata, denominados Ag/TiO₂;
- detectar as espécies reativas oxidativas que influenciam a descoloração do corante em UV-visível;
- avaliar a estabilidade dos melhores fotocatalisadores diante do reuso em ciclos consecutivos de reação em UV-visível;
- avaliar a atividade dos melhores fotocatalisadores na descoloração do AM sob luz visível;
- aplicar os fotocatalisadores na degradação do cloridrato de propranolol sob irradiação UV-visível.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados tecnologias limpas por não transferirem os poluentes de uma fase para outra (como ocorre nos processos de precipitação e adsorção) e por possibilitarem a mineralização dos poluentes orgânicos. Estas características são consideradas as principais vantagens dos POAs perante os processos químicos e biológicos convencionalmente aplicados no tratamento de efluentes (CHENG et al., 2016). Contudo, vale ressaltar que existe a possibilidade de formação de produtos mais tóxicos e menos biodegradáveis do que o poluente original durante a aplicação dos POAs (ARAÚJO et al., 2016), o que exige a análise criteriosa dos efluentes gerados antes da eliminação dos mesmos no meio ambiente. A eficiência dos POAs tem sido demonstrada na literatura por meio da degradação de uma vasta gama de contaminantes orgânicos e recalcitrantes, o que despertou o interesse de aplicar estes processos como etapas complementares aos métodos convencionais no tratamento de água (KLAVARIOTI et al., 2009).

Dentre os POAs destacam-se os métodos de fotólise, fotocatalise, ozonização, reação Fenton, sonólise, oxidação eletroquímica, dentre outros (KLAVARIOTI et al., 2009; VALLEJO et al., 2015). Apesar dos POAs serem muito utilizados na degradação de poluentes orgânicos em meio aquosos, estes processos possuem aplicações em diversas áreas, como na remediação do solo, na produção de água ultrapura, na desinfecção de águas e ambientes de microrganismos patogênicos, na degradação de compostos orgânicos voláteis e no controle de odor em ambientes internos. Além disso, a combinação destes processos pode viabilizar a formação de uma maior quantidade de radicais livres, aumentando a eficiência do tratamento (KLAVARIOTI et al., 2009).

Uma particularidade dos POAs é a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em seu mecanismo de reação. Estes radicais são oxidantes fortes, não seletivos e com curto tempo de meia-vida (POBLETE et al., 2017). Os radicais $\bullet\text{OH}$ tem um potencial de redução de +2,8 eV e ocupam a segunda posição na categoria das espécies mais reativas, perdendo somente para o flúor, e atacam moléculas orgânicas a uma velocidade de 10^6 a 10^{12} maior do que o ozônio, também considerado um forte oxidante (CHENG et al., 2016). Neste processo, os radicais $\bullet\text{OH}$ iniciam uma série de reações que culminam, em um processo ideal, na mineralização do poluente, formando H_2O , CO_2 e ácidos/sais inorgânicos. Os radicais $\bullet\text{OH}$

têm potencial padrão de redução (E°) superior às demais espécies oxidantes possíveis de serem formadas durante a oxidação com os POAs. A Tabela 2.1 apresenta uma comparação entre os valores de E° para alguns radicais envolvidos nos POAs. Destaca-se que, devido à alta instabilidade, a produção contínua *in situ* destes radicais é necessária para que a eficiência dos POAs seja garantida (TISA et al., 2014).

Tabela 2.1 – Potencial de oxirredução de vários oxidantes em água.

Oxidante	Fórmula química	E° (eV)
Radical hidroxila	$\bullet\text{OH}$	2,80
Ozônio	O_3	2,07
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	1,77
Radical peridroxil	$\text{HOO}\bullet$	1,42
Oxigênio	O_2	1,23
Cloro	Cl_2	1,36

Fonte: Dezotti (2008) e Pelaez et al. (2012).

A seguir serão apresentadas as principais características do processo de fotocatalíse, que será o POA aplicado nesta tese.

2.1.1 Fotocatálise

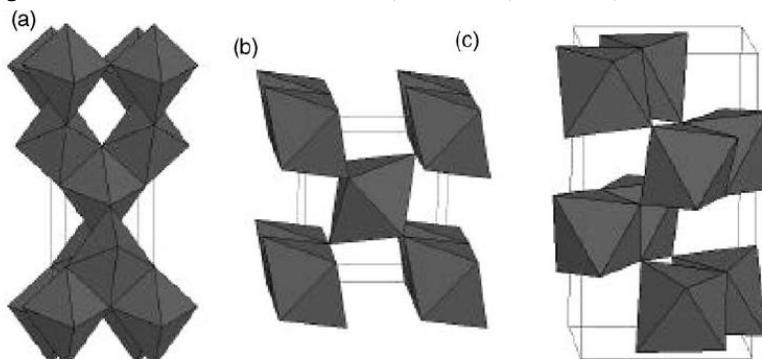
A fotocatalíse pode ser descrita como a catálise de uma reação fotoquímica que ocorre na superfície de um sólido, chamado de fotocatalisador. Neste processo de catálise ocorrem reações de oxirredução, as quais devem ser precisamente balanceadas para que o fotocatalisador conserve suas características originais ao término da reação (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). A fotocatalíse está entre os POAs mais utilizados da atualidade nos estudos de remediação da água e do ar e no desenvolvimento de superfícies auto-limpantes e com propriedades bactericidas por sua capacidade em degradar poluentes orgânicos recalcitrantes e eliminar microrganismos em condições brandas, ou seja, à temperatura e pressão ambiente (QU, ALVAREZ, LI, 2013). A fotocatalíse em meio aquoso é um processo heterogêneo que emprega, principalmente, óxidos semicondutores (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , WO_3 , CeO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , etc.) e sulfitos (CdS , ZnS , etc.) como catalisadores (ZANGENEH et al., 2015).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado na fotocatalíse por ser abundante na natureza, ser química e biologicamente inerte, além de foto e quimicamente estável e apresentar alta atividade

fotocatalítica (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; SKOCAJ et al., 2011).

O TiO_2 possui três diferentes fases cristalinas nas condições atmosféricas: anatase, rutilo e brookita, sendo a última a mais rara. A estrutura das fases do TiO_2 é formada por arranjos octaédricos dos átomos e a diferença entre elas está na distorção e organização de cada octaedro, como mostrado na Figura 2.1. Na fase anatase, os octaedros estão conectados pelos seus vértices, enquanto que as arestas conectam os octaedros na fase rutilo. Na fase brookita ambas as conexões são identificadas (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). As fases cristalinas do TiO_2 são transformadas durante o processo de calcinação. A anatase ocorre em temperaturas mais baixas e o aumento da temperatura causa a transição da fase anatase para rutilo ($\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$). A temperatura de transição de fases depende do tamanho das NPs, da área superficial, da atmosfera de calcinação, da taxa de aquecimento, da presença de dopantes, do tempo de calcinação, dentre outros (HANAOR; SORREAL, 2011). Por outro lado, a estabilidade das fases depende diretamente do tamanho das NPs. A fase rutilo é estável para cristallitos maiores que 35 nm, enquanto que a anatase é estável para NPs menores que 11 nm (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Logo, nota-se que a formação do rutilo ocorre em altas temperaturas devido à difusão térmica de superfície que acelera a aglomeração das NPs com o aumento da temperatura, o que desestabiliza a fase anatase. A transição de fases é um processo construtivo de nucleação (HANAOR; SORREAL, 2011).

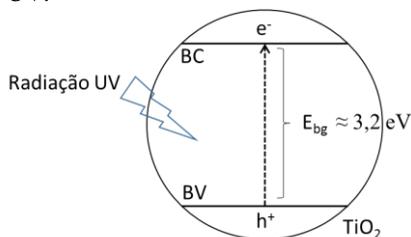
Figura 2.1 – Fases cristalinas do TiO_2 : a) anatase; b) rutilo e c) brookita.



Fonte: Carp, Huisman e Reller (2004).

Comparando-se as fases anatase e rutilo, a anatase apresenta as características mais favoráveis para as aplicações fotocatalíticas (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; ZANGENEH et al., 2015), apesar de possuir maior energia de *band gap*, 3,23 eV, do que o rutilo, 3,06 eV (VALENCIA; MARÍN; RESTREPO, 2010). A energia de *band gap* (E_{bg}) pode ser entendida como a distância entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semiconductor que determina a capacidade de absorção de luz e seu poder redox (WEN et al., 2015), conforme exemplificado na Figura 2.2. O valor de E_{bg} depende não somente da estrutura cristalina do semiconductor, como também da morfologia e dos defeitos de superfície (ZANGENEH et al., 2015).

Figura 2.2 – Geração do par e^-h^+ no semiconductor TiO_2 (anatase) quando exposto à radiação UV.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

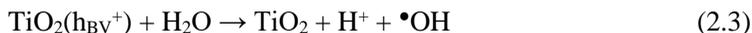
O valor de E_{bg} da anatase determina que uma radiação de comprimento de onda mínimo de aproximadamente 387 nm (radiação UV) seja necessária para ativá-la, enquanto que $\lambda \sim 400$ nm pode ativar o rutilo (CARBONARO; SUGIHARA; STRATHMANN, 2013; WEN et al., 2015). O E_{bg} do rutilo está mais próximo da ativação em luz visível, porém alguns fatores o tornam um fotocatalisador pouco eficiente: (i) temperaturas mais altas são necessárias para a formação da fase rutilo, resultando no aumento do tamanho das NPs; (ii) maior recombinação eletrônica; (iii) menor concentração de grupos hidroxila na superfície, espécies importantes no aprisionamento de cargas e, conseqüentemente, (iv) menor eficiência fotocatalítica. Contudo, a combinação dessas duas fases tem se mostrado eficiente do ponto de vista fotocatalítico, como é o caso do TiO_2 -P25 (80% anatase e 20% rutilo), um dos fotocatalisadores mais utilizados comercialmente (ZANGENEH et al., 2015).

2.1.1.1 Mecanismo das reações fotocatalíticas com o TiO_2

Durante o processo fotocatalítico, o semicondutor absorve a luz incidente e espécies reativas são geradas, as quais promovem a oxidação de compostos orgânicos presentes no efluente, seja ele líquido ou gasoso (SOBANA, MURUGANADHAM, SWAMINATHAN, 2006). A radiação incidente deve satisfazer a energia mínima necessária para ativação do semicondutor, determinada pela E_{bg} . Então, quando o TiO_2 absorve a radiação UV, elétrons da BV saltam para uma banda de maior energia, neste caso a BC, gerando o par elétron-lacuna (e^-h^+), conforme representado na Equação (2.1) e esquematizado na Figura 2.2.



Uma vez formado, o par e^-h^+ pode recombinar, quando o elétron excitado volta para a sua banda original liberando energia na forma de calor ou irradiação durante este trajeto, ou reagir com receptores e doadores de elétrons presentes na superfície do fotocatalisador. A recombinação é uma das principais razões para a baixa eficiência nos processos fotocatalíticos, pois sem as cargas fotogeradas não é possível desencadear as reações de oxirredução. Estima-se que o tempo de vida do par e^-h^+ para o TiO_2 puro é de aproximadamente 30 ± 15 ns (MOSER; GRÄTZEL; GALLAY, 1987). Se as cargas não forem utilizadas neste tempo, recombinarão. Por outro lado, se as cargas são separadas a tempo, o elétron presente na BC irá reagir com o oxigênio do meio formando o ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$), enquanto que a lacuna da BV irá reagir com as moléculas de água adsorvidas no TiO_2 formando radicais $\bullet OH$, de acordo com as Equações (2.2) e (2.3), respectivamente (AKPAN; HAMEED, 2009; AHMED et al., 2011b; RAZA et al., 2015; ZANGENEH et al., 2015).



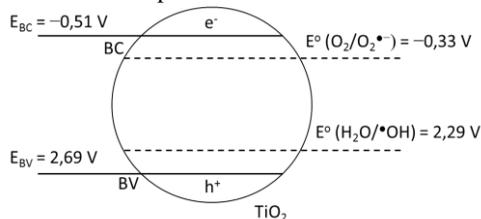
As espécies h_{BV}^+ e $O_2^{\bullet-}$ podem reagir com íons OH^- e H^+ , resultando em mais radicais $\bullet OH$ conforme as Equações (2.4) a (2.8) (WANG et al., 2015a; LI; FENG, 2016), onde o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode ser um composto intermediário. Além disso, o ânion $O_2^{\bullet-}$ pode ainda reagir com h_{BV}^+ e formar o oxigênio molecular singlete (1O_2), conforme Equação (2.9) (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).





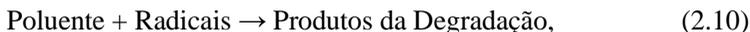
As reações para formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ são termodinamicamente favoráveis, uma vez que o nível energético da BC é ligeiramente mais negativo ($-0,51 \text{ V}$) do que o potencial de redução do O_2 ($-0,33 \text{ V}$) e o nível energético da BV é mais positivo ($2,69 \text{ V}$) do que o potencial de oxidação da H_2O ($2,29 \text{ V}$) (WEN et al., 2015), conforme esquematizado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Potenciais redox da BC e da BV e potenciais para formação dos radicais superóxido e hidroxila em $\text{pH} = 7.0$.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Por fim, os radicais formados ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, ${}^1\text{O}_2$) são capazes de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos e até mesmo agentes biológicos (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004), de acordo com a Equação (2.10).



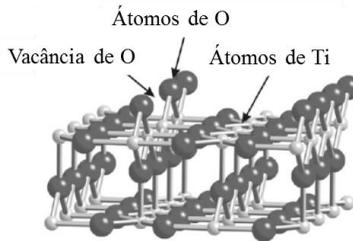
onde os produtos de degradação serão H_2O , CO_2 e ácidos/sais inorgânicos, caso a total mineralização do composto orgânico seja atingida, ou moléculas menores oriundas da clivagem do poluente orgânico, para o caso de oxidação parcial.

O processo fotocatalítico é um fenômeno que ocorre na superfície do fotocatalisador. Desta forma, todas as espécies envolvidas na reação de superfície (H_2O , O_2 , poluente) devem estar adsorvidas na superfície do sólido para que haja tanto a formação de radicais quanto uma maior eficiência da degradação do poluente. Contudo, ressalta-se que os radicais podem ser liberados para o meio reacional onde também serão capazes de degradar o poluente. Resumidamente, são quatro as etapas principais das

reações fotocatalíticas: (i) absorção de luz; (ii) geração do par e^-h^+ ; (iii) transporte e separação das cargas e (iv) as reações de superfície (WEN et al., 2015). A etapa (iii) é crítica e determina a eficiência do processo. A distância que as cargas deverão se deslocar até chegar à superfície depende da profundidade de penetração óptica, δ , do TiO_2 , sendo esta de aproximadamente 160 nm para a radiação UV (EAGLES, 1964). Apesar de δ ser baixo, muitos pares e^-h^+ são gerados longe o suficiente da superfície, de forma que são recombinados antes de participarem das reações (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011). De fato, estudos de espectroscopia resolvida no tempo mostraram que aproximadamente 90% dos pares e^-h^+ fotogerados recombinam após a excitação, resultando em baixas eficiências fotocatalíticas (HOFFMANN et al., 1995). No entanto, a recombinação do par e^-h^+ não é imediata e pode ser afetada por fatores como o método de preparação do fotocatalisador, a temperatura de reação, o aprisionamento da cargas, a transferência interfacial das cargas e a intensidade luminosa (SCHNEIDER et al., 2014). O método de preparação pode influenciar negativa ou positivamente a recombinação eletrônica, pois é durante a síntese que será definida a estrutura morfológica, a formação de defeitos de superfície e as vacâncias de oxigênio, sendo que estas estão relacionadas com o aprisionamento (captura) de cargas fotogeradas, aumentando o tempo de vida do par e^-h^+ e facilitando a sua separação.

Para melhor entender o mecanismo de aprisionamento de cargas, é necessário entender o que são defeitos de superfície e vacâncias. Os defeitos superficiais são fortes centros reativos causados por uma série de fatores, entre eles o tratamento térmico pelo qual o fotocatalisador é submetido para a cristalização de sua estrutura e a presença de dopantes ou substâncias contaminantes, que podem induzir a redistribuição eletrônica, deixando elétrons não pareados (PACCHIONI, 2003; GANDUGLIA-PIROVANO; HOFMANN; SAUER, 2007). As vacâncias de oxigênio ou simplesmente vacâncias são uma classe especial de defeitos em óxidos caracterizadas pela ausência de um átomo de oxigênio na rede cristalina. A fase rutilo é mais suscetível às vacâncias e a fase anatase apresenta menor tendência de liberar um átomo de oxigênio de sua rede cristalina (GANDUGLIA-PIROVANO; HOFMANN; SAUER, 2007). A Figura 2.4 representa uma vacância no plano cristalino (1 1 0) da fase rutilo. Os elétrons associados ao oxigênio removido da rede cristalina são transferidos para o nível vazio 3d do átomo de Ti adjacente, causando mudança no estado de oxidação de Ti^{4+} para Ti^{3+} (PACCHIONI, 2003).

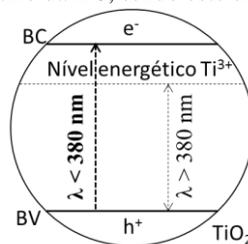
Figura 2.4 – Representação de uma vacância de oxigênio no plano cristalino (1 1 0) da fase rutilo.



Fonte: adaptado de Batzill e Diebold (2007).

A espécie reduzida Ti^{3+} é responsável por várias modificações nas propriedades do TiO_2 , visto que pode se ligar facilmente à elétrons e formar um nível energético abaixo da BC, melhorando as propriedades óticas do material (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; CAI et al., 2013; LAN et al., 2014). A melhoria das propriedades óticas ocorre devido ao fato do novo nível energético ser menor do que a E_{bg} , como demonstrado na Figura 2.5, permitindo que ondas menos energéticas, até mesmo na região do visível, possam formar pares e^-h^+ . Desta forma, quanto menor a E_{bg} , menor será a energia necessária para a fotogeração de cargas, ou seja, ondas com maior comprimento de onda e mais próximas da radiação visível poderão ser utilizadas para a ativação do fotocatalisador.

Figura 2.5 – Representação do nível energético Ti^{3+} na estrutura de bandas do TiO_2 . O nível Ti^{3+} se forma abaixo da BC, sendo este de menor energia.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

As vacâncias são oxidadas por moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do catalisador, resultando no radical $O_2^{\bullet-}$, que reage com as lacunas formando radicais $\bullet OH$ (LI; FENG, 2016; PLÍŽINGROVÁ et al., 2016; JIANG et al., 2016). Além disso, as vacâncias podem ser estabilizadas, reagindo com moléculas de água e aumentando a

concentração de grupos –OH na superfície do material, as quais podem ser centros de captura de lacunas (EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009; WANG et al., 2015a; MEKSI et al., 2016).

Perante o que foi apresentado, pode-se concluir que as reações de superfície são a etapa limitante do processo fotocatalítico. Desta forma, aumentar a velocidade das reações de superfície é um fator importante na redução da recombinação eletrônica e, conseqüentemente, na eficiência da reação. Além disso, alguns fatores operacionais influenciam o desempenho fotocatalítico, os quais serão discutidos a seguir.

2.1.1.2 Fatores operacionais que influenciam a atividade fotocatalítica

Considerando que o meio reacional seja líquido e que a reação ocorra em um sistema batelada, os seguintes fatores exercem influência sobre a eficiência fotocatalítica:

2.1.1.2.1 *Intensidade luminosa*

A intensidade luminosa determina a quantidade de luz (fótons) que está disponível para ser absorvida pelo catalisador em um dado comprimento de onda. A intensidade luminosa é medida como o fluxo de energia por área (FOTIOU et al., 2015). A taxa de iniciação das reações e a formação de e^-h^+ depende diretamente deste parâmetro. Basicamente, a eficiência de degradação possui uma relação diretamente proporcional com a intensidade luminosa, ou seja, quanto maior a intensidade de luz maior será a excitação das NPs de catalisador, formando uma maior quantidade de pares e^-h^+ (CASSANO; ALFANO, 2000). Em intensidades de baixa magnitude ($0 - 20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), a taxa de reação aumenta linearmente com o aumento da intensidade e a recombinação eletrônica, neste caso, é considerada desprezível. Em intensidades intermediárias ($25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), a taxa de reação varia de acordo com a raiz quadrada da intensidade e a reação de superfície compete com a recombinação eletrônica. Em intensidades altas, a taxa torna-se independente da intensidade luminosa. Em outras palavras, o aumento da intensidade luminosa irá aumentar a taxa de reação até que a transferência de massa se torne limitante (GAYA; ABDULLAH, 2008; ZANGENEH et al., 2015).

2.1.1.2.2 *Oxigênio dissolvido*

Tratando-se de uma reação de oxirredução, o oxigênio dissolvido no meio reacional tem papel importante como um sequestrante de elétrons, agindo diretamente na separação do par $e^- - h^+$, e melhorando a eficiência de produção de radicais $\bullet OH$ por meio do radical $O_2\bullet^-$. O oxigênio não afeta a adsorção do poluente na superfície do catalisador, pois sua adsorção não é competitiva. Além disso, a reação de redução ocorre em sítios diferentes da reação de oxidação (GAYA; ABDULLAH, 2008; ZANGENEH et al., 2015). O oxigênio ainda estabiliza a formação de radicais intermediários e a mineralização do poluente (FOTIOU et al., 2015). Além disso, a presença de oxigênio no formato de bolhas, pode aumentar a taxa das reações pelo aumento da transferência de massa. A quantidade de bolhas no sistema pode ser controlada pela vazão de ar ou do oxigênio (no caso de ser usado o oxigênio puro) (NAM; KIM; HAN, 2002). Nam, Kim e Han (2002) demonstraram que o aumento da vazão de ar até um valor limite promoveu o aumento da taxa de degradação do alaranjado de metila em reator de leito fluidizado.

2.1.1.2.3 Concentração de fotocatalisador

A taxa da reação fotocatalítica é fortemente influenciada pela concentração do fotocatalisador no meio reacional. A fotocatalise heterogênea apresenta aumento proporcional com a massa de fotocatalisador até uma concentração ótima, a partir da qual a taxa começa a decair. Com o aumento da concentração do sólido, aumenta-se também o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção e reação, assim como a quantidade de fótons absorvidos também aumenta. Contudo, na fotocatalise em meio líquido, o excesso de fotocatalisador promove o espalhamento desfavorável da luz, além de reduzir a penetração da luz no meio reacional devido ao aumento da turbidez, diminuindo a eficiência de absorção de fótons (NAM; KIM; HAN, 2002; GAYA; ABDULLAH, 2008; ZANGENEH et al., 2015). A quantidade ótima de fotocatalisador é um parâmetro interessante a ser investigado na otimização do processo fotocatalítico.

2.1.1.2.4 Concentração inicial do poluente

Assim como os outros parâmetros, a concentração inicial de poluente afeta o resultado final da fotocatalise. Sendo a fotocatalise um processo superficial, a quantidade de poluente adsorvido na superfície do fotocatalisador é que participa da reação. Além disso, concentrações muito altas de poluente, principalmente os que possuem cor, diminuem a

penetração da luz no meio, dificultando a absorção de fótons pelo fotocatalisador. De maneira geral, a fotocatalise é favorecida em concentrações de poluentes próximas da saturação da superfície do sólido, quando a taxa de reação se torna constante (FOTIOU et al., 2015; ZANGENEH et al., 2015).

2.1.1.2.5 pH

O pH do meio reacional exerce um efeito importante nas reações fotocatalíticas, uma vez que determina a natureza das cargas da superfície do TiO_2 e o tamanho dos agregados. O ponto isoelétrico do fotocatalisador comercial TiO_2 -P25, 80% anatase e 20% rutilo, é aproximadamente 6,9, ou seja, neste pH a superfície do TiO_2 será neutra. Por outro lado, em condições ácidas e alcalinas a superfície do TiO_2 pode ser protonada ou desprotonada, respectivamente, de acordo com as seguintes reações (GAYA; ABDULLAH, 2008; ZANGENEH et al., 2015):



Desta forma, para $\text{pH} < 6,9$ a superfície do TiO_2 estará carregada positivamente e para $\text{pH} > 6,9$ a superfície estará carregada negativamente. A interação eletrostática entre a superfície do semicondutor, as moléculas de solvente (H_2O), o poluente e os radicais formados durante as reações de oxirredução dependem fortemente do pH da solução. Assim, o pH do meio influencia também o processo de adsorção do poluente na superfície do TiO_2 e, conseqüentemente, a própria cinética de degradação. A literatura reporta que a capacidade oxidativa do TiO_2 é maior em meio ácido (ZANGENEH et al., 2015).

2.1.1.2.6 Temperatura

Considera-se que a faixa de 20 - 80 °C seja a ideal para as reações fotocatalíticas (ZANGENEH et al., 2015). A temperatura não influencia a ativação do fotocatalisador, o qual é ativado somente sob irradiação de energia específica, como já discutido. No entanto, o aumento da temperatura (> 80 °C) promove a recombinação eletrônica e desfavorece o processo de adsorção de moléculas orgânicas na superfície do TiO_2 , o que reduz drasticamente a atividade fotocatalítica (GAYA; ABDULLAH, 2008). Por outro lado, baixas temperaturas favorecem a adsorção dos poluentes, por se tratar de um processo exotérmico (CHONG et al., 2010).

Perante o que foi apresentado, admite-se que o conhecimento dos fatores operacionais que afetam as reações fotocatalíticas é de suma importância para a otimização do processo. No entanto, a atividade fotocatalítica depende também das propriedades intrínsecas do semicondutor, como a composição cristalina, a área superficial, o tamanho das NPs, a porosidade, o valor de E_{bg} , a densidade dos grupamentos hidroxila na superfície, as quais não são alteradas ou melhoradas por meio do controle dos fatores operacionais (AHMED et al., 2011a). As desvantagens do TiO_2 são a necessidade de radiação UV para a sua ativação devido ao seu elevado valor de E_{bg} e a baixa estabilidade das cargas fotogeradas (rápida recombinação eletrônica) (ZHAO et al., 2011; PENG et al., 2015). A utilização de radiação UV em um processo industrial seria inviável devido ao alto consumo e ao custo energético. Uma alternativa para esta limitação seria tornar o TiO_2 ativo em luz visível e utilizar a energia solar nos processos fotocatalíticos, uma vez que a radiação visível compreende até 40 % do espectro solar, enquanto que somente 4 - 5% da radiação está na região do UV (FAGAN et al., 2015; SAQIB et al., 2016). Neste sentido, existem diferentes métodos para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 e ainda deslocar a absorção de luz para a região do visível. Um deles consiste em controlar o tamanho das NPs do material e a mistura das fases cristalinas, isso porque quanto menor o tamanho das NPs, maior é a área superficial e, conseqüentemente, maior é o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção. Além disso, existe uma dependência entre a energia de *band gap* e o tamanho da partícula, tornando possível a diminuição da E_{bg} apenas pela modificação deste parâmetro (RADHIKA et al., 2016). Outros métodos seriam a dopagem com metais, como as terras-raras, e a modificação da superfície do TiO_2 com o recobrimento com metais nobres (Ag, Au, Pt), que têm apresentado resultados interessantes na melhoria da atividade fotocatalítica e das propriedades óticas do TiO_2 .

2.2 DOPAGEM E CODOPAGEM COM METAIS

Os metais, de uma forma geral, são muito utilizados como dopantes na busca de melhorar os dois fatores que limitam as aplicações fotocatalíticas do TiO_2 : as propriedades óticas e a recombinação eletrônica. A dopagem do TiO_2 com metais em quantidades apropriadas pode atuar como centros receptores de elétrons, modificar a estrutura cristalina do semicondutor, introduzir defeitos de superfície e vacâncias e formar níveis energéticos dentro do *band gap* do semicondutor. Os novos

níveis de energia podem receber os elétrons foto-gerados da BV ou absorver fótons de comprimento de onda maiores, como na região do visível. De maneira geral, considera-se que os níveis de energia introduzidos por metais estejam situados próximo da BC (SCHNEIDER et al., 2014). Na dopagem com metais que possuem número de oxidação mais baixos (até 3+), a neutralidade do composto resultante é atingido pela remoção de elétrons da BV do semiconductor, deixando lacunas na estrutura. Por outro lado, metais com número de oxidação maiores injetam elétrons na BC do TiO_2 para neutralizar a nova estrutura. Ambos os processos aumentam a condutividade elétrica do semiconductor (DAGHRIR; GROGUI; ROBERT, 2013). Apesar dos benefícios, a dopagem com metais pode trazer algumas desvantagens, como aumentar a instabilidade térmica do TiO_2 e atuar como centros de recombinação eletrônica. Para corrigir estes problemas, muitos estudos têm utilizado a combinação de dois ou mais dopantes, método conhecido como codopagem. Estudos afirmam que a codopagem com elementos apropriados pode melhorar ainda mais a atividade fotocatalítica do TiO_2 por meio de uma sinergia estabelecida entre os dopantes (SCHNEIDER et al., 2014).

Dentre os metais, os elementos do grupo das terras raras são uma classe muito investigada de dopantes, em especial, os lantanídeos devido às propriedades de luminescência (MULWA et al., 2016). Outra classe de metais que tem sido muito utilizada é a dos metais nobres devido às excelentes propriedades óticas na região do visível (RADHIKA et al., 2016).

2.2.1 Terras Raras - Lantânio

O grupo das terras raras é composto por 17 elementos da Tabela Periódica, incluindo os lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), cujo número atômico varia de 57 a 71, o escândio (Sc) e o ítrio (Y). As terras raras possuem várias propriedades em comum como: maleabilidade, ductilidade e reatividade em altas temperaturas; cor prateada, acinzentada ou esbranquiçada; brilho metálico intenso; alta condutividade térmica; o número de oxidação mais comum é 3+, com exceção ao Ce e o Eu, e raio iônico semelhante (ALAM; ZUGA; PECHT, 2012). Alam, Zuga e Pecht (2012) afirmaram que as terras raras são a quarta fonte natural mais importante do mundo, depois da água, do petróleo e do minério de ferro, devido às suas propriedades elétricas, óticas e térmicas. Atualmente, as terras raras são matérias-primas essenciais nas tecnologias para energia renovável e

dispositivos eletrônicos inteligentes. O mercado global de produtos baseados em terras raras é estimado em 1,5 a 2 trilhões de dólares (DUTTA et al., 2016).

As reservas naturais de terras raras são abundantes e chegam a exceder as reservas de zinco e cobre. No entanto, uma série de fatores justificam sua denominação como raras. Estes elementos são encontrados em rochas misturados a outros minérios e em baixas concentrações, o que dificulta e encarece o processo de extração. Uma preocupação emergente é se as tecnologias atuais de extração conseguirão suprir a demanda industrial cada vez mais alta por terras raras, o que tem gerado a preocupação de preservar as fontes existentes e reciclar o material já utilizado. Atualmente, 85% da produção mundial de terras raras é monopolizada pela China (BARTEKOVÁ; KEMP, 2016; DUTTA et al., 2016).

As propriedades das terras raras estão diretamente relacionadas à sua configuração eletrônica. Em seu estado fundamental, as terras raras possuem três elétrons nos orbitais mais externos ($5d^1$ e $6s^2$) e o orbital $4f$ incompleto. Como a distribuição de elétrons é completa até o orbital $5p$, como no xenônio, a configuração eletrônica das terras raras é usualmente representada como $[Xe]4f^n5d^16s^2$, em que n varia com o aumento do número atômico ($0 \leq n \leq 14$) (LIMA, 2013). Além disso, as propriedades dos lantanídeos dependem também de seu raio iônico, o qual descrece com o aumento do número atômico devido à blindagem dos elétrons dos orbitais mais externos sobre o orbital $4f$ (BRAMBILLA et al., 2008; MULWA et al., 2016).

O preenchimento incompleto do orbital $4f$ resulta em propriedades únicas e diferentes para cada elemento de terra rara. Isso significa que com a adição de elétrons neste orbital devido ao aumento do número atômico, diferentes configurações eletrônicas podem ser obtidas com diferentes energias. Esta característica permite que os lantanídeos possam absorver radiação UV, visível e até mesmo na região do infravermelho. Além disso, a blindagem dos orbitais mais externos permite que as transições eletrônicas no subnível $4f$ sejam independentes de interações externas, fazendo com que as propriedades óticas dos elementos sofram poucas alterações na presença de ligantes. Essa característica faz com que os lantanídeos sejam ideais para promover deslocamentos no espectro de absorção (LI; ZHANG; ZHAO, 2013). Os lantanídeos podem ainda formar complexos com várias bases de Lewis por meio da interação de grupos funcionais com o orbital $4f$, o que leva à concentração de moléculas orgânicas próximo à sua estrutura, favorecendo a adsorção, efeito desejado nas reações fotocatalíticas (EL-BAHY; ISMAIL;

MOHAMED, 2009; ZANGENEH et al., 2015; LI; FENG, 2016). Apesar disso, as terras raras não apresentam atividade fotocatalítica quando utilizadas puras, necessitando de um suporte adequado, como o TiO₂ (MULWA et al., 2016).

O lantânio é o primeiro elemento da família dos lantanídeos com número atômico 57 e distribuição eletrônica [Xe]4f⁰5d¹6s². Por ter o subnível 4f vazio não apresenta transições *f-f* e a absorção de luz no visível é fraca (BRAMBILLA et al., 2008). O lantânio é o segundo elemento mais abundante das terras raras, sendo o primeiro o Ce, e o 28º elemento mais abundante da crosta terrestre (~ 32 ppm). As principais fontes minerais são a monazita e a bastnasita, chegando a conter até 25% e 38% de lantânio, respectivamente. A Tabela 2.2 apresenta os minérios que contém lantânio, a sua percentagem e as localidades em que se encontram. Apesar de fazer parte do grupo das terras raras, o lantânio é abundante e sua ocorrência pode ser comparada à do chumbo e do estanho (SINHA et al., 2016).

Tabela 2.2 – Principais fontes minerais de La, sua concentração e localidade.

Mineral	Fórmula química	% La	Localidade
Monazita	(La, Ce, Nd, Th)·PO ₄	25	Índia, China,
			Coréia, Estados
			Unidos, Malásia,
			Austrália, Brasil,
			África do Sul, Sri
Bastnasite	(La, Ce)·CO ₃ F	35	Lanka, Tailândia
			China, Austrália
Fergusonit	(Ce, La,	15–24	China, Ucrânia
Nd)·NbO ₄ /Ce _{0,6} La _{0,3} Y _{0,1} NbO ₄ ·0,3(H ₂ O)			
Gadolinita	(Ce, La, Nd, Y) ₂ ·Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	11–14	Noruega
Loparita	(Ce, La, Na, Ca, Sr)·(Ti, Nb)·O ₃	11–14	Estados Unidos,
Parisita	Ca(Ce, La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	23	China, Rússia
Ytocerita	(Ca, Ce, La, Y)·F ₃ ·xH ₂ O	8–12	Rússia, Brasil
			Estados Unidos

Fonte: Sinha et al. (2016).

O lantânio possui inúmeras aplicações, como em catalisadores para automóveis, em materiais cerâmicos, em aditivos para vidros, em baterias, em ligas de alta resistência e condutividade, em sensores, em recobrimentos, em medicamentos (carbonato de lantânio), no craqueamento catalítico de petróleo, em traçador em biologia molecular, em datação radiométrica, em lâmpadas de arco de carbono, na sinterização em fase líquida, em vidros ópticos (~ 40% óxido de lantânio) e em adsorvente de fosfatos (hidróxido de lantânio) (SINHA et al., 2016).

2.2.2 Métodos de dopagem com lantânio

A literatura relata o uso de diversas rotas sintéticas para a síntese e dopagem de materiais a base de TiO_2 . Dentre eles destacam-se os métodos sol-gel, hidrotérmico e impregnação por via úmida.

O método sol-gel é o mais utilizado e permite obter fotocatalisadores a base de TiO_2 em escala nano e cristalizados com alta pureza em condições relativamente brandas, sendo esta uma das principais vantagens do método (AKPAN; HAMEED, 2009). Trata-se de uma metodologia versátil que permite a preparação de materiais com as características desejadas, aos quais são facilmente incorporados outros constituintes metálicos ou orgânicos (IVANOVA et al., 2013). O método sol-gel utiliza precursores organometálicos para a síntese de óxidos metálicos e consiste basicamente na hidrólise, muitas vezes em meio ácido, do precursor, seguida de reações de policondensação (HARIZANOV; HARIZANOVA, 2000).

O método hidrotérmico é definido como qualquer reação química heterogênea em solvente líquido sob temperatura e pressão controladas, geralmente conduzidas em autoclaves de aço. Pelo controle do tempo de reação, do pH inicial do meio e da temperatura, materiais com diferentes morfologias podem ser obtidos por meio deste método, como nanotubos, nanobastões, nanoesferas ocas e até estruturas semelhantes a uma couve-flor (WANG et al., 2014).

A dopagem pela técnica de impregnação úmida é um procedimento muito simples, onde dopante e substrato são dispersos em solução aquosa e submetidos a agitação magnética por tempo determinado para promover a adsorção do dopante no substrato. A mistura é submetida à calcinação, onde a incorporação do dopante é finalizada. Uma característica muito interessante deste método é que o mesmo pode ser aplicado para a impregnação de dopantes em diferentes estruturas morfológicas do TiO_2 , as quais podem ser sintetizadas previamente a partir de técnicas apropriadas. Neste trabalho, a dopagem de TiO_2 com lantânio, a partir de seu nitrato ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), foi realizada utilizando o método de impregnação assistido por ultrassom.

2.2.3 Metais Nobres - Prata

Os metais nobres incluem o ósmio (Os), o paládio (Pd), o rutênio (Ru), o ródio (Rh), a prata (Ag), o irídio (Ir), a platina (Pt) e o ouro (Au). Estes metais apresentam alta resistência à corrosão e oxidação quando

expostos à umidade. A natureza preciosa deste grupo origina-se de sua baixa disponibilidade na crosta terrestre (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013). As NPs de metais nobres são capazes de adsorver energia luminosa em uma vasta gama do espectro solar, o que os torna poderosos aliados nos processos fotoquímicos. Estas características fazem com que os metais nobres tenham diversas aplicações, como em células para captura de energia solar, no recobrimento de superfície para espectroscopia e microscopia eletrônica, na oxidação de moléculas orgânicas para a obtenção de produtos de alto valor agregado e na indústria da química fina (SARINA; WACLAWIK; ZHU, 2013).

A prata é um metal nobre monovalente pertencente ao grupo dos metais de transição, com número atômico 47 e distribuição eletrônica $[Kr]4d^{10}5s^1$, apresentando a maior condutividade térmica e elétrica de todos os metais. A prata é encontrada na natureza em sua forma pura, em ligas com o ouro e outros metais e em minérios, como a argentita e a cerargirita. No entanto, a maior parte da prata produzida é subproduto da extração de cobre, de ouro, de zinco e de chumbo. Em 2014 foram produzidas 26.800 ton de prata, sendo o México o principal produtor (19%), seguido da China (15%), do Peru (14%), da Austrália e do Chile (6%). Segundo a *United States Geological Survey* (USGS), o Brasil ocupava a 39ª posição na produção mundial de prata em 2012.

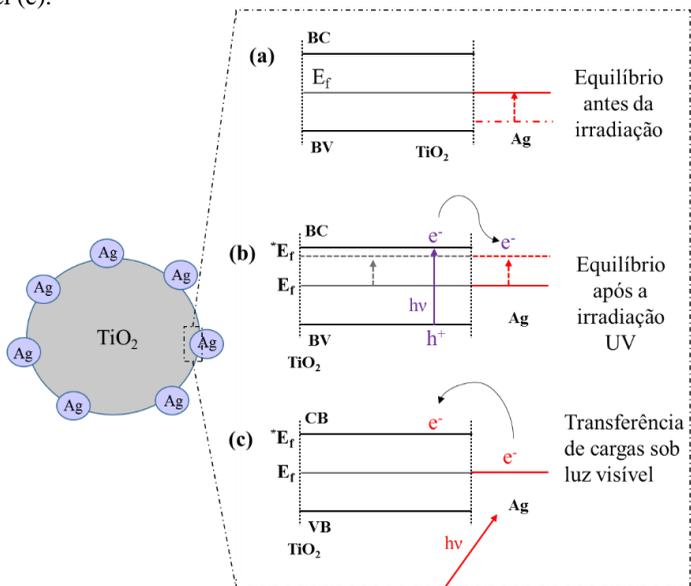
Nas aplicações em fotocatalise, os metais nobres se destacam por sua elevada afinidade por elétrons e sua capacidade de absorver radiação na região do visível por meio da ressonância plasmônica de superfície (RPS). Além disso, a prata possui grande potencial para aplicações neste campo de pesquisa devido ao seu menor custo quando comparado com outros metais nobres, como o ouro e a platina (SOBANA, MURUGANADHAM, SWAMINATHAN, 2006; LIU et al., 2012; FAN et al., 2015).

A prata pode ser considerada um elemento muito versátil, pois desempenha funções diferentes dependendo do comprimento de onda da radiação utilizada durante o processo fotocatalítico. Quando a prata entra em contato com o TiO_2 , ocorre um alinhamento entre os níveis de Fermi do metal (que é menor do que o nível de Fermi do TiO_2) e do semicondutor, como esquematizado na Figura 2.6a, formando a barreira de Schottky (YIN et al., 2012). A barreira de Schottky pode ser entendida como um intenso campo elétrico nas proximidades da interface metal-semicondutor devido à interação entre os mesmos (LI et al., 2015a). Esta barreira impede que os elétrons voltem para a BC do TiO_2 após serem transferidos para o metal. Sob a radiação UV, os elétrons excitados para a BC do TiO_2 serão transferidos para as NPs de prata. Durante este

processo ocorre acúmulo de elétrons na interface metal-semicondutor, aproximando o nível de Fermi da BC do TiO_2 , resultando no aumento do potencial de redução do sistema, como demonstrado na Figura 2.6b (KAMAT, 2008; LOGAR et al., 2010). A melhora na separação das cargas, por serem transferidas para o metal, e o aumento do potencial de redução são responsáveis pelo aumento da atividade fotocatalítica na região do UV (YIN et al., 2012).

Em luz visível, o mecanismo de troca de cargas é distinto. Os fótons incidentes irão excitar as NPs de prata através RPS dos elétrons de condução (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011). Estes elétrons serão transferidos para a BC do TiO_2 caso tenham energia suficiente para superar o potencial da barreira de Schottky. O potencial da barreira de Schottky para a interface entre a prata e a anatase é de aproximadamente 0,4 eV (OKUMU et al., 2005). Para NPs de metais nobres, a energia da RPS está entre 1,0 e 4,0 eV em relação ao nível Fermi do metal, e o elétron formado no processo da excitação RPS estará neste intervalo de energia tendo, assim, energia suficiente para superar a barreira de Schottky (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011). Este processo é representado na Figura 2.6c.

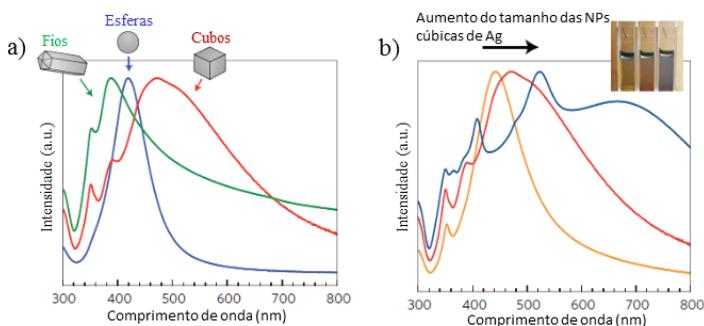
Figura 2.6 – Representação esquemática do alinhamento entre os níveis de Fermi do metal e semicondutor (a), da transferência de cargas em radiação UV (b) e luz visível (c).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

A RPS é um fenômeno que ocorre na superfície dos metais nobres devido à oscilação coletiva dos elétrons da superfície induzidos por radiação luminosa quando a frequência do campo eletromagnético da luz está em conformidade com a frequência dos elétrons da superfície do metal (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011; SARINA; WACLAWIK; ZHU, 2013). A RPS é chamada de ressonância plasmônica superficial localizada (RPSL) em materiais de dimensões nanométricas. RPSL concentra o fluxo de energia dos fótons que atingem a superfície em pequenos volumes em torno da nanoestrutura, gerando um campo elétrico com energia muito maior ($\sim 10^3$) do que a do fóton absorvido (FENG et al., 2016). Desta forma, as nanoestruturas plasmônicas possuem a capacidade única de concentrar campo eletromagnético, dispersar a radiação eletromagnética ou converter a energia de fótons em calor (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011). O comprimento de onda ressonante e a intensidade da ressonância plasmônica depende do tipo de metal, de sua morfologia e do tamanho da NP. Isso significa que é possível sintetizar nanoestruturas capazes de interagir com qualquer comprimento de onda do espectro solar a partir da manipulação da morfologia e do tamanho de suas NPs, como apresentado na Figura 2.7 (RYCENGA et al., 2011; SANKAR; GOPCHANDRAN, 2013; KOWALSKA et al., 2015).

Figura 2.7 – Espectro de absorção plasmônica de NPs de Ag com diferentes morfologias (a) e de NPs cúbicas Ag com diferentes tamanhos (b).



Fonte: adaptado de Linic, Christopher e Ingram (2011).

Existem três mecanismos de transferência de energia por RPSL que aumentam a concentração de cargas na superfície do semicondutor: injeção direta de cargas do metal para o semicondutor, transferência de

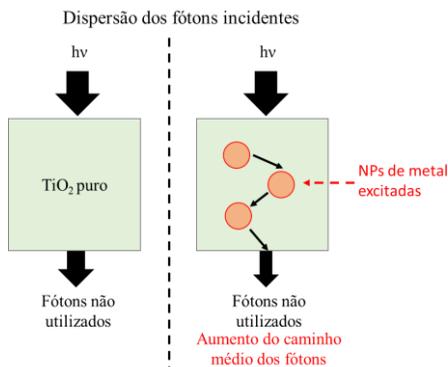
energia por campo eletromagnético próximo (TECEP) e mecanismos de dispersão.

Pelo mecanismo de injeção direta (Figura 2.6c), a NP plasmônica absorve fótons ressonantes e transfere os elétrons gerados durante a excitação via RPSL para o semicondutor ao qual se encontra ancorada. Esse mecanismo ocorre em sistemas onde as NPs do metal estão em contato direto com o semicondutor, facilitando a transferência de carga, sendo uma característica de NPs menores ($A_g < 30$ nm). O processo é análogo ao que ocorre na sensibilização com corantes, onde a molécula de corante absorve luz e transfere as cargas geradas para o semicondutor (BURDA et al., 2005; LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011). Por este motivo, este mecanismo será chamado nesta tese de sensibilização via RPSL.

No mecanismo TECEP a transferência da energia plasmônica ocorre por indução devido à proximidade do semicondutor com o forte campo elétrico gerado no metal pela RPSL. Se este campo for forte o suficiente para superar a E_{gb} , pares e^-h^+ serão formados no semicondutor por indução eletromagnética. A taxa de formação dos pares e^-h^+ no semicondutor é maior quanto mais próximo este estiver das NPs plasmônicas, pois a intensidade do campo eletromagnético induzido pela RPSL é espacialmente heterogêneo e decai exponencialmente com a distância da superfície.

Por fim, a energia da RPSL pode ser dissipada por dispersão radiativa dos fótons ressonantes, uma característica de NPs grandes ($A_g > 50$ nm) (BURDA et al., 2005). A dispersão aumenta o caminho percorrido pelos fótons que incidem sobre o sistema metal nobre-semicondutor, aumentando as chances desses fótons serem absorvidos, como esquematizado na Figura 2.8. Caso estes fótons tenham energia suficiente para superar a E_{bg} do semicondutor, mais pares e^-h^+ serão formados (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011).

Figura 2.8 – Representação esquemática do mecanismo de dispersão de fótons via RPSL.



Fonte: adaptado de Linic, Christopher e Ingram (2011).

Em sistemas onde o contato entre NP plasmônica e semicondutor é direto, os três mecanismos podem ocorrer simultaneamente. Por outro lado, em sistemas onde o semicondutor e a NP metálica estão separados por pequenos espaços não condutores, como moléculas orgânicas ou filmes que impeçam a transferência direta de cargas, a TECEP e a dispersão radiativa serão os mecanismos atuantes (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011).

2.2.4 Métodos de dopagem/recobrimento com prata

Os métodos mais utilizados para a incorporação de prata na estrutura do TiO_2 são a fotodeposição, a redução química, a precipitação química, o sol-gel e o hidrotérmico, os quais podem ser classificados em duas categorias de acordo com a utilização do tratamento térmico (calcinação). De maneira geral, o dopante é adicionado durante a síntese das estruturas de TiO_2 em métodos como sol-gel e hidrotérmico e o material resultante é submetido à calcinação. Durante a calcinação, além da cristalização da estrutura de TiO_2 , ocorre a decomposição do precursor de prata, AgNO_3 , em espécies como a prata metálica e/ou seus óxidos. Por outro lado, métodos como fotodeposição, redução química e precipitação têm por objetivo reduzir os íons Ag^+ , depositando-os na superfície do semicondutor, dispensando a utilização da calcinação para este fim. Por este motivo, estes métodos também são conhecidos como técnicas de deposição de prata na superfície do TiO_2 .

A fotodeposição é uma técnica muito versátil na produção de fotocatalisadores impregnados com metais nobres e também na recuperação destes metais e de outros cátions de efluentes líquidos. Esta técnica consiste em um processo fotoquímico, onde irradia-se uma mistura aquosa de nitrato de prata e TiO_2 com radiação UV. Nestas condições, os íons Ag^+ adsorvidos na superfície de TiO_2 são reduzidos pelos elétrons fotogerados pela excitação do semicondutor, enquanto as lacunas reagem com a água, o que mantém a reação ativa até o término dos íons Ag^+ (RADHIKA et al., 2016). O processo de fotodeposição pode ser representado pelas seguintes equações (JABBARI et al., 2016):



A concentração das NPs de prata depositadas na superfície do semicondutor depende da concentração de íons Ag^+ na solução inicial, do tempo de irradiação e da potência da lâmpada. Quanto maior a concentração inicial, maior será o número de NPs depositadas na superfície do TiO_2 (WANG et al., 2013), enquanto que o tempo de irradiação e a potência da lâmpada favorecem o crescimento das NPs (SOFIANOU et al., 2014; XIA et al., 2015). No entanto, fixando-se o tempo de irradiação e a potência da lâmpada, o crescimento das NPs dependerá somente da concentração dos íons Ag^+ na solução inicial (DONG-HUI et al., 2012). Além disso, a distribuição das NPs de Ag na superfície do TiO_2 depende da quantidade de defeitos de superfície, pois a Ag se deposita preferencialmente nestes locais (WEI et al., 2016; HE et al., 2016a). Desta forma, a Ag estará distribuída em NPs de tamanhos menores em superfícies com uma maior concentração de defeitos e o aumento da concentração de prata leva ao crescimento dessas NPs. Por não necessitar de tratamento térmico, a aglomeração excessiva das NPs é evitada, além de modificações na estrutura cristalina serem desprezíveis (CHAKER et al., 2016). Neste trabalho, a fotodeposição com potência de lâmpada e tempo de irradiação constantes foi empregada para a incorporação da prata no TiO_2 puro e dopado com lantânio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TiO₂ DOPADO COM LANTÂNIO

Os compostos de TiO₂ dopados com lantânio têm sido explorados na literatura para a degradação de corantes, de medicamentos, pesticidas, etc., demonstrando seu potencial uso na remediação de águas residuais e no tratamento de água potável. Isso pode ser verificado na Tabela 3.1, que apresenta algumas contribuições científicas recentes dos materiais de TiO₂ dopados com lantânio. Além disso, trabalhos têm investigado as características desta dopagem frente a outros metais, como mostrado na Tabela 3.2. A codopagem de TiO₂ com lantânio e outros metais e não-metais é outra área de pesquisa intensa na busca de materiais mais eficientes e ativos em luz visível. A Tabela 3.3 resume alguns trabalhos que sintetizaram materiais de TiO₂ codopados com lantânio.

Tabela 3.1 – Estudos envolvendo a dopagem de TiO₂ com lantânio e suas principais contribuições.

Referência	% La	Método de dopagem	Poluente / radiação	Resultados					
				Morfologia	Estrutura cristalina	Textura	Prop. óticas	Química sup.	Conclusões
Meksi et al. (2016)	1% razão mássica	Impregnação úmida assistida por ultrassom.	Ácido fórmico / UV.	Nanotubos	La retardou a transição de fase e diminuiu o tamanho do cristalito.	Aumentou a área superficial e retardou a sua diminuição em T _c > 500 °C.	E _{bg} não mudou mesmo em altas T _c , indicando a estabilização da fase anatase.	Aumentou as vacâncias e defeitos de superfície.	A melhora na atividade fotocatalítica foi mais pronunciada para T _c mais altas devido à maior concentração de vacâncias que diminuem a recombinação eletrônica.
Li e Feng (2016)	Avaliado no tempo: 1-4 horas	Impregnação úmida	Rodamina B / visível.	Nanotubos. NPs de La ₂ O ₃ distribuídas sobre a superfície.	Diminuição do cristalito devido às ligações Ti-O-La ou à presença do óxido entre as NPs de TiO ₂ . Somente fase anatase.	---	Pequena absorção no visível atribuída à formação de Ti ³⁺ devido à ligação Ti-O-La. Redução do E _{bg} de 3,22 para 2,99 eV	Presença de Ti ³⁺ . Aumentou a reposta de fotocorrente no visível com La, consequente da diminuição na recombinação.	2 horas de impregnação apresentou maior atividade devido à: maior adsorção, menor E _{bg} e menor recombinação eletrônica.

Continuação Tabela 3.1.

Priyanka et al. (2016)	0-3% razão mássica	Sol-gel	---	Aglomerados esféricos.	A redução do cristalito foi proporcional à massa de La. Concentração de 3% favoreceu a transição de fase.	---	Aumentou a absorção no UV, resultado do confinamento quântico e interações entre La^{3+} e TiO_2 . Não há absorção no visível.	Aumentou as vacâncias e defeitos de superfície.	La diminuiu a recombinação eletrônica através de um efeito sinérgico entre a concentração ótima de dopante e os defeitos cristalinos associados.
Peng et al. (2015)	0,1-0,5% razão atômica	Sol-gel	2-4-6 triclorofenol /UV-vis	Agregados. Superfície rugosa de aparência porosa.	Não houve mudanças na estrutura cristalina na $T_c = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.	La aumentou a área superficial de $73,4$ para $79,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.	---	Presença de La_2O_3 .	0,5% La apresentou a melhor atividade fotocatalítica. La diminuiu a recombinação eletrônica.
Grujić-Brojčin et al. (2014)	0,5-6,0 razão mássica	Sol-gel	Tartarato de metoprolol / UV	Estrutura granular rugosa.	Diminuição do cristalito até 1% de La. Presença de anatase e brokita à $550 \text{ }^\circ\text{C}$.	Aumentou a área, o volume de poros e a tortuosidade da amostra.	$E_{bg} = 3,62-3,82 \text{ eV}$. A E_{bg} aumentou com a concentração de La devido à presença de La_2O_3 .	Aumentou os grupos -OH de superfície somente na amostra 0,65% La.	0,65% La/ TiO_2 apresentou a maior atividade fotocatalítica. Atividade atribuída à redução do cristalito, maior concentração de grupos -OH na superfície, maior complexidade na estrutura porosa.

Continuação Tabela 3.1.

Golubović et al. (2014)	0,5-1,0% razão mássica	Sol-gel (SG) e hidrotérmico (HT)	Alprazolam / UV	Partículas esféricas. Partículas menores pelo método SG.	Menor cristalito e maior estabilidade da fase anatase nas amostras SG dopadas. Pouca influência do dopante na estrutura cristalina das amostras HT.	A área superficial foi maior e o tamanho dos poros foi menor nas amostras SG e aumentou com a quantidade de La.	---	---	A dopagem teve efeito negativo na atividade das amostras SG e não teve influência na atividade das amostras HT. Atividade HT foi maior que SG, devido ao volume de poro ser maior o que facilitou a adsorção do alprazolam.
Zhang et al. (2014b)	0,5-6,0% razão mássica	Impregnação por via úmida de TiO ₂ e Ti(OH) ₄ (considerado amorfo)	Produção de H ₂	Agregados esféricos.	La inibiu a transição de fase e o crescimento do cristalito.	Aumentou a área superficial.	Aumentou a absorção no visível e também no UV.	La ₂ O ₃ distribuído na superfície e nos interstícios das NPs de TiO ₂ .	0,5% La apresentou a maior eficiência fotocatalítica. A fase anatase na superfície exerceu papel fundamental na atividade fotocatalítica e esta foi independente da composição de fase do <i>bulk</i> da NP.

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Tabela 3.2 – Estudos que realizaram a comparação entre o efeito do lantânio e outras terras raras e metais de transição.

Referência	Dopantes / %	Método de dopagem	Poluente / radiação	Resultados					
				Morfologia	Estrutura cristalina	Textura	Prop. óticas	Química sup.	Conclusões
Wang et al. (2015a)	La, Ce, V 0,5-1,5% razão molar	Sol-gel	Rodamina B / visível	Aglomerados esféricos. La apresentou a maior redução do tamanho das NPs.	La e Ce inibiram o crescimento do cristalito e a transição de fase. Anatase predominou nas amostras com Ce e La, enquanto o rutilo predominou na amostra com V.	Amostra com La apresentou maior área, seguida de Ce e V.	Aumento da absorção no UV com La e no visível com Ce e V.	La e Ce apareceram como óxidos na superfície TiO ₂ e interação por meio de ligações TR-O-Ti. V adentra a rede e substitui o íon Ti ⁴⁺ .	1% foi a melhor concentração de dopante e a atividade em luz visível seguiu a ordem: Ce>V>TiO ₂ >La. La não apresentou absorção no visível.
Esellami, Lachheb e Houas (2015)	La, Li, Cd 1,0-5,0% razão molar	Sol-gel	4-nitrofenol / UV e visível	Agregados de diferentes tamanhos e formato irregular.	Quanto maior o raio iônico do dopante, menor é o cristalito. Raio iônico: Li < Cd < La.	Amostras com La apresentaram maior área superficial e os maiores volumes de poros dentre os dopados.	Redução de E _{bg} com absorção no visível para todos os dopados.	---	Atividade em UV: TiO ₂ > 1% La > 1% Cd > 2% La > 5% La > 5% Li (segue adsorção). A atividade em luz visível é inversamente proporcional à adsorção, sendo a amostra 5% Li a melhor.

Continuação Tabela 3.2.

Villabona-Leal et al. (2015)	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd 0,1-0,3% razão mássica	Sol-gel	Alaranjado de metila e cristal violeta / UV	- - -	A variação no tamanho do cristalito não apresentou dependência com o tipo de lantanídeo e com a concentração.	Área aumentou com o número atômico dos lantanídeos para a concentração de 0,1% de dopante. Para 0,3%, a área diminuiu com o aumento do número atômico devido à formação de aglomerados.	A E_{bg} dependeu da interação entre tipo de lantanídeo e da concentração, mas foi independente dos fatores isolados.	Dopantes localizados na superfície.	A conversão foi afetada pelo pH, tipo de corante e a interação entre os dois. Além disso, foi independente do tipo de lantanídeo e sua concentração. Dependeu da interações entre a superfície do catalisador e o corante.
Tobaldi et al. (2014)	La, Eu Y Ce 0-0,025% razão molar	Mistura em estado sólido seguida de calcinação	Isopropanol / visível	- - -	Rutilo é a fase predominante. Inibição de fase não é vista nas T_c utilizadas (900-1000 °C)	La/TiO ₂ apresentou as maiores áreas superficiais.	Somente Ce/TiO ₂ teve absorção de luz no visível e consequente redução do E_{bg} .	Aumento dos grupos -OH na superfície.	Atividade fotocatalítica estava relacionada com a área superficial e as amostras com La apresentaram as maiores eficiências.

Continuação Tabela 3.2.

Umar et al. (2013)	La, Mo, Mn 0,25-1,0% m/V	Sol-gel	Vermelho ácido 88, violeta genciana, remazol azul brilhante R / visível	Aglomerados de formato irregular.	O tamanho do cristalito decresceu segundo a ordem: Mo < La < Mn.	---	Diminuição da E_{bg} : Mo > La \approx Mn. Absorção no visível com o aumento da concentração de dopante.	---	Todas as amostras dopadas apresentaram atividade em luz visível. As melhores concentrações de dopante foram 0,75% (Mo) e 1% (Mn, La).
Hassan et al. (2012)	La, Ce, Nd 1,0% razão mássica	Sol-gel electro-spinning	Rodamina 6G / UV	Fibras com superfície lisa e diâmetro uniforme.	A inibição na transição de fase e redução do cristalito seguiu a ordem: Nd > Ce > La.	---	Redução na E_{bg} : Nd > Ce > La.	---	Performance catalítica: Nd > Ce > La > TiO ₂ . Dopantes aumentaram a transferência de carga interfacial e inibiram a recombinação. Efeito sinérgico de Nd: ↓ E_{bg} , ↑ fração de anatase.
Kumaresan et al. (2011)	Zr, La, Ce 0,5-3,0% razão mássica	Sol-gel	Alacloro / UVA, UVB	Dopado com Zr: NPs esféricas; com La: NPs quadradas; com Ce: NPs hexagonais.	Zr ⁴⁺ causou deslocamento nos picos de anatase por entrar na rede do TiO ₂ . Ce e La não provocaram mudanças.	Todos os dopantes aumentaram a área superficial do TiO ₂ .	Modificações no E_{bg} foram observadas para as amostras com Ce.	Dopantes na superfície do TiO ₂ .	Atividade 1 wt%: Ce > La > Zr > TiO ₂ . Ce ³⁺ pode ser reduzido para Ce ²⁺ . Diferentes estados de oxidação reduzem a recombinação.

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Tabela 3.3 – Estudos sobre a codopagem de TiO₂ com La e outros elementos como metais de transição e não-metais.

Referência	Dopantes / %	Método de dopagem	Poluente / radiação	Resultados					
				Morfologia	Estrutura cristalina	Textura	Prop. óticas	Química sup.	Conclusões
Yu et al. (2016)	N-La La: 0,1% N: 0,085% razão mássica.	Sol-gel com <i>template</i> de asas de borboleta.	Alaranjado de metila / visível e UV.	Nanoestruturas ordenadas e nanocanais.	Diminuição do cristalito com a adição de La.	Pequena diminuição da área com a codopagem em relação ao TiO ₂ puro (206 para 196 m ² .g ⁻¹).	Deslocamento da absorção para o visível na amostra codopada. N forma níveis de energia no band gap do TiO ₂ .	La ³⁺ alojou-se na superfície e formou a ligação Ti-O-La. Nitrogênio apresentou-se na forma intersticial e substitucional (Ti-O-N).	Atividade: N-La/TiO ₂ > La/TiO ₂ > N/TiO ₂ > TiO ₂ . N diminuiu a E _{bg} e La atuou diminuindo a recombinação eletrônica e aumentando a adsorção no visível. Outros trabalhos que estudaram esta codopagem: Li et al. (2015b); Yu et al. (2015a) e Yu et al. (2015b).

Continuação Tabela 3.3.

Wang et al. (2015b)	Gd-La 0,5-2,0% razão molar	Sol-gel	Alaranjado de metila / visível e solar artificial	Aglomerados esféricos.	Pequenas distorções na rede cristalina sugeriu a formação da ligação Ti-O-TR. La apresentou maior influência sobre a diminuição do cristalito.	---	Maior capacidade de absorção de luz no visível devido à formação de novos níveis de energia dentro da região do <i>band gap</i> do TiO ₂ .	Formação de vacâncias de oxigênio (Ti ³⁺).	0,4% Gd- 1,5% La/TiO ₂ apresentou a melhor atividade tanto em luz visível quanto no UV. A presença das TR diminuiu a recombinação das cargas. Outros estudos sobre esta codopagem: Chai et al. (2014) e Cai et al. (2013)
Lan et al. (2014)	La-B La: 0,2-2,0% B: 3,0%	Sol-gel	Ácido alaranjado 7 / visível	Redução do tamanho de partícula.	A dopagem com La inibiu a transição de fase e diminuiu o tamanho do cristalito. A adição de B teve efeito positivo na diminuição do cristalito.	Aumento da área superficial de 57 (TiO ₂) para 94,66 m ² .g ⁻¹ na amostra codopada.	Pequeno deslocamento da absorção para o visível. La formou estados de energia Ti ³⁺ . B formou níveis de energia dentro do <i>band gap</i> . Efeito sinérgico entre B e La na diminuiu a E _{bg} .	La promoveu a formação de vacâncias de oxigênio (Ti ³⁺).	Melhor atividade 0,5% La/TiO ₂ e 1% La-B/TiO ₂ . Outros estudos sobre esta codopagem: Zhang et al. (2014a).

Continuação Tabela 3.3.

Nešić et al. (2013)	La-V La: 2,0-4,0% V: 0,01-0,05% razão mássica	Método hidrotérmico assistido por microondas	Azul reativo 52 / solar artificial	Agregados esféricos. Redução do tamanho dos agregados com a dopagem.	Diminuição do cristalito com dopagem com La e a codopagem com V à 0,05%.	Aumento da área superficial. Formação de novas fases.	Pouca absorção de luz no visível dopando com La. O maior deslocamento é atribuído ao V à 0,05%.	La ₂ O ₃ e V ₂ O ₅ na superfície do TiO ₂ .	Melhor fotocatalisador: 0,02% V-2%La/TiO ₂ . Efeito de sinergia entre os dopantes.
Li, Zhuang e Bu (2011)	La-I La: 0,5-10,0% razão molar Ti:I = 10:3	Precipitação por imersão	Azul reativo 19 / solar artificial	Aglomerados esféricos.	La e I apresentaram efeito sinérgico na diminuição do tamanho do cristalito.	Codopado apresentou grande área superficial (155 m ² ·g ⁻¹)	A absorção de luz no visível aumentou na ordem: La < I < La/I, sendo que o codopado apresenta maior capacidade de absorção no visível.	---	2% La/I/TiO ₂ apresentou a melhor atividade. La diminui a recombinação. I atua na absorção de luz no visível. Efeito sinérgico entre La - I.
Shi, Zhang e Wang (2011)	La-Eu La: 0,5% Eu: 0,25-1,0% razão molar	Sol-gel	Azul de metileno / UV	Aglomerados esféricos.	Diminuição do cristalito com a codopagem. Inibição da transição de fase. Melhor T _c = 600°C.	Aumento da área de 30,2 para 95,7 m ² ·g ⁻¹ em relação ao TiO ₂ puro.	Aumento de absorção de luz tanto no UV quanto no visível.	Formação de ligações Ti-O-La e Ti-O-Eu que provocam um desbalanço de cargas, resultando no aumento dos grupos –OH.	Melhor catalisador 0,5% La- 1% Eu/TiO ₂ . Diminuição da recombinação eletrônica.

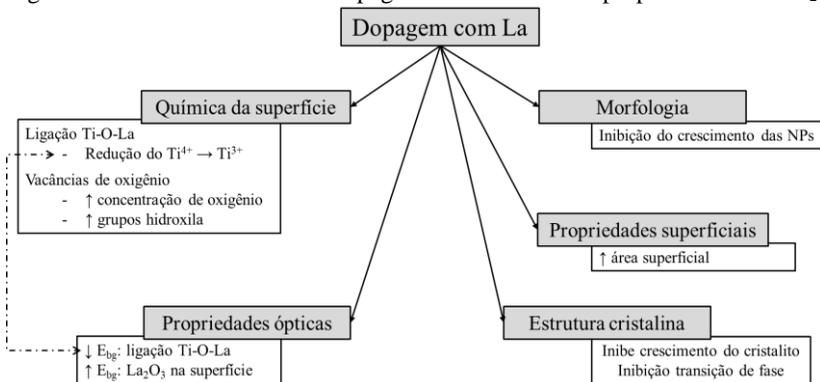
Continuação Tabela 3.3.

Shi, Zhang e Yao (2011)	Fe-La 2,0-4,0% razão molar	Sol-gel	Fenol / UV e visível	- - -	Diminuição do cristalito com a codopagem. Porém, La teve maior capacidade de diminuir o cristalito do que o Fe.	Diminuição da área superficial em 19% do codopado em relação ao puro. Amostra com La apresentou maior área do que a com Fe.	Aumento da absorção no visível e UV. Fe contribuiu mais para a absorção no visível.	A presença de La induziu a formação de vacâncias de oxigênio e reduziu a recombinação eletrônica.	Efeito sinérgico entre La e Fe. 2% La- 2% Fe/TiO ₂ apresentou melhor atividade fotocatalítica. Outros estudos nesta linha: Guan et al. (2015).
-------------------------	----------------------------------	---------	----------------------	-------------	---	---	---	---	--

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Por meio das informações apresentadas nas Tabelas 3.1 a 3.3 observa-se que o lantânio é capaz de influenciar diversas propriedades do TiO_2 que são importantes no desempenho fotocatalítico, como a textura, a estrutura cristalina, as propriedades óticas e a química de superfície, como esquematizado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Possíveis efeitos da dopagem com lantânio nas propriedades do TiO_2 .



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

De maneira geral, os efeitos da dopagem nas propriedades físico-químicas do TiO_2 estão relacionados com a localização do dopante na estrutura do semicondutor. Os dopantes podem ser introduzidos tanto na superfície como no interior da rede cristalina. A presença de La^{3+} na superfície do TiO_2 pode diminuir a energia para a formação de vacâncias na superfície e agir como receptor de cargas, promovendo a separação do par e^-h^+ fotogerado (MEKSI et al., 2016). Ademais, como discutido anteriormente, as vacâncias de oxigênio podem gerar estados de energia Ti^{3+} na base da BC, modificando as propriedades óticas do material.

Quando disperso no *bulk* do semicondutor, o dopante pode acessar a rede cristalina por duas vias: a substitucional e a intersticial. Na via substitucional um íon de dopante substitui um Ti^{4+} na rede do TiO_2 , processo que depende da estrutura cristalina, da eletronegatividade, do estado de valência e do raio iônico dos substituintes, os quais devem ser similares às propriedades de rede do TiO_2 (UMAR et al., 2013; RAZA et al., 2015). A incorporação substitucional de La^{3+} na rede do TiO_2 é muito improvável devido ao seu raio iônico, 0,115 nm, ser muito maior do que do Ti^{4+} , 0,068 nm (NEŠIĆ et al., 2013; MEKSI et al., 2015; PENG et al., 2015; LEI et al., 2016). Além disso, o estado de valência do lantânio é

uma unidade a menos que do titânio, o que impede que ocorra a substituição do Ti^{4+} pelo dopante La^{3+} (KUMARESAN et al., 2011). Por outro lado, Ti^{4+} pode substituir La^{3+} na rede cristalina do La_2O_3 presente nos interstícios dos cristais de TiO_2 ou na superfície, formando a ligação Ti-O-La, a qual pode levar a deformação da rede cristalina, além da formação de vacâncias e de defeitos de superfície pelo desbalanceamento de cargas causado pela nova ligação (LAN et al., 2014; CAI et al., 2013; ELSELLAMI; LACHHEB; HOUAS, 2015; LI; FENG, 2016). O La_2O_3 surge após o tratamento térmico pela decomposição do $La(NO_3)_3$ usado como fonte de lantânio durante o processo de dopagem.

A interação do dopante com TiO_2 por meio da ligação Ti-O-La leva à várias mudanças nas propriedades do semicondutor e que podem melhorar sua atividade fotocatalítica, como a inibição do crescimento do cristalito e das NPs. A substituição de La^{3+} por Ti^{4+} na rede do La_2O_3 previne a aglomeração das NPs, dificultando seu crescimento (ZHANG et al., 2014a). O crescimento das NPs é influenciado também pela presença de La^{3+} nos interstícios da rede e na superfície do semicondutor, que aumenta a barreira de difusão das NPs de TiO_2 . De maneira geral, a inibição do crescimento do cristalito ocasiona a estabilização da fase anatase. Além disso, Lei et al. (2016) reportaram que o íon La^{3+} , por ser mais eletropositivo, tende a ceder cargas para o Ti^{4+} , aumentando sua densidade eletrônica, o que restringe a transição de fase. A diferença entre o raio iônico do Ti^{4+} e o La^{3+} causa distorções na rede cristalina, levando a perturbações no processo de nucleação que também dificultam a transição de fase (CACCIOTTI et al., 2011).

O tamanho de partícula é uma das propriedades mais importantes na fotocatalise heterogênea, pois está diretamente relacionada com a área superficial do material. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial e mais sítios ativos estarão disponíveis para a adsorção dos poluentes (ZANGENEH et al., 2015). Além disso, a dopagem com La tem a capacidade de diminuir a distribuição do tamanho de poros e aumentar o volume de mesoporos do material (NEŠIĆ et al., 2013; GRUJIĆ-BROJČIN et al., 2014; GOLUBOVIĆ et al., 2014; MEKSI et al., 2016; LEI et al., 2016; ZHANG et al., 2016a).

A capacidade do lantânio de deslocar a absorção de luz do TiO_2 para o visível é muito controversa na literatura. Muitos estudos obtiveram a diminuição da E_g com a dopagem com La, enquanto para muitos outros a dopagem teve influências negativas ou nulas na E_g . Nesta direção, Grujić-Brojčin et al. (2014) reportaram que o aumento da concentração de La_2O_3 na superfície do TiO_2 ocasionou aumento na E_g , enquanto que a formação da ligação Ti-O-La em concentrações de dopante adequadas

favoreceu a diminuição da E_g . Isso acontece devido à E_g do La_2O_3 (aproximadamente 5,5 eV) ser muito maior do que a do TiO_2 , resultando em um composto de maior E_g . No entanto, a presença de La_2O_3 na superfície em uma concentração ideal tem papel importante na redução da recombinação eletrônica, agindo como um receptor de cargas fotogeradas. Concentrações altas têm o efeito oposto e atuam como centros de recombinação eletrônica (LI; FENG, 2016). A modificação da E_g pode acontecer também pela hibridização dos subníveis Ti 3d e O 2p do TiO_2 com subníveis do dopante, subnível 4f no caso dos lantanídeos, resultando na formação de níveis de energia dentro da região do *band gap*. Contudo, Mulwa et al. (2016) observou que essa hibridização não acontece para a interação TiO_2 -La, uma vez que, como relatado por Hwang et al. (2003), o subnível 4f do La encontra-se 3,6 eV acima da banda de condução do TiO_2 , tornando a formação de níveis de energia que modifiquem o *band gap* do TiO_2 muito improvável a partir deste meio.

Perante o que foi discutido acima e apresentado nas Tabelas 3.1 a 3.3, observa-se que os efeitos da dopagem com lantânio são suscetíveis à quantidade de dopante e ao procedimento de síntese/dopagem utilizados. Nota-se na Tabela 3.2 que o lantânio está entre os dopantes que possui grande capacidade de aumentar a área superficial do TiO_2 pela sua forte influência na inibição do crescimento do cristalito e das NPs. Sua capacidade de aprisionar cargas, diminuindo a recombinação eletrônica, somada à sua capacidade de aumentar a adsorção fazem com que este elemento seja muito importante para a combinação com outros dopantes na síntese de fotocatalisadores a base de TiO_2 com altas eficiências fotocatalíticas, como sugere a Tabela 3.3.

3.2 TiO_2 DOPADO/RECOBERTO COM PRATA

A Tabela 3.4 apresenta alguns estudos recentes sobre a dopagem/recobrimento de TiO_2 com prata aplicados na degradação de compostos orgânicos em meio líquido. A Tabela 3.5 apresenta estudos que compararam os efeitos da prata com outros metais e a Tabela 3.6 traz alguns estudos que avaliaram os efeitos da interação simultânea da prata com outros metais.

Tabela 3.4 – Estudos envolvendo a dopagem/recobrimento de TiO₂ com prata.

Referência	Ag %	Método de dopagem	Poluente / radiação	Resultados					
				Espécies Ag / tamanho NPs	Morfologia	Estrutura cristalina	Textura	Prop. óticas	Conclusões
Chen (2016)	---	Fotodeposição	Rodamina B / visível	Ag ₂ O 15-25 nm	NPs esféricas. 150-250 nm. Ag não modificou a morfologia.	Somente anatase com defeitos Ti ³⁺ . Sem mudanças decorrentes do recobrimento com Ag.	---	---	Ag ₂ O atuou na separação das cargas fotogeradas. Degradou 30% a mais do que o TiO ₂ puro em luz visível.
Chaker et al. (2016)	0,5-3,0% razão mássica	Redução química	Alaranjado de metila / solar artificial	Ag ⁰ < 2 nm	Ag não modificou a estrutura mesoporosa do material.	Sem mudanças com a deposição de Ag.	Aumento da área superficial com a deposição de Ag.	Banda de absorção larga 500-700 nm devido à RPSL. Intensidade variou com a massa de Ag. E _{bg} = 3,0-2,6 eV	0,5% Ag/TiO ₂ apresentou a melhor atividade fotocatalítica. Menor recombinação eletrônica e maior absorção no visível.

Continuação Tabela 3.4.

Demirci et al. (2016)	0,1-0,9% razão molar	Sol-gel <i>spin coating</i>	Azul de metileno / UV	Ag ⁰	Filmes de Ag/TiO ₂ .	Sem alterações na rede cristalina e tamanho de cristalito do TiO ₂ .	---	Menor absorção no UV e maior absorção no visível, sendo proporcional à massa de Ag.	0,7% Ag/TiO ₂ melhor atividade. A Ag aumentou a concentração de grupos -OH e oxigênio dissociado na superfície e diminuiu a recombinação eletrônica.
He et al. (2016a)	0,1-0,35% razão mássica	Precipitação química	Alaranjado de metila / UV	Ag ₂ O	Nanocintos. NPs de Ag ₂ O cresceram de acordo com a concentração inicial de AgNO ₃ .	Fase Ag ₂ O cúbica. Sem alterações na estrutura cristalina dos nanocintos de TiO ₂ .	---	---	0,17% Ag/TiO ₂ melhor atividade fotocatalítica. A formação de NPs de Ag ⁰ após alguns ciclos de reação aumentou a atividade.
Jia et al. (2016)	1-3 g·l ⁻¹ de AgNO ₃	Fotodeposição	Decomposição fotoeletrocatalítica do Perclorato / UV	Ag ⁰ 9-130 nm de acordo com solução inicial.	Nanotubos 139-149 nm.	Ag não afeta a estrutura cristalina e tamanho de cristalito.	---	Absorção no visível entre 400-500 nm atribuída à RPSL.	2 g·l ⁻¹ Ag/TiO ₂ melhor atividade. Diminuição da recombinação eletrônica. Fotocatalisador com excelente estabilidade.

Continuação Tabela 3.4.

Ng et al. (2016)	0,25-5,0% razão mássica	Redução química	Resíduo da extração do óleo de palma / visível	Ag ⁰	---	Ag não afeta a estrutura cristalina e tamanho de cristalito.	Aumento da área nas amostras com Ag e diminuição do diâmetro de poro.	Aumento gradual da absorção no visível com a concentração de Ag. E _{bg} = 3,1-2,69 eV	0,5% Ag/TiO ₂ melhor atividade. Neste caso, Ag ⁰ gerou cargas pelo efeito RPSL, as quais foram transferidas para a BC do TiO ₂ . Lixiviação da Ag durante a reação causou diminuição na atividade.
Wei et al. (2016)	---	Precipitação química	Alaranjado de metila / UV, visível e infravermelho (IV)	A ₂ O	Nanocintos.	Sem alterações na estrutura devido à presença de Ag ₂ O.	Área diminuiu de 34,69 para 7,70 m ² .g ⁻¹ com a deposição de Ag ₂ O.	Banda de absorção larga e intensa em 200-1800 nm.	Melhora da atividade no UV, visível e IV. Redução de Ag ⁺ para Ag ⁰ durante a reação reduziu a atividade após vários ciclos. Ag ₂ O reduziu a recombinação e gerou cargas no visível e IV.

Continuação Tabela 3.4.

Eskandarloo et al. (2015)	0,4-1,2% razão mássica.	Fotodeposição seguida de calcinação.	Ácido tereftálico / UV-LED	Ag ⁰	Filmes em microrreator.	Ag inibiu a transição de fase e o crescimento do cristalito.	---	Leve aumento da absorção no visível para 0,8% Ag/TiO ₂ . E _{bg} diminui de 3,15 eV para 3,08 eV.	0,8% Ag/TiO ₂ melhor atividade. Redução da recombinação eletrônica. Aumento da massa de Ag causou diminuição da atividade.
Lei et al. (2014)	0,24% razão mássica.	Sol-gel	Cr(VI) / visível	Ag ⁰ e Ag ⁺	Aglomerados esféricos.	Ag inibiu o crescimento do cristalito e a transição de fase. T _c 400-700 °C.	Ag aumentou a área superficial, mas diminuiu o volume de poros.	Aumento intenso da absorção no visível. Absorção diminuiu com o aumento da T _c .	Fotocatalisador calcinado à 400 °C apresentou a melhor atividade devido à menor E _{bg} , maior área, menor recombinação eletrônica e maior concentração de dos grupos -OH.

Continuação Tabela 3.4.

Mogal et al. (2014)	0,75-3,5% razão atômica.	Sol-gel	Ácido ftálico / UV	Ag ₂ O, Ag ₀ e Ag ⁰	0,75% de Ag diminuiu o tamanho dos aglomerados. Considerou-se que os óxidos de Ag promoveram esse efeito.	Ag acima de 3% promoveu a transição de fase. 0,75% de Ag apresentou o menor tamanho de cristalito.	A presença de Ag aumentou a área superficial. 0,75% Ag teve o maior aumento.	0,75% deslocou a borda de absorção para o visível diminuindo a E _{bg} . Acima desta massa a capacidade de absorção diminuiu.	0,75% Ag/TiO ₂ melhor atividade fotocatalítica. Apresentou maior quantidade de óxido de Ag, o que diminuiu os aglomerados, aumentou a área e melhorou a resposta no visível.
Wang et al. (2013)	0,00025 - 0,00125 M	Hidrotérmico	Rodamina B Alaranjado de metila / visível	Ag ⁰ 12,7-23,1 nm	Esferas ocas.	Promoveu a diminuição do cristalito.	---	Formação de Ti ³⁺ .	0,00075M de Ag foi a concentração que promoveu a maior atividade. Ag ⁰ gerou cargas pelo efeito da RPSL.

Continuação Tabela 3.4.

Liu et al. (2012)	7,4% razão atômica	1- Impregnação úmida seguida de calcinação 2- Fotodeposição	Alaranjado de metila / UV e visível	1- Ag ⁺ e Ag ⁰ 2- Ag ⁰ 5-10 nm	NPs aglomeradas esféricas.	Ag não causou modificações na estrutura cristalina do TiO ₂ em ambos os métodos.	---	Amostra 2 apresentou maior absorção no visível devido à maior concentração de Ag ⁰ .	Somente amostra 1 apresentou atividade no visível. Amostra 2 teve maior atividade no UV. Ag ⁺ diminuiu a E _{bg} e as NPs de Ag diminuíram a recombinação.
Krejčíková et al. (2012)	0 - 5,2% razão mássica	Sol-gel	4- clorofenol / UV	Ag ⁰	Aglomerados esféricos.	Ag não modificou a estrutura cristalina do material. Tamanho do cristalito diminuiu.	Aumento da área e do volume de poros. Melhor concentração 2,4% Ag.	Absorção intensa entre 500-900 nm acima de 2% Ag. Abaixo de 2%, as NPs de Ag não são grandes o suficiente para promover a RPSL.	2,4% Ag/TiO ₂ maior atividade. menor recombinação eletrônica e maior área superficial.

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Tabela 3.5 – Alguns estudos que compararam os efeitos da incorporação da prata com outros dopantes metálicos.

Referência	Dopantes / %	Método de dopagem	Poluente / radiação	Resultados				
				Morfologia	Estrutura cristalina	Textura	Prop. óticas	Conclusões
Oros-Ruiz, Zanella e Prado (2013)	Ag, Au, Cu, Ni 0,5% razão mássica.	Deposição por precipitação. Calcinação à 500 °C.	Trimetoprim / UV	---	Sem influências na estrutura cristalina.	A área superficial foi pouco modificada após a dopagem.	Au apresentou pico de absorção em 550 nm atribuído à RPSL. Os dopantes deslocaram a E_{bg} de 3,1 eV (TiO_2) para 2,9-2,8 eV.	Mineralização: Au/ TiO_2 > Ag/ TiO_2 > Cu/ TiO_2 > Ni/ TiO_2 > TiO_2 . Os autores relacionaram a atividade com a eletronegatividade e a afinidade por elétrons de cada dopante. Au e Ag mantiveram seu estado metálico após as reações, enquanto que Ni e Cu foram oxidados, perdendo a capacidade de atrair elétrons.
Wang et al. (2015c)	Ag, Pt	Fotodeposição	Redução do CO_2 / UV	Nanobastões	Sem modificações na estrutura cristalina.	---	Dopantes aumentam a absorção entre 300-700 nm, sendo que Ag promoveu o maior aumento da absorção. Ag tem maior efeito na diminuição da recombinação eletrônica.	Amostra com Ag apresentou maior atividade seguida da amostra com Pt. Estes dopantes têm alta capacidade de separação do par e^-h^+ .

Continuação Tabela 3.5.

Plížingrová et al. (2016)	Nd, Ag, Au 1,0% razão atômica.	Liofilização em altas temperaturas de colóides aquosos de ácido peroxo titânico.	4- clorofenol / UV e visível	Nanolenções de TiO ₂ 2D	Ag apresentou a menor influência sob o tamanho do cristalito e favoreceu a transição de fase à 950 °C. Nd causou distorções na rede cristalina.	Amostras dopadas com Au e Ag apresentam as maiores áreas superficiais e os maiores volumes de poro.	---	Não houve melhora na atividade no UV e a mesma foi desprezível no visível. Os efeitos dos dopantes dependem do método de síntese, concentração e distribuição do dopante e dos níveis de energia promovidos no <i>band gap</i> do TiO ₂ .
---------------------------------	--	--	---------------------------------------	---------------------------------------	---	--	-----	---

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Tabela 3.6 – Estudos que envolveram a modificação do TiO₂ com prata juntamente com outros metais e não-metais.

Referência	Dopantes / %	Método de dopagem	Poluente / radiação	Resultados					
				Espécies Ag / tamanho NPs	Morfologia	Estrutura cristalina	Textura	Prop. óticas	Conclusões
Zhang et al. (2016b)	Ag-In Ag: 0,4% In: 0,15% razão molar	Fotodeposição	Azul de metileno / visível	Ag ⁰	NPs esféricas aglomeradas. A codopagem reduziu o tamanho dos aglomerados.	In apresentou forte influência na diminuição do tamanho do cristalito e na inibição da transição de fase.	Aumento da área superficial com a dopagem com In em relação ao Ag/TiO ₂ .	A E _{bg} seguiu a ordem: Ag-In/TiO ₂ < In/TiO ₂ < Ag/TiO ₂ . Ag apresentou maior capacidade em reduzir a recombinação eletrônica.	Atividade no visível: Ag-In/TiO ₂ > In/TiO ₂ > Ag/TiO ₂ . Efeito sinérgico da ressonância plasmônica da Ag e dos níveis de energia formados no TiO ₂ pelo In.
Naraginti et al. (2015)	Ag-Sr 0,2-1,0% razão molar	Sol-gel	Verde-6 direto e azul-160 reativo / UV e visível	---	Aglomerados esféricos com diminuição do tamanho na amostra codopada.	Sem mudanças na estrutura cristalina.	Elevada área superficial, 1296 m ² .g ⁻¹ .	3,15 eV TiO ₂ ; 2,7 eV Ag/TiO ₂ e 2,6 eV Ag-Sr/TiO ₂ .	1% Ag-Sr/TiO ₂ melhor atividade em UV e visível. Menor recombinação eletrônica e menor E _{bg} .

Continuação Tabela 3.6.

Wang et al. (2016)	Ag-Au	<p>1 - Fotodeposição sequencial.</p> <p>2 - Fotodeposição de Ag seguida de precipitação de Au.</p>	Alaranjado de metila / luz solar	<p>1- Liga Au-Ag de 20-400 nm.</p> <p>2 - NPs com núcleo de Ag recobertas com Au de 30 nm.</p>	<p>Nanotubos (NT) de TiO₂ de 240 nm. Por meio do método 1 observou-se o crescimento das NPs de Au e Ag, obstruindo a entrada dos NT.</p>	<p>Sem mudanças na estrutura cristalina. Picos de Ag e Au metálicos foram identificados.</p>	---	<p>1 - Bandas de absorção entre 400-650 nm com contribuição conjunta de Ag e Au.</p> <p>2 - Banda de absorção em 570 nm contribuição principal do Au que recobre a superfície das NPs de Ag.</p>	<p>Fotocatalisadores obtidos pelo método 2 apresentaram maior atividade devido ao menor tamanho das NPs depositadas, menor número de interfaces, o que facilita a separação das cargas, e maior absorção no visível.</p> <p>Outros estudos similares: Wongwisate et al. (2011); Zielińska-Jurek et al., (2011); Kowalska et al., (2014); Kowalska et al. (2015).</p>
-----------------------	-------	--	----------------------------------	--	---	--	-----	--	--

Continuação Tabela 3.6.

Zhang et al. (2015)	Ag-Cu	Sol-gel	Azul de metileno / visível	AgO, Ag ₂ O e Ag ⁰	Filmes de Cu/TiO ₂ em substrato de Ag.	Cu aumentou o tamanho de cristalito. Durante calcinação átomos de Ag difundiram para o filme de Cu/TiO ₂ .	Aumento da área superficial.	Efeito sinérgico entre Cu e Ag na melhoria da absorção no visível e menor recombinação eletrônica.	A presença de Ag melhorou significativamente a atividade devido ao efeito sinérgico entre Cu e Ag. Outros estudos semelhantes: Hernández-Gordillo e González (2015).
Tobaldi et al. (2013)	Ag-W 0,5% razão molar	Sol-gel	Azul de metileno / UVA e visível	---	---	Ag e W inibiram a transição de fase.	Maior contribuição do W no aumento da área superficial.	Maior contribuição da Ag no deslocamento da absorção para o visível.	Tanto os catalisadores dopados quanto o codopado apresentaram menor atividade do que o puro em luz UVA e visível. Os dopantes atuaram como centros de recombinação eletrônica.

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

As espécies de prata (Ag^0 , Ag_2O , AgO) geralmente localizam-se na superfície do TiO_2 devido à grande diferença entre o raio iônico da prata (0,129 nm) e do titânio (0,068 nm), ao invés de estarem ancorados na rede cristalina (CHEN 2016; CHAKER et al., 2016; DEMIRCI et al., 2016; HE et al., 2016a; WANG et al., 2015c). No entanto, alterações relacionadas à distorção da rede, transição de fase anatase para rutilo e tamanho do cristalito são citadas na literatura (WU et al., 2009; TOBALDI et al., 2013; WANG et al., 2013; LEI et al., 2014; MOGAL et al., 2014; ESKANDARLOO et al., 2015; PLIŽINGROVÁ et al., 2016). Analisando as Tabelas 3.4 a 3.6 observa-se que estes efeitos são mais suscetíveis em amostras que passaram pelo processo de calcinação, como as sintetizadas pelo método sol-gel e hidrotérmico. Nesta direção, Wu et al. (2009) relataram que a prata pode causar distorções na rede tanto da anatase como do rutilo, mas os efeitos são mais pronunciados para a fase anatase, pois a prata situa-se, preferencialmente, nas regiões mais porosas do TiO_2 . Uma vez que a anatase possui uma estrutura mais porosa do que o rutilo por se formar em temperaturas mais baixas, a prata se agrega aos seus arredores e a interação entre as duas estruturas pode gerar distorções na rede cristalina da anatase. Além disso, Tobaldi et al., (2013) mostraram que a distorção da rede desaparece com o aumento da temperatura de calcinação, pois a estrutura torna-se menos porosa pelo aumento da fração da fase rutilo e a prata tende a se deslocar para a superfície. Por outro lado, a utilização de métodos, como fotodeposição, redução química e precipitação química, geralmente não modificam a estrutura cristalina do TiO_2 , uma vez que as espécies de Ag são depositadas diretamente na superfície do TiO_2 e as amostras não necessitam de tratamento térmico.

Os principais efeitos da prata nas propriedades do TiO_2 estão relacionados com a diminuição da recombinação eletrônica, devido à alta afinidade da prata por elétrons e a formação da barreira de Schottky na interface metal-semicondutor, e o aumento da absorção de luz na região do visível como um efeito da RPSL, como apresentado nas Tabelas 3.4 a 3.6. Estes efeitos estão diretamente relacionados com a concentração de prata utilizada no processo de incorporação. Concentrações muito altas podem reduzir a absorção de luz pelo TiO_2 e obstruir os sítios ativos para a adsorção. Além disso, os átomos de Ag tendem a formar agregados devido à alta energia livre de superfície. Quanto maior o tamanho e a densidade das NPs de Ag na superfície do TiO_2 , maior a probabilidade destas capturarem as lacunas devido à alta concentração de cargas negativas em sua superfície, favorecendo a recombinação eletrônica (MOGAL et al., 2014; JABBARI et al., 2016). A concentração de prata irá influenciar também na resposta da absorção de luz da junção metal-

semicondutor, uma vez que a RPSL depende do tamanho e do formato das NPs de Ag, como discutido no item 2.2.3. Desta forma, a concentração ótima de prata, associada com uma distribuição apropriada de tamanho e formato das NPs, influenciam diretamente nas propriedades óticas do composto formado. A concentração ótima, tamanho, formato e distribuição das NPs dependem do método utilizado para a dopagem/recobrimento de prata, o que justifica os diferentes resultados apresentados nas Tabelas 3.4 a 3.6.

A prata desempenha diferentes funções na atividade fotocatalítica do TiO₂ em radiação UV e visível. Sob radiação UV, a prata atua, principalmente, como receptor de elétrons, diminuindo a recombinação eletrônica. Sob luz visível, a prata pode promover o aumento da atividade do TiO₂ por meio dos efeitos da RPSL. Dependendo das condições de dopagem, diferentes espécies de prata (Ag⁰, Ag₂O, AgO) podem ser formadas e seus papéis na atividade fotocatalítica do TiO₂ ainda são controversos na literatura. Liu et al. (2012) observaram que a espécie Ag⁺ é capaz de formar níveis de energia no *band gap* do TiO₂ diminuindo a E_{bg} , enquanto que NPs de Ag⁰ aumentam a separação das cargas fotogeradas. Segundo este autor, somente a presença de Ag⁰ na superfície do TiO₂ não promoveu a atividade deste material em luz visível, apesar da forte absorção de luz visível devido à RPSL. Isso pode ser explicado por meio do mecanismo de atuação da RPSL. Uma vez que a RPSL aumenta a intensidade do campo elétrico em um local bem definido, a transferência de energia da Ag para o TiO₂ ocorre através do acoplamento da RPSL com o *band gap* do TiO₂. Isto significa que a formação de cargas no TiO₂ ocorrerá somente se o campo eletromagnético induzido pela RPSL for forte o suficiente para superar a E_{bg} do TiO₂ (ZHANG et al., 2013). Se o pico de ressonância das NPs de Ag for muito distante do limite de absorção do TiO₂, esta energia não será suficiente para induzir a formação de cargas no semicondutor e os efeitos da transferência de energia por campo eletromagnético próximo (TECEP) e mecanismos de dispersão não serão atuantes. Neste caso, a única possibilidade de aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂ seria a injeção direta de carga formadas nas NPs de Ag para a BC do semicondutor.

Além disso, uma dispersão apropriada das NPs de Ag na superfície do semicondutor, de modo que o crescimento indesejado por aglomeração dessas NPs seja evitado, pode levar à redução da E_{bg} induzida pelos efeitos plasmônicos. De fato, diversos autores relatam a atividade em luz visível do TiO₂ na presença de NPs de Ag metálica possivelmente devido à redução na E_{bg} (CHAKER et al., 2016; NG et al., 2016; WANG et al., 2013; ALFARO et al., 2011; MOHAMED; KHAIROU, 2010).

3.3 TiO₂ MODIFICADO COM LANTÂNIO E PRATA

Baseando-se nas propriedades do lantânio e da prata e nos efeitos promovidos nas propriedades físico-químicas do TiO₂ é razoável admitir que a modificação do TiO₂ com estes dois elementos resulte em materiais com propriedades fotocatalíticas superiores e possivelmente ativos em luz visível. No entanto, são poucos os estudos que exploram a incorporação simultânea de prata e terras raras. Nesta direção, Dolgov et al. (2010) e Kumar et al. (2013) estudaram as propriedades fluorescentes dos compósitos Ag-Sm/TiO₂ e Ag-Eu/TiO₂-SiO₂, respectivamente, e constataram que a fluorescência dos íons Sm³⁺ e Eu³⁺ aumentou devido à transferência de energia do metal nobre para os elementos de terras raras. Liu et al. (2009) e Fan et al. (2015) sintetizaram compósitos de TiO₂ codopados com Ag e Ce. Um efeito sinérgico entre a transferência de cargas do orbital 4f do cério e a RPSL da Ag foi sugerido como responsável pelo aumento da atividade fotocatalítica.

Em relação à codopagem de TiO₂ com Ag e La somente o trabalho de Zhao et al. (2011) foi encontrado na literatura. Os autores sintetizaram filmes de Ag-La/TiO₂ pelo método sol-gel, cuja atividade fotocatalítica foi investigada por meio da degradação do vermelho naftol. Os filmes codopados apresentaram deslocamento de absorção para 450 nm, enquanto que no puro o limite de absorção era de 350 nm, maior área superficial e menor tamanho de cristalito. Além disso, relataram que a presença dos dopantes na superfície facilitou a separação das cargas fotogeradas. O aumento da atividade fotocatalítica foi atribuído à redução da recombinação eletrônica pela alta afinidade da prata por elétrons e o aumento das vacâncias de oxigênio induzidas pelo lantânio. Este resultado evidencia que o desenvolvimento de materiais a base de TiO₂ modificados com metais nobres e terras raras é um campo promissor na busca de fotocatalisadores mais eficientes. Perante a escassez de pesquisas envolvendo este tema, este trabalho de tese busca aprofundar e esclarecer os efeitos da interação simultânea entre a prata e o lantânio nas propriedades do TiO₂.

3.4 A PROBLEMÁTICA DOS FÁRMACOS

A presença de fármacos nos recursos hídricos tem sido reconhecida nos últimos anos como um grave problema ambiental. Compostos como analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, esteroides, antidepressivos,

hormônios, anti-hipertensivos, entre tantos outros, já foram detectados em mananciais utilizados para o abastecimento público, contaminados pelo esgoto doméstico e efluentes industriais e hospitalares. Os fármacos administrados, tanto em seres humanos quanto em animais, não são totalmente metabolizados pelo organismo e boa parte é excretada como metabolitos ativos e moléculas inalteradas (KRISHNA et al., 2014). Estes poluentes são geralmente encontrados no meio ambiente em concentrações na faixa de $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ e $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (AHMED et al., 2017) e não há nenhuma legislação que regulamente a quantidade máxima permitida destes compostos no meio ambiente (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

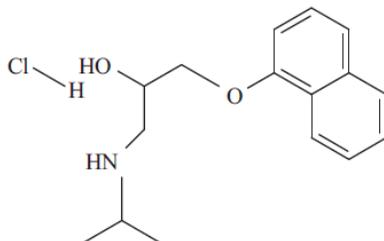
Apesar das baixas concentrações, a presença desses compostos pode estar relacionada com processos fisiológicos anormais na reprodução animal, com o aumento da incidência de câncer, com o desenvolvimento de bactérias resistentes aos antibióticos e com o potencial aumento da toxicidade da mistura destes compostos (CHATZITAKIS et al., 2008). Vale ressaltar que essas substâncias não ameaçam somente a saúde do ser humano, mas de todo e qualquer ser vivo, podendo levar a sérios desequilíbrios do ecossistema, pois apresentam baixa biodegradabilidade e permanecem por muito tempo no meio ambiente. Somado a isso, os processos aplicados para o tratamento de água e de águas residuais, como adsorção, filtração, osmose reversa, são ineficientes nas remoções desses compostos recalcitrantes (MIRZAEI et al., 2016).

Nesta direção, a aplicação da fotocatalise como uma etapa no tratamento de águas residuais pode atenuar a presença de micropoluentes farmacêuticos antes do efluente ser descartado nos corpos hídricos (MAENG et al., 2015), sendo um dos POAs mais eficazes para a remoção de compostos orgânicos residuais do meio aquático (PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012; OROS-RUIZ; ZANELLA; PRADO, 2013; GOLUBOVIĆ et al., 2014; MIRZAEI et al., 2016).

Os β -bloqueadores são um grupo de fármacos comumente encontrados nos recursos hídricos (KRISHNA et al., 2014). Estes fármacos são muito solúveis em água e estáveis nos sistemas aquáticos, sendo, devido à essas características, pouco biodegradáveis e nocivos ao meio ambiente (ARMAKOVIĆ et al., 2017). Estes compostos são utilizados para tratar uma variedade de doenças cardiovasculares, como hipertensão, doença arterial coronariana e arritmias cardíacas, bloqueando a ação da adrenalina e da noradrenalina nos receptores β -adrenérgicos do corpo, principalmente no coração (MAURER et al., 2007). Os β -bloqueadores mais comumente utilizados são o atenolol, o propranolol e o metoprolol (KRISHNA et al., 2014). Propranolol foi o

primeiro β -bloqueador a ser testado clinicamente, sendo empregado também para o tratamento de ansiedade e síndrome do pânico quando a arritmia é o principal sintoma destes distúrbios (DE LA CRUZ et al., 2013). O propranolol é utilizado na forma de cloridrato, apresentando neste caso o HCl como contra íon. A estrutura molecular deste composto é apresentada na Figura 3.2.

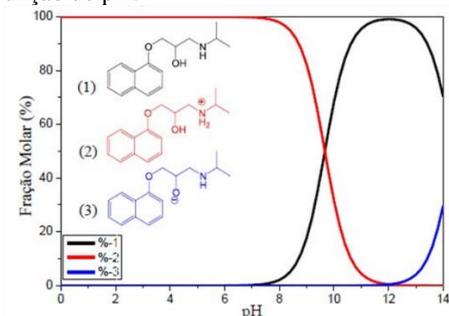
Figura 3.2 – Estrutura molecular do cloridrato de propranolol.



Fonte: De la Cruz et al. (2011).

O propranolol é uma base fraca com constante de acidez (pK_a) de 9,6 e peso molecular de $259,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (IOANNOU et al., 2011). Trata-se de uma molécula de hidrofiliicidade moderada, estando protonada em pH menores que 8, como mostra o diagrama da Figura 3.3. O propranolol é o composto mais lipofílico da família dos β -bloqueadores e com grande potencial de bioacumulação, seguido por metoprolol e atenolol, sendo, desta forma, o mais potencialmente tóxico para a biota (ESCHER et al., 2006; MAURER et al., 2007; CHRISTENSEN et al., 2009). Devido à essas características, o propranolol foi escolhido para avaliar o potencial de aplicação dos fotocatalisadores dopados com lantânio e recobertos com prata.

Figura 3.3 – Diagrama de distribuição das espécies protonadas e neutras de propranolol em função do pH.



Fonte: Wilde (2011).

3.4.1 Fotólise e degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol

A maioria dos fármacos são fotoativos devido à presença de anéis aromáticos, heteroátomos e outros grupos funcionais que permitem a absorção de radiação ou reagem com espécies fotossensibilizantes que induzem sua fotodegradação (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). O propranolol apresenta absorção em comprimentos de onda abaixo de 330 nm, com picos centrados em 214 e 290 nm, e pode ser degradado sob irradiação UV-C e UV-B, como demonstrado por Dantas et al. (2010). Após 24 h, 60% do propranolol de uma solução de 100 mg·l⁻¹ foi degradado sob irradiação UV-C (254 nm, 90 W). Os autores relataram que a toxicidade diminuiu em até 50% após a fotólise e que a degradação possivelmente ocorreu a partir do grupo amina do fármaco. Além disso, a fotólise sob luz solar foi comparável à obtida em laboratório sob irradiação UV-C, demonstrando que o propranolol pode sofrer fotólise nas águas superficiais pela interação com a luz solar.

Apesar disso, a fotocatalise heterogênea é muito mais eficaz na degradação deste fármaco, principalmente na sua mineralização, devido à formação de uma maior quantidade de espécies reativas oxidativas (ERO). De la Cruz et al. (2013) estudaram a degradação do propranolol por meio da fotólise e da fotocatalise com TiO₂-P25 em luz solar natural. Um reator de operação contínua com concentradores parabólicos de radiação foi utilizado para os testes. A concentração inicial de propranolol foi de 50 mg·l⁻¹ e a concentração de catalisador variou entre 0,1 a 0,4 g·l⁻¹. A fotólise do fármaco atingiu cerca de 77,3% após 240 min, sendo que apenas 6,6% do composto foi efetivamente mineralizado neste processo.

Durante a fotocatalise a degradação do composto chegou a 80,5% com $0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de catalisador e 30,4% foi mineralizado após 240 min. Os resultados demonstraram ainda que mesmo após 270 min de reação fotocatalítica, a solução final não foi considerada biodegradável. Contudo, a toxicidade diminuiu de 36% para 11% após 360 min de reação, indicando que a fotocatalise é um procedimento adequado para a remoção de propranolol em meio aquoso.

A baixa percentagem de mineralização comparada à degradação do propranolol está relacionada com a formação de intermediários mais recalcitrantes do que o composto original. Isso foi demonstrado por Romero et al. (2011) por meio da degradação de $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de propranolol com $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) empregando uma lâmpada de xenônio de 1000 W. Os intermediários formados durante os primeiros 60 min de reação fotocatalítica apresentaram maior toxicidade do que o propranolol, sendo que a biodegradabilidade dos compostos aumentou somente após 250 min. Além disso, foram necessários 360 min para que 55% dos compostos fossem efetivamente mineralizados. Portanto, o tempo de tratamento é um fator importante para melhorar a biodegradabilidade e toxicidade dos subprodutos da degradação do propranolol. Os autores propuseram, baseado nos intermediários da reação, que a oxidação do propranolol ocorreu principalmente pela clivagem do anel naftaleno através da hidroxilação contínua do anel aromático pelo ataque dos radicais $\bullet\text{OH}$. Como o pK_a deste fármaco é alto (9,6), a reatividade do grupo amina é muito fraca e sua oxidação ocorreu somente quando o anel naftaleno oxidado tornou-se menos reativo.

Um dos desafios a ser superado para a aplicação da fotocatalise no tratamento de águas residuais é que a matéria orgânica naturalmente dissolvida (MOD) nestes efluentes, e nas águas superficiais em geral, influencia fortemente o desempenho fotocatalítico do TiO_2 . A MOD (como substâncias húmicas e ácidos fúlvicos) pode agir como sequestrante de radicais $\bullet\text{OH}$, dispersante da radiação e reagir com intermediária da reação, formando outros subprodutos ou impedindo a degradação dos mesmos (HE et al., 2016b). Como a MOD é onipresente na água, a otimização do processo fotocatalítico deve ser realizada levando em consideração essas condições (UYGUNER-DEMIREL; BIRBEN; BEKBOLET, 2017). Neste contexto, Choi et al. (2014) avaliaram a aplicabilidade da fotocatalise com $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) para o tratamento de cafeína, cimetidina, propranolol e sulfametoxazol ($1 \mu\text{M}$) utilizando duas matrizes aquosas: água destilada e efluente de águas residuais secundárias. A atividade fotocatalítica foi muito menor com o efluente real devido à presença de MOD, que atuou como sequestrante de

radicais $\bullet\text{OH}$ e adsorveu-se na superfície do TiO_2 mais facilmente do que o fármaco. Os autores ainda utilizaram fotocatalisadores de TiO_2 modificados com platina (Pt/TiO_2) e sílica ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). Os materiais modificados aumentaram a degradação dos fármacos, pois aumentaram a seletividade do fotocatalisador, porém a matéria orgânica dissolvida ainda influenciou negativamente na atividade. Outro resultado interessante foi que a fotólise sofreu menor interferência da MOD, sugerindo que a atenuação natural do fármaco no meio ambiente é menos suscetível à interferência por estes compostos.

A degradação fotocatalítica do propranolol utilizando TiO_2 modificado por dopagem é escassa na literatura. Dois trabalhos foram encontrados empregando TiO_2 dopado com terras raras na degradação deste fármaco e nenhum foi encontrado aplicando Ag/TiO_2 . Santiago-Morales et al. (2013) sintetizaram Ce/TiO_2 pelo método sol-gel e aplicaram na degradação do propranolol. A concentração inicial do fármaco foi de $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ e o pH foi mantido em 7,5 durante todo o processo. Os testes foram realizados em sistema contínuo com vazão de $0,65 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,14 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de catalisador, utilizando uma lâmpada de xenônio de 1000 W. O sólido dopado com 0,5% (em massa) de cério apresentou o melhor desempenho fotocatalítico. O propranolol foi totalmente degradado em aproximadamente 90 min de reação, porém a mineralização atingiu somente 17% após 6 h sob irradiação. Apesar do produto mais abundante da reação ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_2$) ter sido resultado da clivagem da ligação éter, os autores consideraram que a hidroxilação dos núcleos aromáticos é a primeira via de degradação, como proposto por Romero et al. (2011). Além disso, 60% do fármaco foi degradado pelas lacunas (h^+) fotogeradas e o restante foi mediado pelos radicais $\bullet\text{OH}$.

A importância das espécies h^+ na degradação do propranolol também foi observada por Armaković et al. (2017), que empregaram La/TiO_2 (dopado com 1% em base molar) para a degradação de propranolol (pH inicial 9 e final 7). Por meio da medida da energia de ionização local média, os autores observaram que os anéis aromáticos, onde os elétrons são removidos mais facilmente, são os locais propensos a interagir com as lacunas. Esta interação causa a transformação direta da molécula orgânica em produtos intermediários. A influência das lacunas também foi observada por Yang et al. (2010), que empregaram $\text{TiO}_2\text{-P25}$ para degradação do fármaco. Nota-se que a reação com as lacunas é uma característica intrínseca do fármaco, uma vez que esta resposta foi obtida para diferentes fotocatalisadores.

Nesta direção, a interação entre o fármaco e o semicondutor se torna muito importante para o aumento da eficiência fotocatalítica. Ye et

al. (2013) estudaram a adsorção de propranolol na superfície do TiO_2 -P25 em pH 5, 7 e 9. A quantidade adsorvida aumentou com o aumento do pH, indicando que as interações eletrostáticas desempenham um papel importante no processo de adsorção. Contudo, devido ao seu tamanho molecular (cerca de 1,4 nm), as moléculas de propranolol adsorvidas podem causar exclusão ou obstrução estérica, impedindo a aproximação de outras moléculas da superfície. Os autores observaram ainda que a adsorção do fármaco ocorre a partir da interação simultânea de seus grupos amina e hidroxila com a superfície do TiO_2 , formando pontes de hidrogênio. No entanto, a interação entre o grupo hidroxila e a superfície é o mecanismo de adsorção dominante em pH entre 5 e 7 (YE et al., 2013).

A interferência do pH na degradação fotocatalítica do propranolol foi avaliada por alguns trabalhos. Ioannou et al. (2011) estudaram a degradação do fármaco ($10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) em suspensão de TiO_2 -P25 ($0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) em pH 3, 8 e 10. Uma lâmpada de xenônio 1000 W foi empregada para simular a radiação solar. A degradação do fármaco foi favorecida em condições próximas à neutralidade (pH 8) devido à maior interação eletrostática entre fármaco-semicondutor. Em pH 8 a superfície do semicondutor encontra-se negativamente carregada (ponto isoelétrico 6,7), enquanto que o fármaco está protonado positivamente ($\text{pK}_a = 9,6$), favorecendo a atração eletrostática entre o sólido e o fármaco. Por outro lado, Maeng et al. (2015) imobilizaram nanofibras de TiO_2 em substratos de quartzo e aplicaram na degradação fotocatalítica do propranolol em pH variando entre 2; 6,7 e 10. A taxa da reação aumentou com o aumento do pH, sendo que a maior taxa foi para o pH 10. De acordo com o diagrama da Figura 3.3, cerca de 30% das moléculas do fármaco estão protonadas e 70% das moléculas estão no estado neutro em pH 10. Neste caso, a interação eletrostática com o sólido teoricamente diminuiu. No entanto, o pH também modifica a taxa de formação de radicais e outras espécies reativas na mistura de reação. Em condições ácidas, a ação das lacunas fotogeradas é favorecida, enquanto os radicais $\bullet\text{OH}$ tornam-se as espécies dominantes em condições alcalinas. A geração de maior quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ pode ter favorecido a degradação do fármaco em pH 10. Contudo, Yang et al. (2010) observaram que a taxa de degradação do propranolol em pH 5 foi igual à obtida na condição de pH 11. A quantidade de fármaco adsorvida em pH 5, 9 e 11 foi a mesma após o equilíbrio ter sido atingido. Este comportamento foi atribuído à adsorção e ataque aos grupos naftaleno da molécula, pois estes possuem uma elevada densidade de elétrons e a superfície do TiO_2 está positivamente carregada nestas condições.

Nos sistemas de tratamento de água reais, a utilização de TiO_2 em suspensão torna-se inviável devido a necessidade de recuperação dessas NPs antes que o efluente seja descartado no meio ambiente. A biodisponibilidade dessas NPs pode causar efeitos toxicológicos nos organismos aquáticos. Neste contexto, alguns trabalhos investigaram a aplicabilidade de TiO_2 imobilizado para a degradação de fármacos em meio aquoso. Ramasundaram et al. (2013) imobilizaram nanofibras de TiO_2 em um filtro de aço inoxidável e utilizaram para degradação de propranolol na concentração de $1 \mu\text{M}$. Os testes foram realizados em sistema contínuo com fluxo de $10 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$. Três lâmpadas UV-A de 10 W cada foram empregadas e o pH foi mantido entre 6-7 durante toda a reação. Cerca de 60% do fármaco foi degradado durante 4 h de reação em um filme de fotocatalisador com espessura de $45 \mu\text{m}$, com densidade de $1,41 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de fotocatalisador. O catalisador se mostrou estável e não foi lixiviado da superfície.

Příšková et al. (2015) empregaram TiO_2 -P25 imobilizado em lâminas de vidro para degradação de propranolol ($25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) sob irradiação UV-A. Utilizando 4 lâminas, que totalizaram $0,17 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de catalisador, o fármaco foi completamente degradado em menos de 2 h e 92% dos produtos foram mineralizados após 240 min.

Por fim, He et al. (2016b) estudaram a degradação fotocatalítica de propranolol ($5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) em luz solar simulada com TiO_2 imobilizado em areia de quartzo pelo método sol-gel. Efluente de águas residuais foi utilizado como matriz aquosa nos testes. Após 96 h de reação, 100% do propranolol foi degradado em subprodutos. A mineralização não foi medida, mas obteve-se uma melhora de 35% na biodegradabilidade da solução.

3.5 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS OXIDATIVAS (ERO)

A determinação das espécies reativas oxidativas que atuam nas reações fotocatalíticas tem o objetivo de elucidar o mecanismo pelo qual os compostos orgânicos são degradados. O uso de sequestrantes tem sido amplamente utilizado para a determinação das espécies reativas. Sequestrantes específicos reagem com os radicais formados, tornando-os indisponíveis para a reação com o composto orgânico. Isso reduz a eficiência da degradação ou até mesmo inibe completamente a reação, dependendo da influência de tal radical sobre a reação. Outro método muito utilizado para a determinação de ERO é a espectroscopia de ressonância magnética eletrônica. Esta técnica permite identificar a

formação de radicais *in situ* por meio da detecção do campo paramagnético gerado durante a formação dos radicais. A Tabela 3.7 apresenta alguns trabalhos que utilizaram estes métodos.

Tabela 3.7 – Métodos e sequestrantes mais utilizados para a determinação das espécies reativas oxidativas.

Referência	Fotocatalisador	Composto / fonte de radiação	Método determinação de ERO	Resultados
Guo et al. (2011)	TiO ₂	1,5-difenil-carbazida / ultrassom e luz solar	Sequestrantes 5 mM: L-histidina: ¹ O ₂ Dimetilsulfóxido e tiourea: •OH Vitamina C: sequestrante global	•OH é majoritário sob radiação ultrassônica. h ⁺ fotogeradas comandam a degradação sob luz solar.
Liao et al. (2013)	Nanotubos (NT) de TiO ₂	--- / UV	Espectroscopia de ressonância magnética eletrônica. Reagentes: 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidino: ¹ O ₂ α-(4-piridil-1-óxido)-N-terc-butilnitrona: •OH	NT tratados em baixas temperaturas (90 °C) produzem radicais •OH e ¹ O ₂ . NT calcinados à 450°C produzem menos radicais •OH e não produzem ¹ O ₂ .
Cui et al. (2014)	Ag ₃ PO ₄ -Grafeno/Ag	Rodamina B / Visível	Sequestrantes 1 mM: EDTA: h ⁺ Iso-propanol: •OH p-Benzoquinona: O ₂ ^{•-}	h ⁺ são as espécies mais importantes, seguidas dos ânions O ₂ ^{•-} .
Guo et al. (2015)	Nanotubos de Anatase	N-nitroso-dimetilamina / UV-visível	Quantificação dos ROS: ácido p-clorobenzoico: •OH XTT sal de sódio: O ₂ ^{•-} Álcool furfúrico: ¹ O ₂	¹ O ₂ desempenhou papel importante na reação fotocatalítica seguida dos radicais •OH.

Continuação Tabela 3.7.

Fotiou et al. (2016)	C/TiO ₂	Cianotoxinas / Visível	Sequestrantes: Brometo de potássio e i-propranolol: •OH Azida de sódio: ¹ O ₂ Superóxido dismutase: O ₂ ^{•-} Catalase: H ₂ O ₂	O ₂ ^{•-} tem papel predominante na degradação de cianotoxinas em radiação visível.
Xiao et al. (2016)	Ag-Cu/TiO ₂	Ácido oxálico / UV-visível	Fluoreto de sódio: •OH superficial Terc-butanol: •OH em solução	Cerca de 76% da degradação de AO foi atribuída aos radicais •OH da superfície. •OH em solução não estavam envolvidos na degradação.

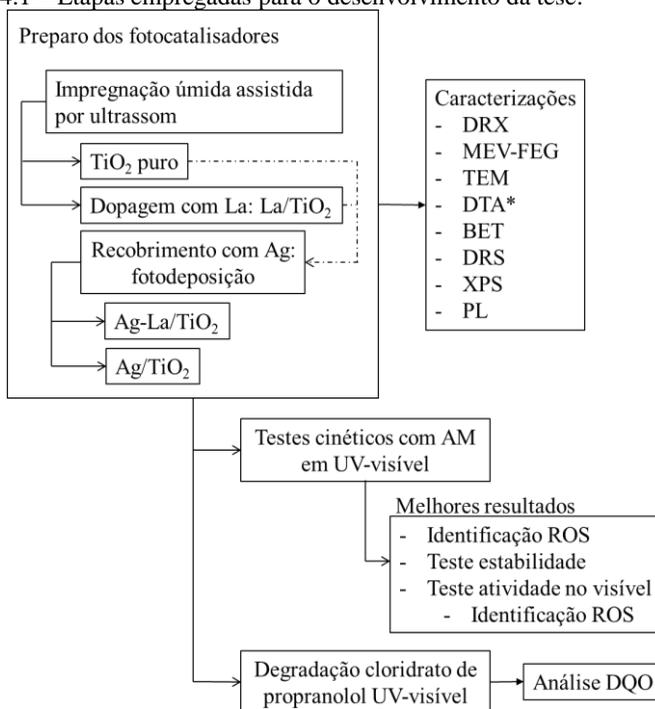
Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Perante o que foi apresentado, é possível observar que a modificação das propriedades do TiO₂ pela dopagem com lantânio e pelo recobrimento com prata é um campo de pesquisa muito investigado. Contudo, os efeitos da combinação destes dois elementos em uma única estrutura permanece pouco explorado em aplicações fotocatalíticas, sendo esta a maior contribuição desta tese.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta as etapas empregadas para o desenvolvimento desta tese. Desta forma, primeiramente foram obtidos os materiais dopados com lantânio e o TiO_2 puro, os quais foram posteriormente recobertos com prata pelo método de fotodeposição. Posteriormente, estes materiais foram avaliados na descoloração do corante AM em UV-visível. Baseado nestes resultados, alguns fotocatalisadores foram selecionados, caracterizados e aqueles que apresentaram melhor eficiência fotocatalítica em UV-visível foram submetidos ao teste de estabilidade e avaliação da atividade em luz visível. A determinação das espécies reativas foi realizada para a descoloração de AM tanto em UV-visível quanto no visível. Por fim, a degradação do cloridrato de propranolol foi avaliada sob irradiação UV-visível.

Figura 4.1 – Etapas empregadas para o desenvolvimento da tese.



*Determinação do tamanho dos aglomerados de NPs

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

4.1 DOPAGEM DE TiO₂ COM LANTÂNIO

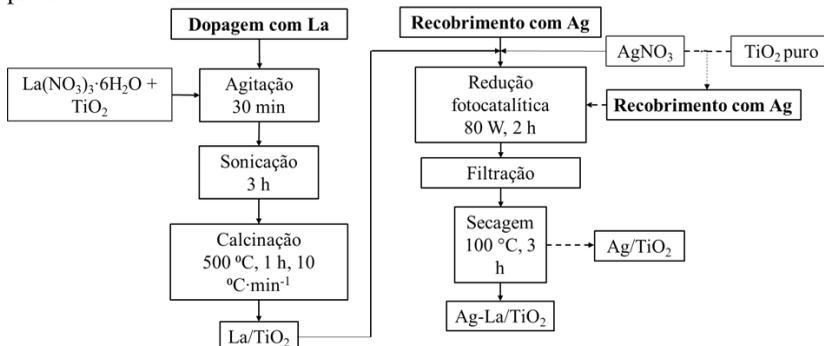
O procedimento utilizado para a dopagem de TiO₂ com lantânio foi adaptado de Wang et al. (2006), Wang et al. (2010), Xia et al. (2008), Sathishkumar et al. (2014) e Meksi et al. (2016). Para tanto, nitrato de lantânio hexahidratado (La(NO₃)₃·6H₂O, Vetec) foi utilizado como precursor para o elemento de terra rara. De maneira sucinta, 4,0 g de TiO₂ comercial (P25, Evonik Aeroxide, com tamanho médio de NP de 20 nm) juntamente com La(NO₃)₃·6H₂O nas razões molares de 0,03; 0,05; 0,10 e 0,30% foram dispersos em 100 ml de água destilada sob agitação magnética durante 30 min. Com a variação nas concentrações de dopante buscou-se avaliar as condições que resultam na melhor atividade fotocatalítica. Posteriormente, as soluções foram transferidas para um ultrassom (UNIQUE) e irradiadas continuamente durante 3 h em uma frequência de 40 kHz. Após esta etapa, as soluções foram evaporadas durante 40 min em chapa de aquecimento com agitação magnética. O fluido restante foi, então, vertido em gral de porcelana e mantido em estufa à 100 °C durante 12 h. O material sólido resultante foi moído manualmente com o auxílio de um pistilo até a obtenção de um pó fino e conduzido para a calcinação em mufla à 500 °C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, obtendo-se o fotocatalisador dopado La/TiO₂. Para fins de comparação e avaliação do efeito da sonicação e da calcinação, o mesmo procedimento foi aplicado para o TiO₂-P25, sendo esta amostra chamada de TiO₂ puro.

4.2 RECOBRIMENTO COM PRATA

A incorporação da prata no TiO₂ puro e no material dopado La/TiO₂ foi realizada pelo método de fotodeposição adaptado de Bokare et al. (2013). Neste caso, 1,0 g de TiO₂ puro ou dopado La/TiO₂ foi disperso em 100 mL de água destilada sob agitação e, nesta mistura, foram adicionados volumes de solução de 0,125 M de AgNO₃ (Degussa) nas razões molares de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0%. Após isto, a solução foi irradiada com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W sem o bulbo de modo que toda a radiação UV chegasse até a solução durante um período de 2 h. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante todo o período de fotodeposição. A mistura foi filtrada em membrana PVDF com 47 mm de diâmetro e poros de 0,22 µm (GVWP04700 Durapore Merck Millipore) e o sólido seco em estufa à 100 °C durante 3 h. Os materiais obtidos foram denominados de Ag/TiO₂ e Ag-La/TiO₂. O

fluxograma da Figura 4.2 esquematiza o procedimento de dopagem com lantânio e recobrimento com prata.

Figura 4.2 – Fluxograma para a dopagem de TiO₂ com La e recobrimento com prata.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

A determinação da estrutura cristalina dos fotocatalisadores foi realizada por difração de raio X empregando um difratômetro (Bruker, D2-Phaser) com detector de silício (LYNXEYE) e radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) filtrada por filtro de níquel. A intensidade difratada foi medida de 20° a 80° com taxa de escaneamento $2\theta = 0,4^\circ \text{ min}^{-1}$. A análise foi realizada em temperatura ambiente sem a necessidade de preparação prévia. Os difratogramas foram refinados por meio do método de Rietveld para a determinação das fases existentes e dos parâmetros da rede cristalina. O tamanho médio do cristalito (D) foi determinado de acordo com a equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (4.1)$$

onde K é uma constante que depende da geometria de célula unitária, sendo 0,89 um valor típico utilizado na literatura para materiais a base de TiO₂ (EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009; QUAN et al., 2009; ALFARO et al., 2011; WANG et al., 2015a), λ é o comprimento de onda do raio X utilizado durante a análise, β é a largura à meia altura

correspondente ao pico máximo. Neste caso é o pico em $2\theta = 25,4^\circ$ correspondente à fase anatase (1 0 1) e θ é o ângulo de Bragg que corresponde ao ângulo do pico máximo do difratograma.

4.3.2 Microscopia de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia das NPs foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (SEM-FEG JEOL JSM-6701F). Para tanto, as amostras foram depositadas em fita de carbono fixada em suporte metálico (*stub*) e, em seguida, recobertas com ouro. Além disso, a composição química das amostras foi determinada por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia das NPs também foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão de 100 kV (JEM-1011), acompanhada da difração de elétrons. Além disso, a estrutura cristalina do material foi avaliada por microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM JEM-2100) com voltagem de aceleração de 200 kV. Para a realização da análise, as amostras foram dispersas em etanol com o auxílio de um ultrassom e depositadas em suportes de cobre recobertas com carbono. O tamanho médio das NPs foi estimado a partir das imagens de TEM utilizando o *software* livre ImageJ 1.50i (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012).

4.3.4 Determinação do tamanho dos aglomerados

A distribuição do tamanho dos aglomerados foi obtida por meio de um analisador de partículas (Nano-flex, Microtrac). Este analisador caracteriza colóides por dispersão de luz dinâmica dentro de uma faixa de tamanho de 0,3 nm a 10 μm . Para tanto, 5 mg de amostra foram previamente dispersos em 20 ml de etanol em ultrassom por 60 min para garantir a dispersão das NPs e a solução avaliada no analisador de partículas.

4.3.5 Determinação da área superficial

A determinação da área superficial das amostras foi realizada em um adsortômetro automático (A1, Autosorb Quantachrome) utilizando o

método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir das isotermas de fisissorção de N_2 a 77 K. Para a determinação da distribuição do volume de poros foi aplicado o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Para tanto, as amostras foram aquecidas a 100 °C durante 12 h para a remoção de moléculas aderidas à superfície da amostra e posteriormente analisadas.

4.3.6 Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (DRS)

As propriedades óticas dos fotocatalisadores foram determinadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-visível (Spectrophotometer UV-2600) em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm, sem a necessidade de preparação prévia das amostras. A energia de *band gap* (E_{bg}) foi estimada por meio da relação entre o coeficiente de absorção (α) e a energia dos fótons incidentes ($h\nu$):

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_{bg})^n \quad (4.2)$$

sendo C uma constante de absorção e n uma constante que depende do tipo de transição eletrônica. Como o TiO_2 possui transição eletrônica indireta ($n = 2$), assumiu-se o mesmo tipo de transição para os fotocatalisadores preparados. O valor de E_{bg} é obtido extrapolando a região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ até o eixo das abcissas (LEI; XUE; YANG, 2014).

4.3.7 Análise de fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência determina o efeito da recombinação eletrônica em um sólido semiconductor. O espectro de fotoluminescência foi medido em temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro de fluorescência (Varian Eclipse, Agilent) com excitação no comprimento de onda de 320 nm. O espectro de emissão foi medido no intervalo de 360 nm à 600 nm.

4.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A composição e estados químicos dos átomos localizados na superfície dos fotocatalisadores foi determinada por meio da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) utilizando um analisador esférico VSW HA-100 e radiação $Al K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). As amostras foram depositadas em fitas de carbono dupla face e fixadas em suporte de aço. A pressão durante as medidas foi fixada em $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Os efeitos

de carga foram corrigidos deslocando os espectros linearmente de modo que a linha *C1s* tivesse uma energia de ligação de 284,6 eV.

4.4 CINÉTICA FOTOCATALÍTICA

4.4.1 Atividade em radiação UV-visível

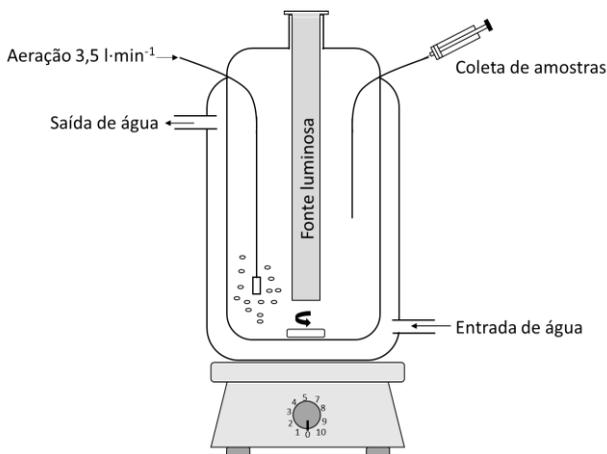
A atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores foi avaliada por meio da descoloração do corante AM ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, Vetec) em irradiação UV-visível. As cinéticas foram realizadas em triplicata e o desvio padrão calculado para cada ponto. O aparato experimental contou com um reator de vidro encamisado com 1,0 l de volume. Uma lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 80 W (Osram, HQL 80 W E27) foi utilizada como fonte de luz, da qual retirou-se o bulbo para evitar a absorção da radiação UVA. O espectro de emissão da lâmpada compreende a faixa de 300 à 700 nm, com picos de emissão em 364 nm e 550 nm, como apresentado na Figura A.1 (vide Apêndice A).

A lâmpada foi suportada em um tubo de quartzo localizado no centro do reator. O sistema foi isolado com papel alumínio para bloquear a passagem de radiação para as vizinhanças do reator, além de servir como um espelho refletindo a radiação para o interior do reator. O meio reacional consistiu em 1,0 l de solução de AM $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ e $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de catalisador. O pH inicial da solução variou em torno de 5,6. Durante a reação, o sistema foi refrigerado pela circulação ininterrupta de água na camisa do reator e o meio reacional constantemente aerado a uma vazão de $3,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ e agitado magneticamente. A temperatura média das reações foi de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 4.3 esquematiza o aparato experimental utilizado nos testes fotocatalíticos.

Antes do sistema ser exposto à radiação, o meio reacional permaneceu no escuro durante 1 h para se avaliar os efeitos da adsorção. Neste período, alíquotas de 6 ml foram coletadas em intervalos de 15 min e filtradas em membrana PVDF (GVWP04700 Durapore Merck Millipore) com diâmetro de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ para a separação do sólido. A absorbância das amostras foi determinada em espectrofotômetro (Hach, DR-5000) no comprimento de onda de 665 nm (máxima absorção do AM). Após este período e sendo constatado o equilíbrio no processo de adsorção, a lâmpada foi ligada e alíquotas de 6 ml foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados. Além disso, a estabilidade do AM mediante a radiação UV-visível, ou seja, a degradação do poluente via fotólise, foi avaliada sem a presença de fotocatalisador aplicando o mesmo procedimento acima citado. Afim de se evitar erros oriundos da

adsorção do corante na membrana, a mesma foi saturada com parte da alíquota retirada do reator e posteriormente lavada com água destilada. Este procedimento foi adotado para todos os pontos coletados.

Figura 4.3 – Aparato experimental utilizado durante as reações fotocatalíticas.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

O modelo de pseudo-primeira ordem, expresso pela Equação 4.3, foi utilizado para descrever o comportamento cinético de descoloração do AM:

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad (4.3)$$

em que C é a concentração de corante ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$), t é o tempo (min) e k é a constante de velocidade cinética (min^{-1}) obtida pela linearização dos dados experimentais a partir da Equação 4.4:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt, \quad (4.4)$$

sendo k o coeficiente angular da reta obtida.

4.4.2 Atividade em luz visível

A atividade em luz visível foi avaliada com os fotocatalisadores que apresentaram a melhor performance nos testes cinéticos em UV-visível. Nestes testes, empregou-se o corante AM a uma concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ e $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de catalisador. Uma lâmpada de LED (OuroLUX) 3,5 W com fluxo luminoso de 300 lumens e cor branca fria (6400 K) foi utilizada como fonte luminosa. O espectro de emissão da lâmpada foi determinado utilizando um espectrômetro (Ocean Optics HR2000+ES) e compreende toda a faixa do visível (400 à 800 nm), como apresentado na Figura A.2 do Apêndice A. O aparato experimental foi o mesmo apresentado na Figura 4.3, porém o volume do meio reacional foi de 500 ml. O sistema foi mantido sob agitação magnética e constantemente aerado a uma taxa de $3,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Os testes iniciaram após o período de adsorção (60 min) seguindo o mesmo procedimento de coleta descrito no item 4.4.1.

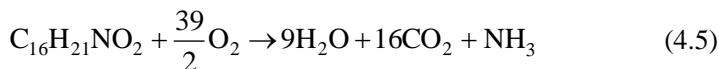
4.4.3 Detecção das espécies reativas oxidativas (ERO)

A detecção das espécies reativas foi realizada empregando sequestrantes de radicais e lacunas fotogeradas. O processo de detecção é semelhante ao processo experimental de fotodegradação do AM. A presença de uma espécie reativa específica é detectada a partir da leitura da absorbância do AM. A inibição da reação pela presença do sequestrante é um indício da presença do radical específico. Os sequestrantes foram adicionados ao meio reacional após a etapa de adsorção do corante. Após a adição, aguardou-se 15 min para o início da reação. O aumento deste tempo não resultou em modificações na resposta fotocatalítica. Além disso, este processo não modificou o equilíbrio de adsorção do AM.

O isopropanol (i-prOH) foi utilizado como sequestrante de radicais $\bullet\text{OH}$. A azida de sódio (NaN_3) foi empregada como sequestrante do oxigênio singlete, $^1\text{O}_2$. O sal dissódico etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e a p-benzoquinona (p-BQ) foram empregados como sequestrantes de lacunas fotogeradas e de ânions $\text{O}_2^{\bullet-}$, respectivamente. Todos os sequestrantes foram utilizados na concentração de 2 mM (ARMAKOVIĆ et al., 2017). Os testes foram realizados em condições semelhantes às empregadas durante as reações fotocatalíticas em UV-visível e visível.

4.4.4 Degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol em irradiação UV-visível

Os testes de degradação fotocatalítica do cloridrato de propranolol ($C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl$, Fagron) foram realizados no mesmo aparato experimental esquematizando na Figura 4.3 e nas mesmas condições descritas no item 4.4.1. Contudo, para que fosse possível a determinação da DQO a partir da redução do dicromato de potássio com maior precisão, a concentração inicial de fármaco teve de ser aumentada, pois este método não é adequado para analisar amostras com DQO inferiores a $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (CHEN et al., 2018). Desta forma, a concentração inicial de fármaco foi definida a partir da DQO teórica do propranolol. Yang et al. (2010) relataram que o nitrogênio da molécula de propranolol é convertido em amônia durante a oxidação fotocatalítica. Com isso, a oxidação do propranolol pode ser descrita de acordo com a Equação (4.5):



A partir desta estequiometria, sabe-se que 2,40 g de O_2 são necessários para oxidar 1 g de propranolol. Logo, uma solução de $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cloridrato de propranolol possui uma DQO teórica de $210,4 \text{ mg de } O_2 \cdot \text{l}^{-1}$. Sendo assim, a concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cloridrato de propranolol permite que a medida da DQO seja feita sem comprometer a confiabilidade do método.

A concentração do fármaco durante a reação fotocatalítica foi avaliada em espectrofotômetro em um comprimento de onda de 289 nm e o pH inicial da solução variou em torno de 5,6.

A DQO foi determinada empregando o método colorimétrico de refluxo fechado, seguindo os procedimentos do *Standard Methods 5220D* (APHA-AWWA, 1995). A metodologia consistiu na oxidação da matéria orgânica pelo agente oxidante dicromato de potássio ($Cr_2O_7^{2-}$), em meio ácido H_2SO_4 , empregando um digestor de DQO (Hach) que manteve a temperatura da solução em $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. A DQO foi obtida a partir da determinação espectrofotométrica da espécie reduzida Cr^{3+} no comprimento de onda de 600 nm.

4.4.5 Teste estatístico dos resultados cinéticos

O teste de Tukey foi utilizado para avaliar a diferença entre a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores preparados (TiO_2 puro, La/TiO_2 , $Ag-La/TiO_2$ e Ag/TiO_2), onde a variável dependente foi a

constante de velocidade cinética de pseudo-primeira ordem (k). O teste foi realizado no *software* Statistica, versão 13.0, com nível de significância $p = 0,01$. Valores de p menores que 0,01 rejeitaram a hipótese nula de que a constante de velocidade cinética era igual entre os fotocatalisadores. O teste de Tukey é bastante rigoroso no sentido de apontar diferenças significativas entre duas médias de tratamentos (GOMES, 1990). Quando os tamanhos de todas as amostras são iguais, o coeficiente de confiança para o método Tukey é exatamente $1 - p$ e o nível de significância é exatamente p . Para as comparações de dados emparelhados (dados obtidos para os mesmos fatores em momentos diferentes, como neste caso), este método é o mais indicado pois apresenta limites de confiança mais restritos (KUTNER et al., 2005).

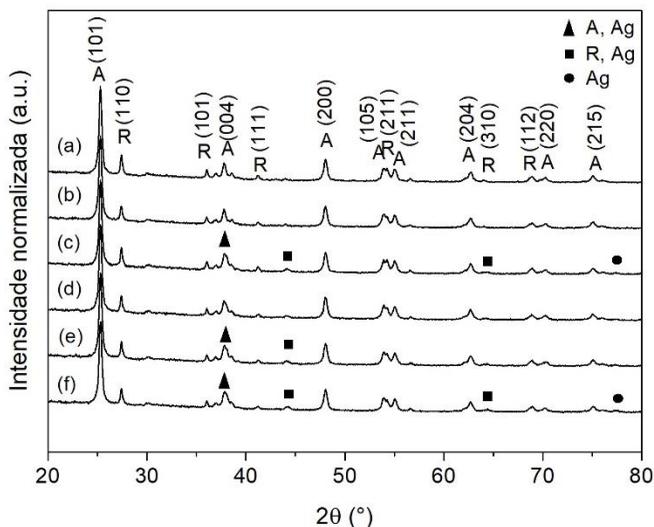
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados das análises de caracterização dos fotocatalisadores. Os fotocatalisadores caracterizados foram TiO_2 puro, 0,05 La/TiO_2 (0,05 % molar de La), 4 Ag/TiO_2 (4% molar de Ag) e 2, 3 e 4 Ag-La/TiO_2 (2, 3 e 4% molar de Ag). Posteriormente, os resultados obtidos com a descoloração do AM e com a degradação do propranolol serão apresentados e discutidos com base nas características físico-químicas dos fotocatalisadores e resultados pertinentes da literatura.

5.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS FOTOCATALISADORES

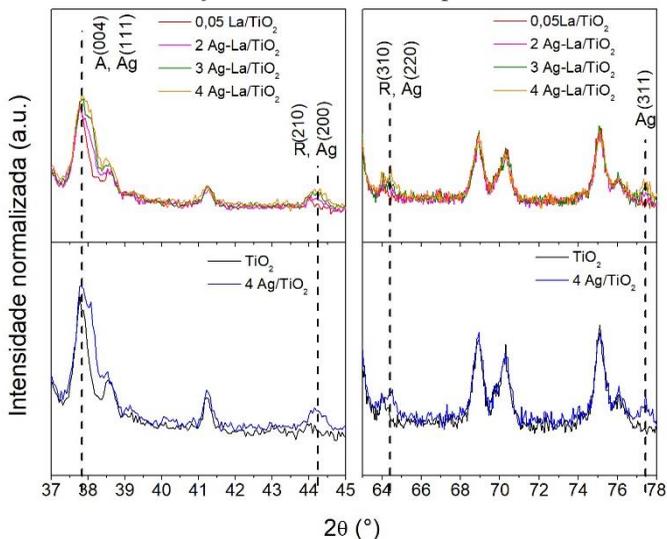
Os difratogramas de raios X das amostras TiO_2 puro, 0,05 La/TiO_2 , 4 Ag/TiO_2 e Ag-La/TiO_2 em diferentes concentrações de prata (2 - 4% razão molar) são apresentados na Figura 5.1. Todas as amostras são compostas por ambas as fases, anatase (COD 900-9086) e rutilo (COD 900-9083), cujos planos de difração são apresentados na Figura 5.1 (WYCKOFF, 1963). Os padrões de difração dos materiais recobertos com prata e do dopado com lantânio são semelhantes ao TiO_2 puro. Porém, com o aumento da concentração de prata acima de 3% (razão molar) picos de difração relacionados com a prata metálica (Ag^0) foram identificados sobrepostos com picos da anatase (0 0 4) (representado na Figura 5.1 por ▲) e do rutilo (2 1 0) e (3 1 0) (representado por ■). Estes picos de difração centrados em $37,85^\circ$; $44,2^\circ$ e $64,44^\circ$ correspondem aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) da prata (COD 901-3047), respectivamente (SUH; OHTA; WASEDA, 1988). Além disso, nas amostras com 4% de prata foi identificado um pico localizado em $77,44^\circ$ (representado por ●) que corresponde especificamente à prata metálica (3 1 1) (COD 901-3047). A Figura 5.2 mostra uma aproximação das regiões onde ocorre a presença de Ag^0 .

Figura 5.1 – Difratomogramas de raio X obtidos para: (a) TiO_2 puro; (b) 0,05 La/TiO_2 ; (c) 4 Ag/TiO_2 ; (d) 2 $\text{Ag-La}/\text{TiO}_2$; (e) 3 $\text{Ag-La}/\text{TiO}_2$ e (f) 4 $\text{Ag-La}/\text{TiO}_2$. *A* refere-se à fase anatase e *R* à fase rutilo.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Figura 5.2 – Picos de difração relacionados com a prata metálica.



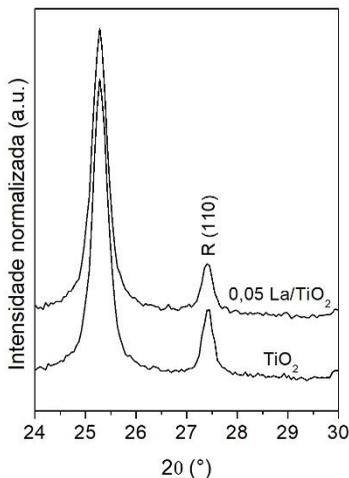
Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Não foram observados picos de difração relacionados ao lantânio, indicando que a baixa concentração de dopagem e/ou o tratamento térmico subsequente não induziram a formação de impurezas, estando o dopante muito bem disperso na estrutura do TiO_2 (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009). No entanto, pode-se observar na Figura 5.3 que a intensidade do pico de rutilo (1 1 0) diminuiu com a dopagem com lantânio, o que pode ser um indicativo de que, possivelmente, ocorreu a inibição da transição de fase de anatase para rutilo. Uma vez que a transição de fase segue um mecanismo de crescimento por nucleação, a inibição pode ser desencadeada pela restrição do crescimento dos cristalitos (HANAOR; SORREAL, 2011). A presença de íons La^{3+} segregados nas bordas dos cristais aumenta a barreira de difusão na interface titânia-titânia, dificultando o processo de crescimento do cristalito (TOBALDI et al., 2014). Além disso, como discutido no item 3.1, os dopantes podem ser alocados na superfície ou no *bulk* da estrutura do TiO_2 , onde podem ocupar os interstícios dos cristais ou até mesmo substituir o Ti^{4+} na rede cristalina. O La^{3+} possui raio iônico (0,115 nm) muito maior que o Ti^{4+} (0,068 nm) e, desta forma, sua incorporação substitucional na rede do TiO_2 é improvável, sendo alocado, principalmente, na superfície do material onde o íon Ti^{4+} pode substituir o La^{3+} na rede do La_2O_3 , formando a ligação Ti-O-La. Estas ligações também contribuem para a inibição do crescimento dos cristais por prevenir a aglomeração das NPs (WANG et al., 2015a). Contudo, como apresentado na Tabela 5.1, o tamanho do cristalito da anatase (1 0 1) apresentou variação de aproximadamente 5% (diminuiu de 21,86 nm para 20,79 nm) e a fração da fase anatase foi apenas 2% maior após a dopagem, variações que podem ser consideradas não significativas.

A presença de ligações Ti-O-La na superfície pode ainda induzir a formação de deformações na rede cristalina do TiO_2 relacionadas à ajustes forçados pelo dopante na célula unitária que alteram os ângulos das ligações Ti-O-Ti e as distâncias Ti-Ti entre os octaedros adjacentes (demonstrados na Figura 2.1) na rede do TiO_2 (TRUJILLO-NAVARRETE et al., 2017). Contudo, a adição de lantânio não causou modificações na rede cristalina do TiO_2 (vide Tabela 5.1), visto que os parâmetros de rede ($a = b, c$) e os volume da célula unitária tanto da anatase quanto do rutilo permaneceram praticamente iguais aos do TiO_2 . Desta forma, é razoável admitir que o dopante encontra-se disperso na estrutura do semicondutor (GRUJIC-BROJČIN et al., 2014). Vale ressaltar que a difração de raios X é uma técnica que caracteriza o *bulk*

do material e interações relacionadas à fenômenos superficiais não são detectados.

Figura 5.3 – Aproximação do pico de rutilo (110) demonstrando a diminuição na intensidade de difração após a dopagem com lantânio.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Com relação às amostras recobertas com prata, não são esperadas modificações na estrutura cristalina do TiO₂, uma vez que estas amostras não passaram por calcinação. Este fato foi confirmado pelos resultados do refinamento de Rietveld (Tabela 5.1), onde nenhuma modificação nos parâmetros de rede é observada. Da mesma forma, o tamanho do cristalito, tanto do TiO₂ puro quanto do 0,05 La/TiO₂, não foi alterado significativamente. Além disso, as frações de prata metálica (X_{Ag}) identificadas no refinamento foram de 1,7% e 2,1% para as amostras 3 e 4 Ag-La/TiO₂, respectivamente, e 2,2% na amostra 4 Ag/TiO₂. Vale ressaltar que a mudança nas frações de anatase (X_A) nas amostras recobertas com prata é referente à quantificação da prata durante o refinamento, ou seja, não está relacionada com as transições de fase. Estes resultados indicam que a prata é incorporada na superfície dos fotocatalisadores pelo método de fotodeposição e não influencia a estrutura cristalina do TiO₂, estando em concordância com os relatos da literatura (LIU et al., 2012; WANG et al., 2015c; CHEN, 2016; JIA et al., 2016). A ausência de formas oxidadas de prata, como Ag₂O ou AgO, nos difratogramas sugere que a prata está presente apenas no estado metálico

nestas amostras (SOFIANOU et al., 2014), como será mostrado posteriormente na análise de XPS.

Por fim, os parâmetros do ajuste de Rietveld podem ser considerados satisfatórios pois, segundo Tody (2006), valores de χ^2 baixos, porém acima de 1,0, e R_B próximos ou menores que 5,0 caracterizam boa representatividade do modelo com os dados experimentais.

Tabela 5.1 – Composição das fases cristalinas, diâmetro do cristalito e resultados do refinamento de Rietveld para os fotocatalisadores avaliados. a , b e c são os parâmetros de rede, V é volume da célula unitária e χ^2 e R_B representam o desvio e o fator médio de Bragg do refinamento.

Amostra	*D (nm)	Refinamento de Rietveld								Índices de confiabilidade	
		X_A	X_{Ag}	Anatase			Rutilo		R_B	χ^2	
				a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	a = b (Å)	c (Å)			V (Å ³)
TiO ₂	21,86	83,2	--	3,7857	9,5089	136,2770	4,5939	2,9590	62,4465	4,5	2,1
0,05 La/TiO ₂	20,79	86,3	--	3,7851	9,5085	136,2281	4,5936	2,9592	62,4425	4,7	1,4
4 Ag/TiO ₂	21,51	81,2	2,2	3,7852	9,5068	136,2109	4,5944	2,9582	62,4432	4,5	2,5
2 Ag-La/TiO ₂	20,83	87,2	--	3,7854	9,5055	136,2067	4,5933	2,9585	62,4196	4,9	2,0
3 Ag-La/TiO ₂	20,88	85,2	1,7	3,7853	9,5088	136,2468	4,5936	2,9588	62,4341	4,7	2,1
4 Ag-La/TiO ₂	20,94	84,3	2,1	3,7852	9,5078	136,2253	4,5934	2,9590	62,4329	5,2	1,8

*Tamanho de cristalito da anatase (1 0 1)

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

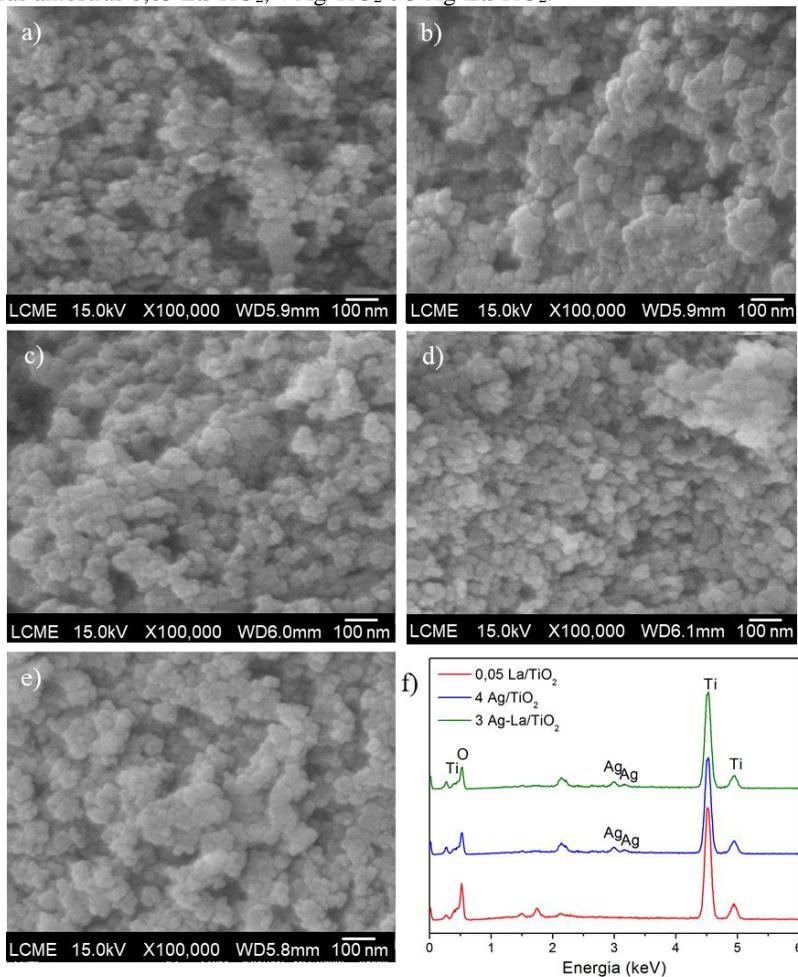
5.2 MORFOLOGIA DOS FOTOCATALISADORES

A estrutura morfológica dos fotocatalisadores foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura de campo (MEV-FEG) e transmissão (TEM). As Figuras 5.4a-e apresentam as imagens de MEV-FEG das amostras 0,05 La/TiO₂, 4 Ag/TiO₂, 2 Ag-La/TiO₂, 3 Ag-La/TiO₂ and 4 Ag-La/TiO₂, respectivamente. A morfologia dos materiais consiste em agregados irregulares de NPs, sem diferenças aparentes relacionadas com a presença de lantânio e prata. A Figura 5.4f apresenta os espectros de energia dispersiva (EDS) e observa-se que a amostra 0,05 La/TiO₂ é composta por Ti e O e as amostras 4 Ag/TiO₂ e 3 Ag-La/TiO₂ são compostas basicamente por Ti, O e Ag. As amostras 2 Ag-La/TiO₂ e 4 Ag-La/TiO₂ apresentaram espectros muito semelhantes, os quais são apresentados na Figura A.1 do Anexo A. Não foi possível identificar a presença do lantânio por meio desta técnica devido à baixa concentração de dopante. Além disso, alguns picos característicos do lantânio são semelhantes aos picos do titânio e do oxigênio, o que dificulta sua identificação em baixas concentrações devido à sobreposição dos picos (OLIVEIRA et al., 2014).

As Figuras 5.5a-e apresentam as imagens TEM obtidas para os materiais avaliados. As NPs são de formato poliédrico com tamanhos variando na faixa de 10 a 45 nm, como demonstrado pela distribuição de tamanho das NPs na Figura 5.5f, obtida com o auxílio do *software* ImageJ 1.50i. O tamanho médio das NPs foi de $20,38 \pm 5,52$ nm. O tamanho das NPs do material hospedeiro não foi modificado após o recobrimento com prata e a distribuição de tamanho de partícula permaneceu similar ao da Figura 5.5f.

As amostras recobertas com prata apresentam diversas NPs menores ancoradas na superfície, indicando a formação de uma segunda fase sólida de NPs de prata metálica, como demonstrado nas Figuras 5.5b-e. Esta configuração resulta em uma superfície mais rugosa que pode promover o aumento dos sítios de adsorção e, desta maneira, favorecer a atividade fotocatalítica do material (CHEN, 2016). Além disso, esse arranjo estrutural pode facilitar a separação das cargas fotogeradas durante o processo fotocatalítico. A distribuição do tamanho das NPs de prata para os materiais recobertos é apresentada nos histogramas das Figuras 5.5g-j.

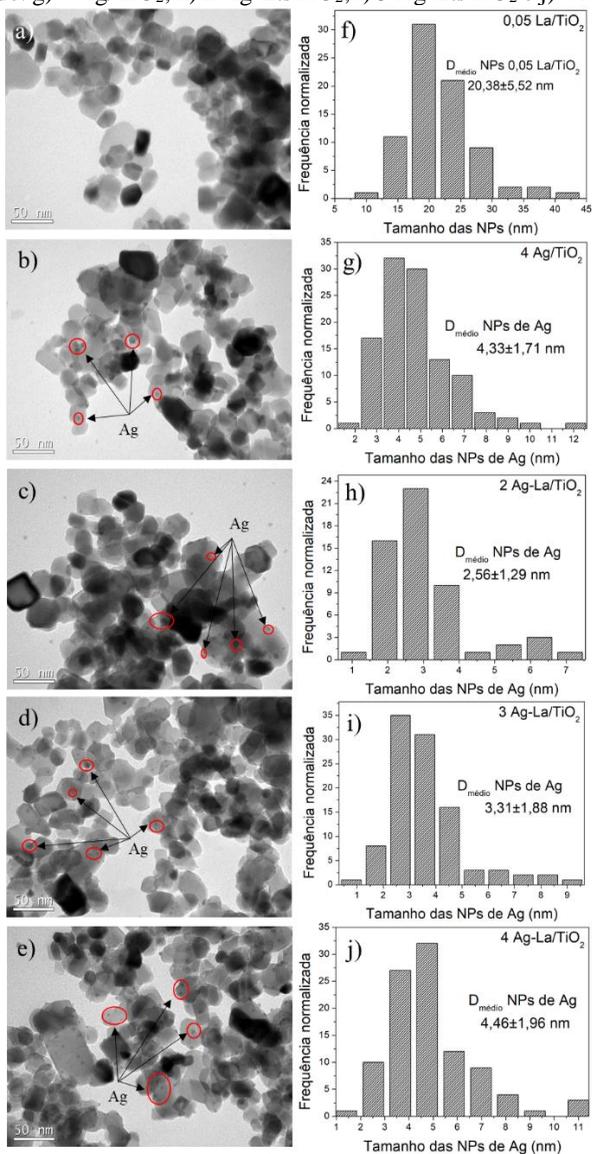
Figura 5.4 – Imagens MEV-FEG: a) 0,05 La/TiO₂; b) 4 Ag/TiO₂; c) 2 Ag-La/TiO₂; d) 3 Ag-La/TiO₂; e) 4 Ag-La/TiO₂ e f) composição elemental por EDS das amostras 0,05 La/TiO₂, 4 Ag/TiO₂ e 3 Ag-La/TiO₂.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Figura 5.5 – Imagens TEM das amostras: a) 0,05 La/TiO₂; b) 4 Ag/TiO₂; c) 2 Ag-La/TiO₂; d) 3 Ag-La/TiO₂; e) 4 Ag-La/TiO₂; f) distribuição do tamanho das

NPs de 0,05 La/TiO₂ e a distribuição do tamanho das NPs de Ag depositadas na superfície de: g) 4 Ag/TiO₂; h) 2 Ag-La/TiO₂; i) 3 Ag-La/TiO₂ e j) 4 Ag-La/TiO₂.



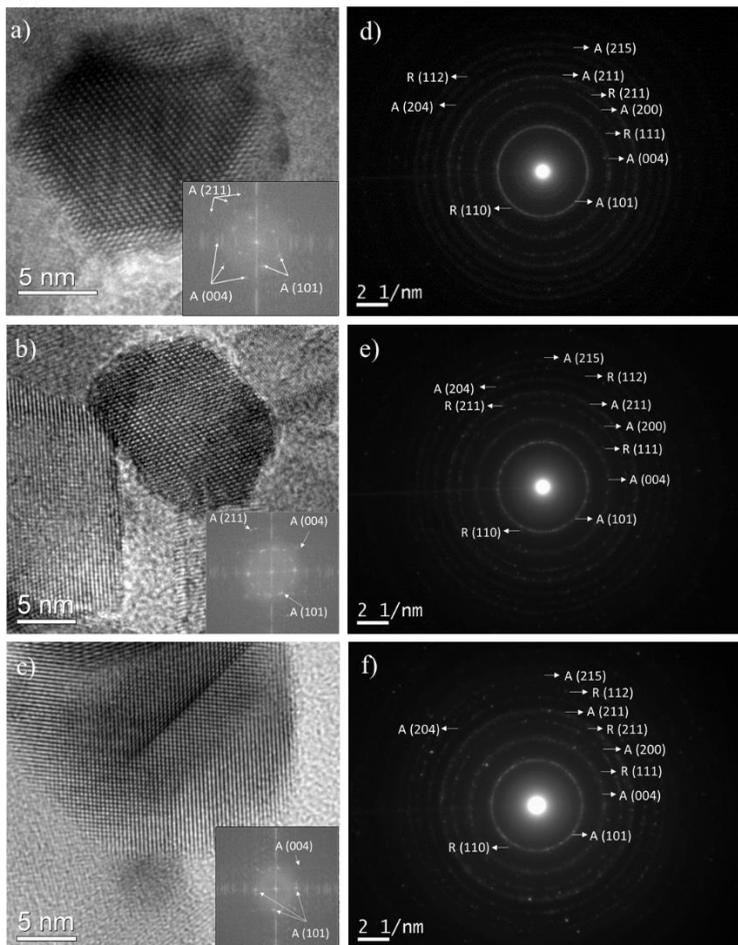
Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

De maneira geral, o aumento da concentração de íons Ag⁺ na solução precursora resulta no aumento da quantidade de NPs depositadas,

bem como no crescimento do tamanho dessas NPs (DONG-HUI et al., 2012; JIA et al., 2016). Observa-se nas imagens TEM (Figura 5.5b-e) e nos histogramas das Figuras 5.4g-j que de fato existe a tendência do crescimento do tamanho das NPs depositadas com o aumento da concentração de prata. O tamanho médio ($D_{\text{médio}}$) das NPs de Ag foi de $2,56 \pm 1,29$ nm para 2 Ag-La/TiO₂, $3,31 \pm 1,88$ nm para 3 Ag-La/TiO₂, $4,46 \pm 1,96$ nm para 4 Ag-La/TiO₂ e $4,33 \pm 1,71$ nm para 4 Ag/TiO₂. Nota-se que as amostras 4 Ag/TiO₂ e 4 Ag-La/TiO₂ apresentaram valores de $D_{\text{médio}}$ muito próximos, evidenciando a relação entre o tamanho das NPs de Ag com a concentração de íons Ag⁺ na solução precursora.

A Figura 5.6 apresenta a estrutura cristalográfica das amostras 0,05 La/TiO₂, 3Ag-La/TiO₂ e 4 Ag/TiO₂ obtida por meio da microscopia de transmissão de alta resolução e da análise de difração de elétrons. As imagens de TEM de alta resolução (Figuras 5.6a-c) foram analisadas com o auxílio da função FFT (*fast Fourier transform*) do *software* ImageJ 1.50i. Somente a fase anatase foi identificada, correspondente aos planos (1 0 1), (0 0 4) e (2 1 1), com espaçamento interplanar de 0,352 nm, 0,237 nm e 0,166 nm, respectivamente. Os padrões de difração (Figuras 5.6d-f) são característicos de materiais nanoestruturados policristalinos devido à presença de vários anéis, sendo que a distância de cada anel em relação ao centro corresponde a um determinado plano cristalino (EGERTON, 2005). Ambas as fases anatase e rutilo foram identificadas, sendo a maioria dos anéis correspondentes à fase anatase. Destaca-se que os padrões de difração das amostras 2 e 4 Ag-La/TiO₂ também foram avaliados e nenhuma diferença foi encontrada em relação aos materiais apresentados. Estes resultados corroboram com os obtidos através da análise de DRX, confirmando que a dopagem com lantânio, na concentração avaliada, e o recobrimento com Ag por fotodeposição não causaram distorções na estrutura cristalina do TiO₂.

Figura 5.6 – Imagens TEM de alta resolução e os respectivos diagramas FFT para: a) 0,05 La/TiO₂; b) 3Ag-La/TiO₂ e c) 4 Ag/TiO₂. Padrões de difração de elétrons para d) 0,05 La/TiO₂; e) 3Ag-La/TiO₂ e f) 4 Ag/TiO₂.



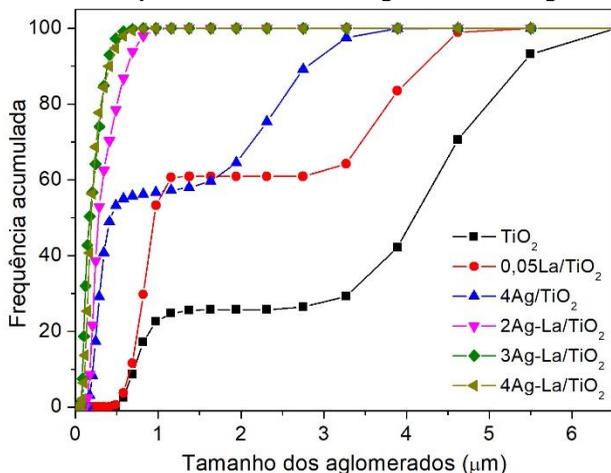
Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

5.3 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS AGLOMERADOS

A Figura 5.7 apresenta a frequência acumulada de tamanho dos aglomerados dos fotocatalisadores TiO₂ puro, 0,05 La/TiO₂, 4 Ag/ TiO₂ e 2 - 4 Ag-La/TiO₂. O TiO₂ puro apresentou os maiores tamanhos de aglomerados, variando de 1 a 6 μm de diâmetro. A aglomeração é uma

característica de nanopartículas de TiO_2 que, devido à alta área superficial e, conseqüentemente, alta energia de superfície, formam aglomerados buscando um estado de maior estabilidade, podendo chegar a vários micros de tamanho nos materiais puros (WANG; XU, 2017). Observa-se que tanto a dopagem com lantânio quanto o recobrimento com prata exerceram influência sobre a distribuição de tamanho dos aglomerados das NPs de TiO_2 . A dopagem com lantânio promoveu a redução do tamanho dos aglomerados. Cerca de 60% estão na faixa de 1 a 3 μm , enquanto que apenas 20% dos aglomerados do TiO_2 são deste tamanho. Com o recobrimento do semiconductor com prata, 55% dos aglomerados são menores que 0,5 μm , sendo que o TiO_2 apresentou apenas 2% dos aglomerados nesta região. Além disso, a combinação de prata e lantânio na estrutura do TiO_2 favoreceu ainda mais a desaglomeração das NPs e 100% dos aglomerados são menores que 1 μm , indicando a existência de um efeito sinérgico entre os dois elementos na redução do tamanho dos aglomerados. De maneira geral, o tamanho dos aglomerados segue a ordem: $\text{TiO}_2 > 0,05 \text{ La/TiO}_2 > 4 \text{ Ag/TiO}_2 > 2 \text{ Ag-La/TiO}_2 > 3 \text{ Ag-La/TiO}_2 \approx 4 \text{ Ag-La/TiO}_2$.

Figura 5.7 – Frequência acumulada de tamanho de aglomerados dos fotocatalisadores TiO_2 puro, 0,05 La/ TiO_2 , 4 Ag/ TiO_2 e 2 - 4 Ag-La/ TiO_2 .



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

A interação entre as NPs de óxidos metálicos ocorre basicamente por meio das forças de van der Waals. Quando dispersos em solução, a superfície desses materiais pode se tornar carregada, resultando em uma

força contrária à aglomeração. No entanto, as forças de atração de van der Waals são muito intensas nas NPs menores que, mesmo carregadas, se aglomeram. O crescimento dos aglomerados provoca o aumento das cargas na superfície e, conseqüentemente, da força de repulsão entre os aglomerados. Quando a força de repulsão é maior do que as forças de atração de van der Waals o crescimento dos aglomerados cessa (MIN et al., 2008; HOTZE; PHENRAT; LOWRY, 2010). Isso indica que a diminuição do tamanho dos aglomerados de um material nanoparticulado pode ser alcançado por meio da modificação da energia de superfície das NPs. Além disso, o tamanho dos aglomerados também depende das propriedades da solução em que as NPs foram dispersas, como a força iônica e o pH. Considerando que as mesmas condições foram utilizadas para dispersar os fotocatalisadores, pode-se considerar que os resultados apresentados na Figura 5.7 estão relacionados exclusivamente à fatores intrínsecos às propriedades do sólido. Nesta direção, Zhou et al. (2013) demonstraram que a estabilidade e a mobilidade das NPs de TiO₂ são influenciadas pelo seu tamanho, formato, estrutura cristalina e composição química. Como discutido anteriormente (itens 5.1 e 5.2), a composição de fase e o tamanho de cristalito não apresentaram variações significativas pela dopagem com lantânio e pelo recobrimento com prata. Além disso, o tamanho e o formato das NPs também foram preservados. Desta forma, o lantânio e a prata podem ter reduzido o tamanho dos aglomerados possivelmente a partir de uma mudança na energia de superfície das NPs devido às modificações na química de superfície.

A aglomeração das NPs reduz a capacidade de formação de espécies reativas durante o processo fotocatalítico devido ao aumento da recombinação eletrônica, pois as lacunas fotogeradas em uma NP podem facilmente recombinar com os elétrons fotogerados em uma NP adjacente (SIEDL et al., 2009). Além disso, a penetração da luz diminuiu com o aumento da densidade dos aglomerados e apenas as NPs mais próximas da superfície serão expostas à radiação e formarão pares e⁻-h⁺. Assim, a fração de cargas perdidas devido à recombinação também está relacionada com a densidade dos aglomerados (JASSBY; BUDARZ; WIESNER, 2012; TUROLLA et al., 2015). Desta forma, a diminuição da aglomeração em óxidos metálicos fotocatalíticos é de particular interesse.

A adição de eletrólitos é uma estratégia empregada para se reduzir a aglomeração entre as NPs. Na presença de eletrólitos, a superfície do sólido será carregada e uma dupla camada elétrica (DCE) será formada em torno das NPs, a qual irá anular as cargas da superfície. A DCE em torno de NPs com composição química e estrutura cristalina semelhantes tem a mesma polaridade e força. Como resultado, quando duas partículas

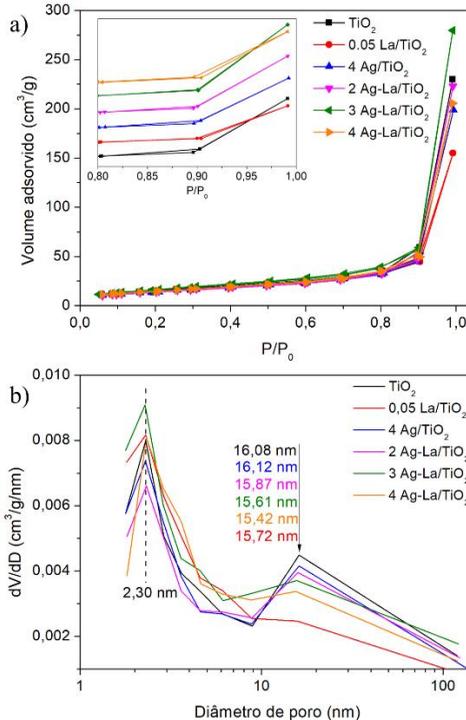
se aproximam umas das outras, as duas camadas sobrepostas criam uma força repulsiva se a DCE de ambos os materiais tiver a mesma polaridade (BOUHAÏK et al., 2013). Contudo, o uso desta estratégia em aplicações fotocatalíticas deve ser avaliado com cuidado, de modo que estes compostos não interfiram negativamente no desempenho fotocatalítico.

5.4 CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE E POROSIDADE

A área superficial e a estrutura de poros dos fotocatalisadores preparados foram investigados a partir da técnica de fisissorção de nitrogênio aplicando os modelos de BET para a medida da área superficial e de BJH para a medida da distribuição do tamanho de poros. A Figura 5.8a apresenta as isotermas de adsorção-dessorção dos fotocatalisadores analisados. As isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos, com a presença de histerese. A histerese está relacionada com a condensação capilar e pode ser considerada como uma demarcação entre poros menores (microporos) e maiores (mesoporos) em relação ao tamanho da molécula de adsorbato. O formato, tamanho e posição das histereses dependem da estrutura e do tamanho dos poros (HORIKAWA; DO; NICHOLSON, 2011). A histerese presente nas isotermas dos fotocatalisadores analisados é do tipo H3 e está associada a mesoporos formados pela aglomeração não rígida de NPs, resultando em poros no formato de fenda (GUO et al., 2014; MEKSI et al., 2016). Além disso, histereses em altas pressões relativas ($0,8 < P/P_0 < 1$) estão associadas com mesoporos maiores produzidos pela aglomeração das NPs (GUO et al., 2014), bem como com a existência de espaços vazios entre as NPs (YU et al., 2016). O aumento abrupto da isoterma perto de $P/P_0 = 1$ indica a presença de macroporos (SING, 1982), o que é confirmado pela distribuição de tamanho de poros apresentada na Figura 5.8b.

A distribuição de poros revela que os materiais possuem tanto meso (2 - 50 nm) quanto macroporos (> 50 nm), segundo a classificação da IUPAC (EVERETT, 1972). Observa-se que as amostras apresentam uma distribuição de tamanho de poro bimodal, sendo que a maior concentração dos poros está em aproximadamente 2,30 nm e 16 nm, exceto na amostra 0,05 La/TiO₂, onde a maioria dos poros está em torno de 2,3 nm. Os poros menores são a contribuição do diâmetro interno das NPs, enquanto que os poros maiores estão relacionados com a porosidade intergranular (MEKSI et al., 2016).

Figura 5.8 – a) Isotermas de fisssorção de N_2 e b) distribuição do tamanho de poros pelo método BJH.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Observa-se que a dopagem com lantânio diminuiu a quantidade de poros maiores que 10 nm, o que resultou na diminuição do volume total dos poros. Por outro lado, a área superficial deste composto em relação ao TiO_2 puro apresentou variação pouco significativa (5%) após a dopagem, como apresentado na Tabela 5.2. A incorporação da prata na estrutura do TiO_2 causou uma pequena modificação no tamanho médio dos poros, no volume total de poros e na área superficial do TiO_2 . Este comportamento sugere que os poros foram parcialmente bloqueados pela presença das NPs de Ag na amostra 4 Ag/ TiO_2 .

A quantidade de poros maiores que 10 nm da amostra 0,05 La/ TiO_2 aumentou após o recobrimento com prata (Figura 5.8b). Este aumento de tamanho dos poros pode ter sido causado pelo colapso das paredes dos poros induzido pela presença das NPs de Ag (CHAKER et al., 2016). A área superficial apresentou aumento considerável somente para a concentração de 3% de Ag (razão molar), quando atingiu o valor de 61,36

$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. O aumento da concentração de Ag para 4% reduziu a área superficial para $53,30 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, possivelmente devido à incorporação no interior dos poros e à formação de NPs de prata maiores que bloqueiam os sítios ativos do material (MOHAMED; KAIROU, 2011; MOGAL et al., 2014).

Tabela 5.2 – Propriedades texturais dos fotocatalisadores TiO_2 puro, 0,05 La/ TiO_2 , 4 Ag/ TiO_2 , 2 - 4 Ag-La/ TiO_2 .

Amostra	Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (nm)*	Volume de poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)*
TiO_2 puro	55,18	25,82	0,356
0,05 La/ TiO_2	52,13	18,45	0,256
4 Ag/ TiO_2	51,99	23,71	0,308
2 Ag-La/ TiO_2	53,07	26,80	0,346
3 Ag-La/ TiO_2	61,36	28,26	0,434
4 Ag-La/ TiO_2	53,30	23,94	0,319

*Determinado pelo volume de N_2 adsorvido em $P/P_0 = 0,99$.

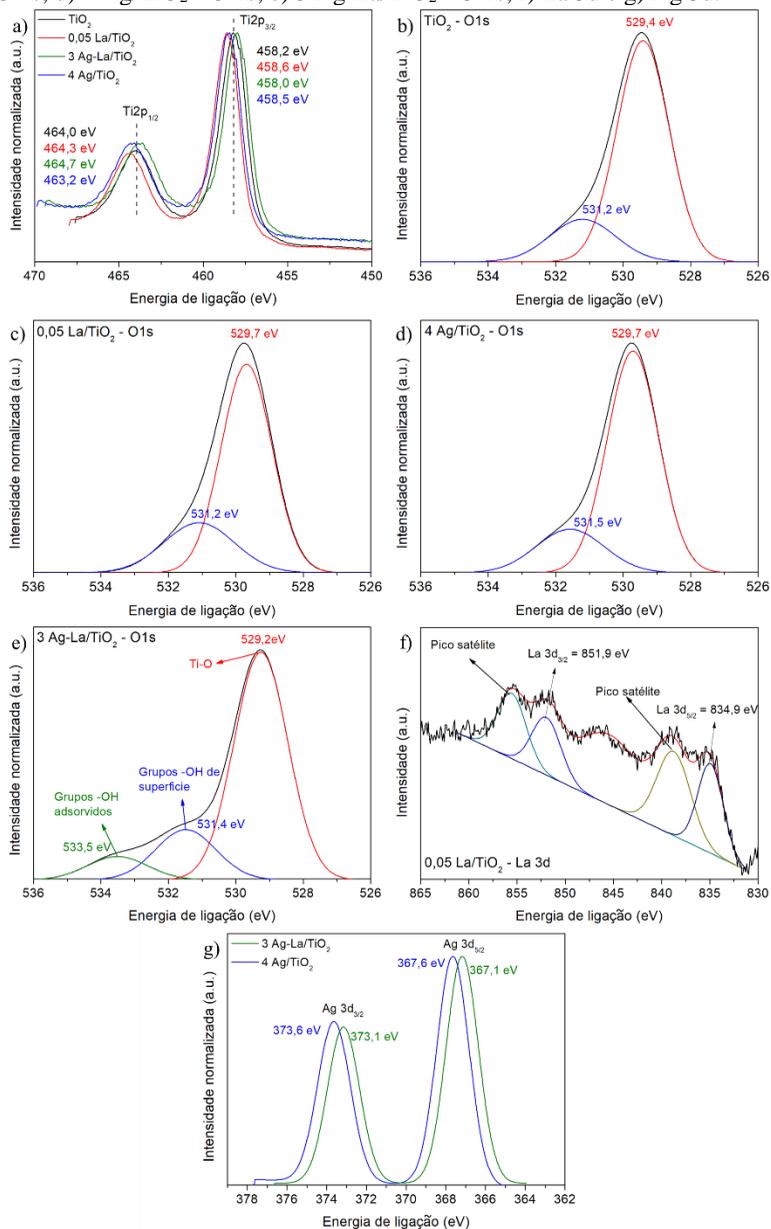
Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

A presença de meso e macroporos pode ser favorável do ponto de vista fotocatalítico. Yu et al. (2007) observaram que a existência de uma estrutura hierárquica de meso e macroporos promoveu aumento da atividade fotocatalítica e que os macroporos podem servir como rotas de transporte de fótons para o interior dos aglomerados.

5.5 ANÁLISE DE XPS

A análise de XPS revela características importantes relacionadas à composição e à química de superfície de materiais sólidos. Os espectros XPS obtidos para os materiais TiO_2 puro, 0,05 La/ TiO_2 , 3 Ag-La/ TiO_2 e 4 Ag/ TiO_2 correspondendo aos níveis Ti 2p, O 1s, La 3d e Ag 3d são apresentados na Figura 5.9.

Figura 5.9 – Espectro XPS das regiões: a) Ti 2p; b) TiO₂ - O 1s; c) 0,05 La/TiO₂ - O 1s; d) 4 Ag/TiO₂ - O 1s; e) 3 Ag-La/TiO₂ - O 1s; f) La 3d e g) Ag 3d.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

O espectro da região Ti 2p do TiO₂ puro pode ser dividido em dois picos, um em 463,0 eV (Ti 2p_{1/2}) e outro em 458,2 eV (Ti 2p_{3/2}), que correspondem à presença de Ti⁴⁺ na estrutura tetragonal (KUMARESAN et al., 2011; WANG et al., 2015a). Pode-se observar que a dopagem com lantânio e o recobrimento com prata causaram um deslocamento positivo na energia de ligação Ti 2p_{3/2} de 0,4 eV e 0,3 eV, respectivamente. O deslocamento do espectro Ti 2p para energias de ligação maiores indica que a carga positiva do titânio aumentou devido a uma possível redistribuição eletrônica causada pela presença dos elementos La e Ag que diminuiu a densidade de elétrons no titânio e aumentou, consequentemente, sua energia de ligação (GUAN et al., 2015). Este efeito indica a existência de apenas Ti⁴⁺ na superfície dos fotocatalisadores 0,05 La/TiO₂ e 4 Ag/TiO₂ e confirma a ausência do estado reduzido Ti³⁺ (LIU et al., 2016). Por outro lado, um deslocamento negativo de 0,2 eV pode ser observado na energia de ligação do Ti 2p_{3/2} na amostra 3 Ag-La/TiO₂, indicando a presença de espécies Ti³⁺ (LI; FENG, 2016).

Os espectros referentes à região O 1s são apresentados nas Figuras 5.9b-e. O espectro O 1s de todas as amostras é composto, principalmente, de duas energias de ligação localizadas próximas a 529,4 eV e 531,2 eV (valores para o TiO₂ puro), que correspondem ao oxigênio da ligação Ti-O que compõe a rede cristalina do TiO₂ e ao oxigênio dos grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície do fotocatalisador, respectivamente (WANG et al., 2015a; PENG et al., 2015). Um pico de energia de ligação maior centrado em 533,5 eV foi identificado somente na amostra 3 Ag-La/TiO₂ e que pode ser atribuído ao oxigênio adsorvido na superfície, oriundo, principalmente, da adsorção de moléculas de água (WANG et al., 2015a). Esta característica pode estar relacionada com a formação de uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície devido à presença de espécies Ti³⁺, evidenciada pelo deslocamento negativo na energia de ligação de Ti 2p_{3/2}. As vacâncias de oxigênio são centros reativos que podem ser estabilizados por meio da adsorção de oxigênio molecular ou moléculas de água, causando o aumento da concentração de oxigênio e de grupos -OH na superfície do material (PACCHIONI, 2003). Além disso, a concentração dos grupos -OH na superfície também aumentou na amostra 0,05 La/TiO₂ em relação ao TiO₂ puro, como indicado pela intensidade da curva azul na Figura 5.9c e pelo aumento da quantidade de oxigênio nesta amostra (Tabela 5.3). Este resultado está em acordo com os apresentados na literatura de que a dopagem com lantânio promove o aumento dos grupos -OH na superfície (GRUJIC-BROJČIN et al., 2014; TOBALDI et al. 2014). Os grupos -OH promovem a

separação das cargas fotogeradas atuando positivamente no aumento da eficiência fotocatalítica (WANG et al., 2015a; LEI et al., 2016).

A Figura 5.9f mostra o espectro XPS da região La 3d, o qual apresenta picos de energias de ligação em 834,9 eV e 851,9 eV acompanhados de dois picos satélite. Estas características correspondem ao estado La 3d do óxido de lantânio (La_2O_3), indicando que o nitrato de lantânio foi transformado em óxido durante o processo de calcinação (KHALID et al., 2012; LI; FENG, 2016). Comparando com a energia de ligação do La_2O_3 puro (835,1 eV) (MOULDER et al., 1992), o pequeno deslocamento em La 3d_{5/2} para energias de ligação menores (834,9 eV) é um forte indício da formação de ligações Ti-O-La (LIU et al., 2016). A formação desta ligação gera um desequilíbrio de cargas que pode ter resultado no aumento dos grupos -OH na superfície do material 0,05 La/TiO₂ (RESZCZYŃSKA et al., 2014), como evidenciado no espectro O 1s desta amostra (Figura 5.9c).

Os espectros da região Ag 3d das amostras 3 Ag-La/TiO₂ e 4 Ag/TiO₂ são apresentados na Figura 5.9g. As energias de ligação dos níveis Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2} são 367,1 eV e 373,1 eV para a amostra 3 Ag-La/TiO₂ e 367,6 eV e 373,6 eV para a amostra 4 Ag/TiO₂, respectivamente, com distância de 6,0 eV entre os *spins*. Esta característica corresponde à prata metálica (DONG-HUI et al., 2012; ZHANG et al., 2012; LEI; XUE; YANG, 2014; PENG et al., 2017), confirmando os resultados obtidos na análise DRX. Comparando com a prata metálica pura (368,3 eV para Ag 3d_{5/2} e 374,3 eV para Ag 3d_{3/2}), as energias de ligação Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2} das amostras avaliadas foram deslocadas para energias menores, sendo um indício de que elétrons podem ter sido transferidos do TiO₂ para as NPs de Ag, indicando uma forte interação entre as duas estruturas (DONG-HUI et al., 2012; WANG et al., 2013). O espectro La 3d não foi identificado na amostra 3 Ag-La/TiO₂ possivelmente devido à presença das NPs de Ag recobrando a superfície em concentrações muito maiores que a de lantânio.

A Tabela 5.3 apresenta a quantificação em percentagem atômica dos elementos Ti, O, La e Ag obtidas por XPS. Comparando com as percentagens atômicas de dopagem correspondentes (0,01% de La em 0,05 La/TiO₂; 1,13% e 1,52% de Ag em 3 Ag-La/TiO₂ e 4 Ag/TiO₂, respectivamente), nota-se que as concentrações obtidas por XPS são maiores do que as concentrações teóricas, indicando que tanto o lantânio como a prata estão dispersos na superfície dos materiais.

Tabela 5.3 – Quantificação por XPS dos elementos Ti, O, La e Ag presentes nas amostras avaliadas.

	TiO ₂ puro	0,05 La/TiO ₂	3 Ag- La/TiO ₂	4 Ag/TiO ₂
Ti 2p (% atômica)	24,76	22,19	22,27	21,32
O 1s (% atômica)	75,24	77,57	75,71	75,73
La 3d (% atômica)		0,24	-	-
Ag 3d (% atômica)		-	2,02	2,95

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

5.6 PROPRIEDADES ÓTICAS

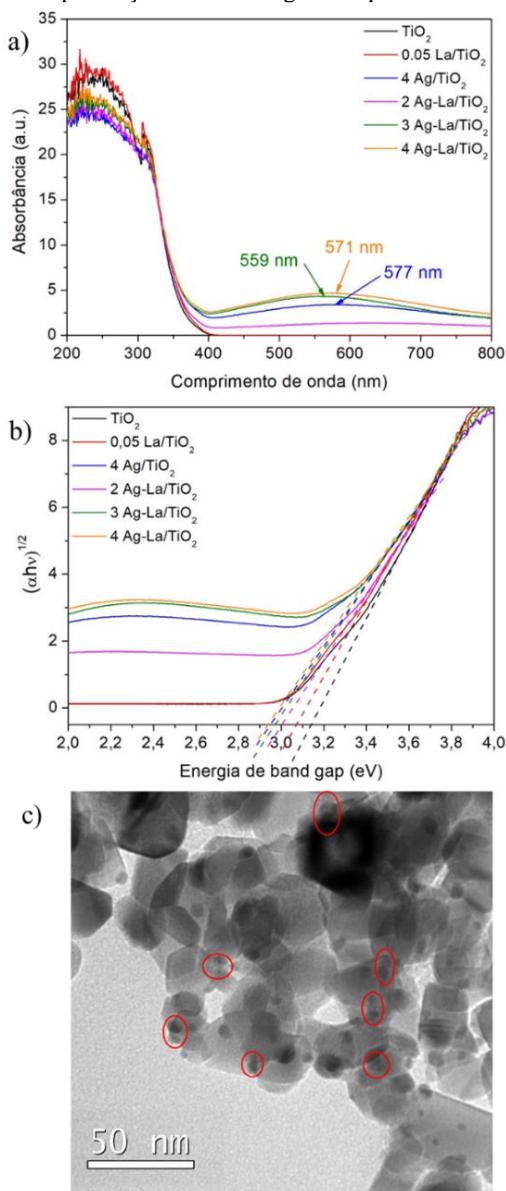
A Figura 5.10 apresenta o espectro de absorção na região UV-visível dos fotocatalisadores TiO₂ puro, 0,05 La/TiO₂ e os recobertos com prata. Observa-se que as amostras TiO₂ puro e 0,05 La/TiO₂ não absorvem radiação na região do visível ($\lambda > 400$ nm) e apresentam uma borda de absorção íngreme na região UV. Esta borda corresponde à transferência de carga da banda de valência formada por orbitais 2p dos ânions O²⁻ para a banda de condução formada por orbitais 3d_{t2g} dos cátions Ti⁴⁺ (MOGAL et al., 2014). Contudo, a dopagem com lantânio promoveu um pequeno deslocamento na borda de absorção, o que reduziu o valor de E_{bg} de 3,17 eV (TiO₂ puro) para 3,08 eV, como apresentado na Tabela 5.4. A E_{bg} foi determinada extrapolando a região linear da curva $(ah\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, como mostrado na Figura 5.10b.

Tabela 5.4 – Energia de *band gap* (E_{gb}) determinados a partir dos espectros de refletância difusa e pico de absorção RPSL nas amostras decoradas com prata.

Amostra	E_{bg} (eV)	Pico RPSL
TiO ₂ puro	3,17	-
0,05 La/TiO ₂	3,08	-
4 Ag/TiO ₂	2,95	577
2 Ag-La/TiO ₂	3,00	-
3 Ag- La/TiO ₂	2,97	559
4 Ag- La/TiO ₂	2,95	571

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Figura 5.10 – a) Espectro de absorção UV-visível e b) determinação da energia de *band gap* dos fotocatalisadores avaliados. c) Imagem TEM da amostra 3 Ag-La/TiO₂ indicando a presença de NPs de Ag muito próximas.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

O efeito da dopagem com lantânio nas propriedades óticas do TiO_2 está relacionado, principalmente, com a formação da ligação Ti-O-La na superfície (GRUJÍC-BROJČIN et al., 2014), como discutido no item 3.1. As ligações Ti-O-La podem induzir à formação de vacâncias de oxigênio e de espécies Ti^{3+} , resultando em níveis de energia abaixo da banda de condução do TiO_2 que desloca a borda de absorção para níveis de menor energia (CAI et al., 2013; LAN et al., 2014). Contudo, a presença de espécies Ti^{3+} na amostra 0,05 La/ TiO_2 não foi identificada na análise XPS, apesar das ligações Ti-O-La terem sido confirmadas.

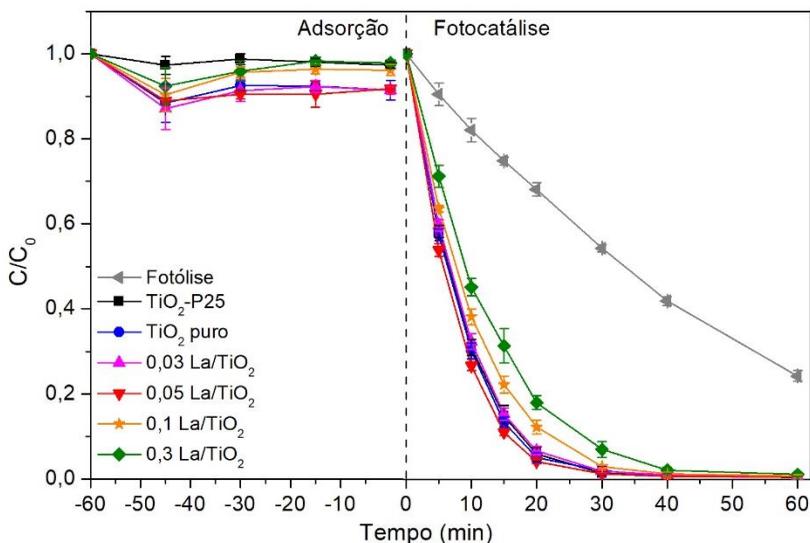
O recobrimento com prata causou um pequeno deslocamento na borda de absorção dos materiais hospedeiros, o que resultou em uma pequena diminuição da E_{bg} (Tabela 5.4). Contudo, o maior efeito da prata foi no aumento da absorção na região do visível (400 - 800 nm), como pode ser observado na Figura 5.10a. Este efeito é atribuído aos mecanismos da RPSL das NPs de prata. Uma vez que o efeito RPSL depende do tamanho e do formato das NPs plasmônicas, espectros de absorção que compreendem toda a faixa do visível indicam a existência de NPs de diferentes tamanhos, estando de acordo com os histogramas das Figuras 5.5g-j. A intensidade de absorção aumentou com a concentração de prata, sendo que acima de 3% (razão molar) é possível notar o surgimento de picos largos de absorção plasmônica, centrados entre 559 a 571 nm nos materiais Ag-La/ TiO_2 e em 577 nm na amostra 4 Ag/ TiO_2 , como apresentado na Tabela 5.4. Picos relacionados à RPSL da prata estão, geralmente, localizados entre 400 e 500 nm (LIU et al., 2014; ASAPU et al., 2017; LEE et al., 2017) e o deslocamento destes picos para comprimentos de onda maiores pode ser ocasionado por NPs de prata que estão muito próximas umas das outras (PENG et al., 2017). Quando expostas à radiação, estas NPs são acopladas devido ao efeito plasmônico local, deslocando o pico de RPSL. De fato, a Figura 5.10c mostra a ocorrência de várias NPs de Ag muito próximas na amostra 3 Ag-La/ TiO_2 , o que também foi observado nas amostras 4 Ag-La/ TiO_2 e 4 Ag/ TiO_2 . Vale ressaltar que 2 Ag-La/ TiO_2 não apresentou picos de absorção relacionados aos efeitos RPSL, possivelmente devido às NPs de Ag serem menores nesta amostra.

5.7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB IRRADIAÇÃO UV-VISÍVEL

5.7.1 Atividade dos fotocatalisadores La/TiO₂

A Figura 5.11 apresenta o resultado da descoloração do AM utilizando os fotocatalisadores dopados com lantânio em comparação com o TiO₂ puro e o TiO₂-P25. Os materiais TiO₂ puro, 0,03 La/TiO₂ e 0,05 La/TiO₂ apresentam as maiores capacidades adsorptivas. Adsorveram aproximadamente 8% da concentração total de corante, enquanto que o TiO₂-P25 e os materiais dopados com 0,1 e 0,3% de lantânio adsorveram apenas 3%. Apesar da literatura relatar que os lantanídeos podem concentrar compostos orgânicos na superfície do fotocatalisador pela interação dos grupos funcionais com o orbital 4f, este efeito não favoreceu a adsorção do AM nos materiais dopados com lantânio. Além disso, a área superficial do 0,05 La/TiO₂ foi muito similar à área do TiO₂ puro, o que pode explicar o desempenho obtido na adsorção do corante.

Figura 5.11 – Cinética da descoloração do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores dopados com lantânio em diferentes razões molares (0,03 - 0,3) ([AM] = 10 mg·l⁻¹; [Catalisador] = 1,0 g·l⁻¹; radiação UV-visível).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

O fotocatalisador 0,05 La/TiO₂ apresentou a melhor atividade fotocatalítica dentre os dopados, sendo que o aumento ou a diminuição

desta concentração de dopagem levou à diminuição da atividade, como demonstrado na Tabela 5.5 e na Figura 5.11. A diminuição da concentração de 0,05% para 0,03% é insuficiente para promover as alterações necessárias que levem ao aumento da atividade e, ao mesmo tempo, o aumento da concentração acima de 0,05% pode resultar na formação de centros que favorecem a recombinação eletrônica. Além disso, a amostra 0,05 La/TiO₂ também apresentou um aumento da atividade em relação ao TiO₂ puro e ao TiO₂-P25, possivelmente devido ao aumento dos grupos –OH na superfície e à redução do tamanho dos aglomerados.

Os resultados cinéticos foram submetidos ao teste de Tukey de modo a verificar se as diferenças observadas são estatisticamente significativas. A Tabela A.1 (Apêndice A) apresenta os resultados do teste estatístico, o qual mostrou que a resposta fotocatalítica da amostra 0,05 La/TiO₂ é estatisticamente diferente dos demais materiais preparados. Por outro lado, a atividade dos materiais TiO₂ puro, TiO₂-P25 e 0,03 La/TiO₂ são estatisticamente iguais. Desta forma, pode-se afirmar que 0,05% de lantânio é a concentração ótima para a dopagem do TiO₂, considerando a metodologia seguida neste trabalho. Estes resultados estão em concordância com os obtidos na tese de Colpani (2017), que utilizou a mesma metodologia aplicada neste trabalho para a obtenção de TiO₂ dopado com lantânio e samário (COLPANI, 2017).

Por fim, a descoloração via fotólise do poluente chegou a aproximadamente 75% após 60 min de reação. Contudo, a presença dos fotocatalisadores acelerou significativamente o processo, sendo que 99% da descoloração do AM foi atingida nos primeiros 30 min de reação com 0,05 La/TiO₂.

Tabela 5.5 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (*k*) para a fotólise e para os fotocatalisadores puros e dopados com lantânio.

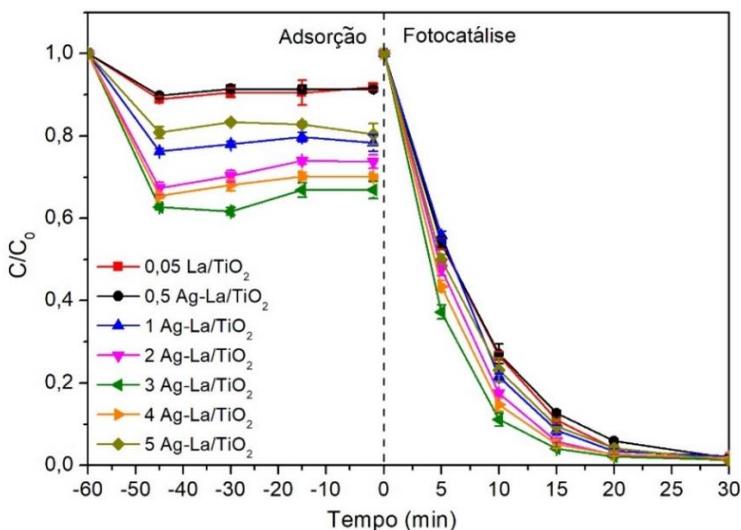
	<i>k</i> (min ⁻¹)	R ²
Fotólise	0,0193 ± 0,0004	0,9998
TiO ₂ - P25	0,1332 ± 0,0051	0,9926
TiO ₂	0,1372 ± 0,0038	0,9914
0,03 La/TiO ₂	0,1281 ± 0,0046	0,9937
0,05 La/TiO ₂	0,1528 ± 0,0017	0,9936
0,1 La/TiO ₂	0,1018 ± 0,0019	0,9983
0,3 La/TiO ₂	0,0871 ± 0,0023	0,9960

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

5.7.2 Atividade dos fotocatalisadores Ag-La/TiO₂

Após a determinação da concentração ótima de dopagem com lantânio (0,05%), seguiu-se para o recobrimento do material 0,05 La/TiO₂ com prata utilizando o método de fotodeposição. A Figura 5.12 apresenta o processo de adsorção dos fotocatalisadores recobertos com 0,5 a 5,0% de prata. Observa-se que a concentração de prata de 0,5% não causou modificações no processo de adsorção em relação ao material dopado 0,05 La/TiO₂. No entanto o aumento na concentração de prata de 1% à 3% aumentou gradualmente a adsorção do corante, sendo que 3 Ag-La/TiO₂ apresentou a maior capacidade de adsorção dentre os fotocatalisadores recobertos. Este resultado está em concordância com a área superficial BET (vide Tabela 5.2) e com a distribuição do tamanho dos aglomerados (Figura 5.7). Além disso, o aumento da concentração de prata para 4% e 5% levou à diminuição da capacidade de adsorção. O aumento da adsorção do TiO₂ devido à incorporação da prata foi observado por vários autores na literatura (KREJČÍKOVÁ et al., 2012; LEI et al., 2014; MOGAL et al., 2014; NG et al., 2016).

Figura 5.12 – Cinéticas da descoloração do AM utilizando os fotocatalisadores dopados com 0,05% de lantânio e recobertos com prata em diferentes razões molares (0,5 a 5,0%) ([AM] = 10 mg·l⁻¹; [Catalisador] = 1,0 g·l⁻¹; radiação UV-visível).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

A Figura 5.12 mostra também as cinéticas de descoloração do AM na presença dos fotocatalisadores Ag-La/TiO₂ em radiação UV-visível. Para facilitar a visualização das curvas e diferenciá-las, somente os

primeiros 30 min da reação foram apresentados, visto que o AM foi praticamente descolorido até este tempo. Nota-se um aumento gradual no desempenho fotocatalítico até a concentração de 3% de prata. O aumento desta concentração para 4% e 5% promoveu a diminuição da atividade, como pode ser observado a partir dos valores de k (min^{-1}) apresentados na Tabela 5.6. Desta forma, a concentração de 3% de prata pode ser considerada como a concentração ótima para o recobrimento de 0,05 La/TiO₂ seguindo a metodologia aplicada nesta tese. A fim de facilitar a visualização, um gráfico comparando as cinéticas de descoloração do corante empregando os fotocatalisadores TiO₂-P25, TiO₂ puro, 0,05 La/TiO₂ e 3 Ag-La/TiO₂ foi elaborado e apresentado na Figura A.2 do Anexo A.

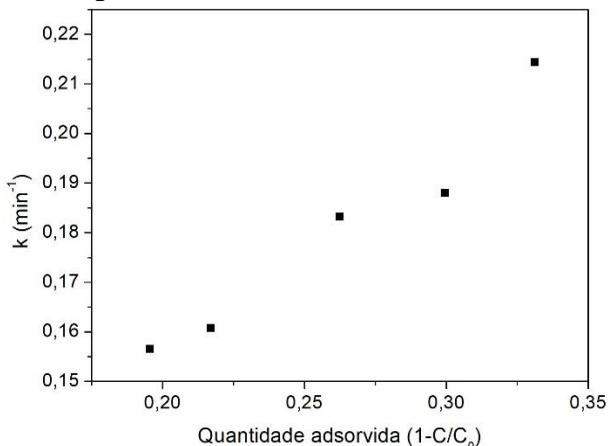
Tabela 5.6 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k) para descoloração do AM com os fotocatalisadores Ag-La/TiO₂.

Fotocatalisador	k (min^{-1})	R^2
0,5 Ag-La/TiO ₂	$0,1380 \pm 0,0016$	0,9987
1 Ag-La/TiO ₂	$0,1607 \pm 0,0027$	0,9961
2 Ag-La/TiO ₂	$0,1832 \pm 0,0026$	0,9977
3 Ag-La/TiO ₂	$0,2144 \pm 0,0055$	0,9964
4 Ag-La/TiO ₂	$0,1879 \pm 0,0051$	0,9978
5 Ag-La/TiO ₂	$0,1565 \pm 0,0082$	0,9986

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Além disso, a comparação dos resultados da adsorção com o desempenho fotocatalítico (valores de k) dos compostos Ag-La/TiO₂ demonstra que a atividade está diretamente relacionada com o aumento da adsorção, como mostra a Figura 5.13. Desta forma, o aumento da área superficial e a formação de aglomerados menores teve papel importante no aumento da atividade fotocatalítica dos materiais recobertos com prata.

Figura 5.13 – Comparação entre as tendências de adsorção e da atividade dos fotocatalisadores Ag-La/TiO₂.

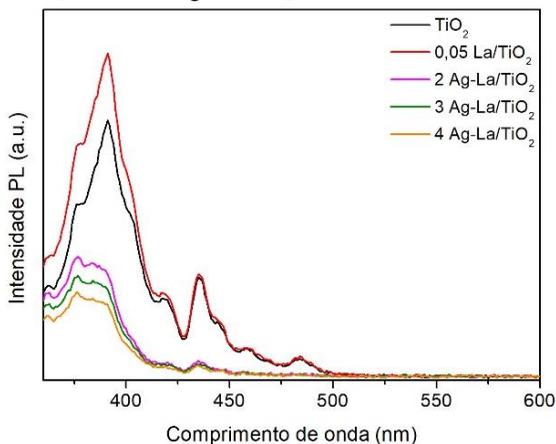


Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Além do aumento da adsorção, a melhoria na atividade fotocatalítica dos compostos Ag-La/TiO₂ pode estar relacionada ainda com a diminuição da recombinação eletrônica das cargas fotogeradas, como discutido no item 3.2. A redução da recombinação eletrônica é devido à alta afinidade da prata por elétrons e à formação da barreira de Schottky (vide item 2.2.3) na interface metal-semicondutor (MOHAMED; KAIROU, 2011). Para confirmar este efeito, as amostras 2, 3 e 4 Ag-La/TiO₂ foram submetidas à análise de fotoluminescência (PL), cujo resultado é apresentado na Figura 5.14. As amostras Ag-La/TiO₂ apresentaram as menores intensidades de PL, indicando que, de fato, a presença da prata diminuiu a recombinação eletrônica ao longo de todo o espectro de emissão. Por outro lado, a amostra 0,05 La/TiO₂ apresentou intensidade de emissão PL maior quando comparada ao TiO₂ puro, principalmente em 390 nm. Este pico está relacionado com a emissão de fótons pela transição indireta de elétrons no *band gap* (MEKSI et al., 2016). Observa-se que 4 Ag-La/TiO₂ apresentou a menor intensidade PL dentre os materiais avaliados, indicando que a recombinação é menor nesta amostra. Apesar disso, a atividade máxima foi obtida para a concentração de prata de 3%, material que segundo os resultados da Figura 5.14 apresenta maior recombinação eletrônica comparado a 4 Ag-La/TiO₂. Este resultado mostra que a melhoria da atividade fotocatalítica possivelmente resultou da sinergia entre a redução

da recombinação eletrônica e o aumento da capacidade adsorptiva dos materiais recobertos com prata.

Figura 5.14 – Espectro de fotoluminescência (PL) dos fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La/TiO}_2$ e $2, 3$ e 4 Ag-La/TiO_2 .



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

O efeito da RPSL é outro fator que pode ter atuado na melhoria da atividade fotocatalítica destes materiais. Como discutido no item 2.2.3, a RPSL pode aumentar a concentração de cargas no semicondutor por meio de três mecanismos: sensibilização (injeção direta de carga), transferência de energia por campo eletromagnético próximo (TECEP) e dispersão de fótons. Na sensibilização, elétrons das NPs plasmônicas são transferidos para a BC do TiO_2 , os quais serão sequestrados por agentes redutores (como o O_2 , principalmente), enquanto que as lacunas geradas podem participar de reações de oxidação brandas. Contudo, sob radiação UV-visível, a contribuição das reações das lacunas das NPs de prata será pequena, pois as lacunas geradas no semicondutor possuem capacidade oxidativa muito maior do que aquelas geradas no metal nobre (LEE et al., 2017). Por outro lado, o mecanismo de TECEP baseia-se na interação entre o TiO_2 e o forte campo elétrico induzido pela RPSL nas NPs de Ag. A transferência de energia deste campo elétrico para o semicondutor pode induzir a formação de pares e^-h^+ , caso a intensidade do campo seja suficientemente grande para superar a E_{bg} do TiO_2 (ZHANG et al., 2013). No entanto, a análise DRS mostrou claramente que o pico de RPSL ocorre entre 559 a 571 nm, comprimentos de onda que correspondem à 2,22 a 2,15 eV, respectivamente. Comparando-se estes valores com as E_{bg} das

amostras 2, 3 e 4 Ag-La/TiO₂ (3,00 a 2,95 eV), percebe-se que a energia de ressonância das NPs de Ag não é suficiente para excitar o TiO₂ pelo mecanismo TECEP. Além disso, o reduzido tamanho das NPs de Ag (< 12 nm), determinado a partir das imagens de TEM, elimina a possibilidade de atuação do mecanismo de dispersão de fótons. Desta forma, considera-se que a injeção direta de cargas das NPs de Ag para a BC do TiO₂ seja o mecanismo mais provável de atuação da RPSL neste sistema.

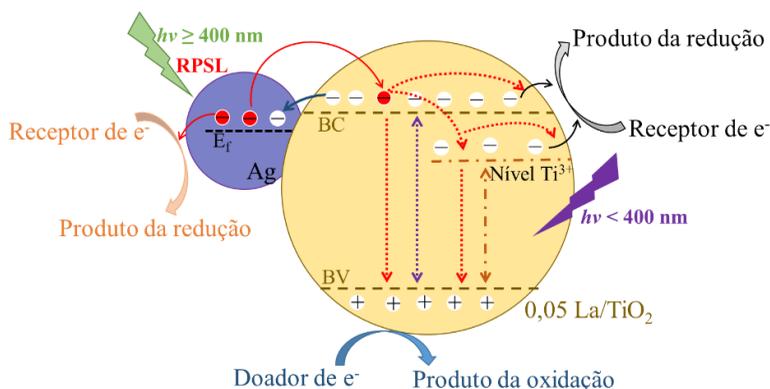
O aumento da atividade fotocatalítica de materiais Ag/TiO₂ na presença simultânea de radiação UV e visível tem sido relatada na literatura (LIU et al., 2014; LEE et al., 2017). Liu et al. (2014) aplicaram fotocatalisadores Ag/TiO₂, obtidos a partir da redução química de AgNO₃ assistida por ultrassom, na redução do CO₂ para produção de metanol. Os resultados mostraram que o rendimento da reação foi de 405,2 μmol de metanol/g-cat em radiação UV-visível, enquanto que somente 130,3 μmol/g-cat e 89,7 μmol/g-cat foram produzidos sob radiação UV e visível, respectivamente. Nesta mesma direção, Lee et al. (2017) aplicaram Ag/TiO₂ na degradação fotocatalítica do ácido salicílico. A resposta fotocatalítica foi aproximadamente duas vezes mais rápida sob radiação UV-visível do que somente sob radiação UV, demonstrando claramente que o aumento da atividade fotocatalítica foi promovido pelos efeitos de RPSL induzidos pelas NPs de Ag. Contudo, os autores destacaram que sob irradiação UV-visível existe uma grande possibilidade de que a sensibilização por RPSL diminua a separação dos pares e⁻-h⁺ no TiO₂. Para investigar esta hipótese, os autores recobriram as NPs de Ag com SiO₂, as quais foram posteriormente ancoradas sobre o semiconductor. O filme de SiO₂ sobre as NPs de Ag impede a sensibilização via RPSL e a transferência de cargas do TiO₂ para o metal. Este procedimento resultou no aumento da atividade fotocatalítica, confirmando o efeito negativo da sensibilização via RPSL em radiação UV-visível. Neste caso, o aumento da atividade se deu pelo mecanismo TECEP juntamente com a excitação do TiO₂.

Este efeito negativo da sensibilização via RPSL ocorre porque os elétrons que são injetados na BC do TiO₂ podem recombinar ao invés de participar das reações. Por outro lado, a reação entre elétrons e receptores na superfície das NPs de metal nobre é a chave para o efeito positivo da RPSL (LIN et al., 2015). Além disso, Lin et al. (2015) demonstraram que a excitação sinérgica do fotocatalisador Au/TiO₂, utilizando-se uma proporção de intensidade adequada entre radiação UV e luz visível, foi capaz de otimizar a eficiência fotocatalítica, minimizando o efeito negativo da sensibilização via RPSL.

Considerando estes resultados da literatura, um mecanismo para a transferência de cargas entre as NPs de Ag e o material 0,05 La/TiO₂ é proposto tendo em vista os possíveis efeitos (positivos e negativos) da sensibilização via RPSL em radiação UV-visível, como mostra a Figura 5.15. A parte visível da radiação irá atuar sobre as NPs de Ag, resultando em elétrons que poderão reagir com receptores (como o oxigênio ou moléculas do poluente) e serão transferidos para a BC do TiO₂, onde poderão participar de reações de redução ou recombinar com as lacunas na BV do TiO₂. Por outro lado, a parte UV da radiação será absorvida pelo composto 0,05 La/TiO₂, formando pares e⁻-h⁺. Os elétrons participarão de reações de redução ou recombinarão com as lacunas, que por sua vez poderão reagir com doadores de elétrons (moléculas de água, por exemplo). As vacâncias geradas pela dopagem com lantânio e recobrimento com prata, indicadas na análise XPS, são representadas pelo nível Ti³⁺. Estas espécies aprisionam elétrons, aumentando o tempo de vida das cargas fotogeradas.

Este mecanismo de trocas de cargas ajuda a entender o decaimento da atividade com o aumento da concentração de prata acima de 3%, mesmo a recombinação eletrônica sendo menor na amostra 4 Ag-La/TiO₂. Quanto maior a quantidade de NPs de Ag, maior é o efeito da sensibilização via RPSL e maior é a possibilidade da recombinação eletrônica em radiação UV-visível.

Figura 5.15 – Proposta de mecanismo de transferência de cargas nos materiais Ag-La/TiO₂ considerando a sensibilização via RPSL e a excitação via *band gap* do 0,05 La/TiO₂.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Por fim, pode-se assumir que a performance fotocatalítica dos materiais Ag-La/TiO₂ em radiação UV-visível é resultado da combinação

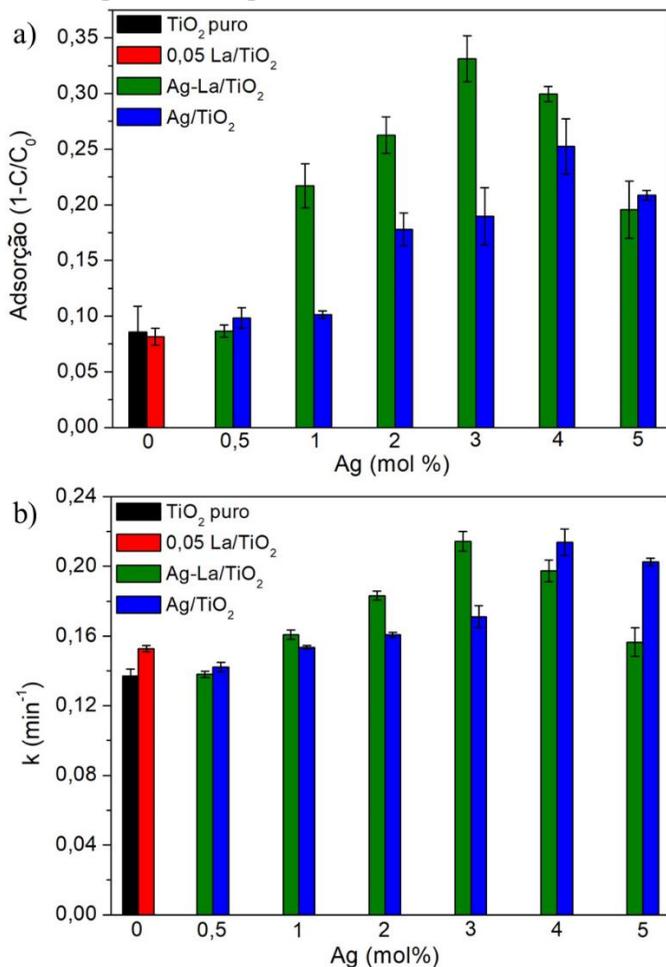
de uma série de fatores, dentre eles a diminuição do tamanho dos agregados, o aumento da área superficial, o aumento das vacâncias e dos grupos $-OH$ de superfície e a melhoria nas propriedades óticas e eletrônicas.

5.7.3 Atividade dos fotocatalisadores Ag/TiO₂

A atividade dos fotocatalisadores Ag/TiO₂ foi avaliada com o objetivo de verificar se a performance fotocatalítica dos materiais Ag-La/TiO₂ de fato resultou da presença da prata e do lantânio na mesma estrutura. Os fotocatalisadores Ag/TiO₂ foram preparados seguindo o mesmo procedimento adotado para o recobrimento com prata do material 0,05 La/TiO₂. A substituição de 0,05 La/TiO₂ por TiO₂ puro é a única diferença entre os dois casos.

A Figura 5.16a apresenta a comparação entre o processo de adsorção dos fotocatalisadores TiO₂-P25, TiO₂ puro, 0,05 La/TiO₂, Ag-La/TiO₂ e Ag/TiO₂. Observa-se que o recobrimento com prata de ambos os materiais, TiO₂ puro e 0,05 La/TiO₂, aumentou a capacidade adsortiva dos mesmos nos intervalos de concentração de prata de 1 a 5% nos materiais Ag-La/TiO₂ e de 2 a 5% nos materiais Ag/TiO₂. Contudo, Ag-La/TiO₂ apresentou maior capacidade de adsorção do que os materiais Ag/TiO₂, sendo uma evidência de que a interação entre a prata e o lantânio pode ter gerado um maior número de sítios e de defeitos de superfície que favorecem a adsorção. Ademais, os resultados da caracterização mostraram que 3 Ag-La/TiO₂ apresenta maior área superficial e menor tamanho de aglomerados do que 4 Ag/TiO₂. Em geral, as diferenças são mais significativas para concentrações de prata entre 1 e 3%. O aumento ou diminuição desta concentração diminui as diferenças e até mesmo iguala as capacidades adsortivas, como é o caso para as concentrações de 0,5 e 5% de Ag. Apesar da amostra 4 Ag/TiO₂ ter apresentado área superficial similar ao TiO₂ puro, sua capacidade adsortiva foi significativamente maior. O mesmo pode ser observado quando as capacidades adsortivas dos materiais 2 e 4 Ag-La/TiO₂ são comparadas com aquela obtida com 0,05 La/TiO₂. Essas amostras apresentaram áreas superficiais muito próximas, porém a adsorção foi favorecida em Ag-La/TiO₂. Esta característica pode estar relacionada com a tendência de formação de aglomerados menores nas amostras recobertas com prata (Ag/TiO₂ e Ag-La/TiO₂).

Figura 5.16 – Comparação entre os resultados do processo de adsorção (a) e da cinética de descoloração do AM (b) dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, TiO_2 puro, 0,05 La/ TiO_2 , Ag-La/ TiO_2 e Ag/ TiO_2 .

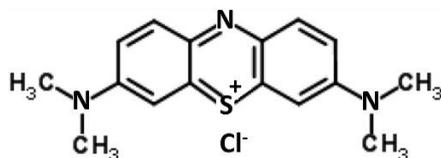


Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Além da formação de aglomerados menores, outra hipótese que explicaria este comportamento seria o aumento da acidez superficial do TiO_2 e 0,05 La/ TiO_2 com o recobrimento com prata. O aumento da acidez superficial favorece a adsorção de compostos aromáticos heterocíclicos catiônicos com enxofre, como é o caso do AM (estrutura molecular é mostrada na Figura 5.17) (CHEN et al., 2013; NAIR; HUSSAIN;

TATARCHUK, 2013). Ademais, a literatura relata que a prata pode formar ligações de coordenação com átomos de nitrogênio (LV et al., 2009). A formação de ligações Ag–N com os átomos de nitrogênio presentes na molécula do corante é mais uma hipótese para o aumento da interação do AM com a superfície dos fotocatalisadores com prata.

Figura 5.17 – Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: Adaptado de Mouni et al. (2018).

O desempenho fotocatalítico dos materiais TiO₂-P25, TiO₂ puro, 0,05 La/TiO₂, Ag-La/TiO₂ e Ag/TiO₂ foi comparado por meio da constante de velocidade cinética de pseudo-primeira ordem (*k*) na Figura 5.16b. Observa-se que ambos os materiais recobertos apresentaram valores de *k* superiores ao TiO₂ puro, evidenciando a influência positiva da prata na atividade fotocatalítica do semiconductor. O diagrama demonstra que a atividade nos materiais Ag/TiO₂ aumentou até a concentração de 4% de prata (valores de *k* para Ag/TiO₂ são apresentados na Tabela 5.7), quando atinge o mesmo desempenho fotocatalítico do material 3 Ag-La/TiO₂. Desta forma, a dopagem com lantânio fez com que uma menor quantidade de prata fosse necessária para que a atividade máxima fosse atingida. Além disso, nota-se que a performance fotocatalítica dos materiais Ag/TiO₂ também está diretamente relacionada com o processo de adsorção, indicando que o aumento da adsorção foi fundamental para a atividade de ambos os compostos Ag-La/TiO₂ e Ag/TiO₂.

As diferenças e as igualdades entre as constantes cinéticas (*k*) da Tabela 5.7 foram comprovadas estatisticamente por meio do método de Tukey para $p = 0,01$, cujos resultados são apresentados na Tabela A.2 do Apêndice A. Estes resultados corroboram com a hipótese desta tese de que a incorporação conjunta de prata e lantânio promove o aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂ em UV-visível. Isso ocorreu através da interação sinérgica entre o aumento das vacâncias de oxigênio, o aumento dos grupos –OH de superfície, o aumento da capacidade de adsorção, a diminuição da recombinação eletrônica e o efeito de sensibilização via RPSL.

Tabela 5.7 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k) para descoloração do AM com os fotocatalisadores Ag/TiO₂.

	k (min ⁻¹)	R ²
0,5 Ag/TiO ₂	0,1474 ± 0,0034	0,9976
1 Ag/TiO ₂	0,1535 ± 0,0010	0,9972
2 Ag/TiO ₂	0,1606 ± 0,0015	0,9977
3 Ag/TiO ₂	0,1710 ± 0,0065	0,9979
4 Ag/TiO ₂	0,2138 ± 0,0076	0,9982
5 Ag/TiO ₂	0,2025 ± 0,0027	0,9958

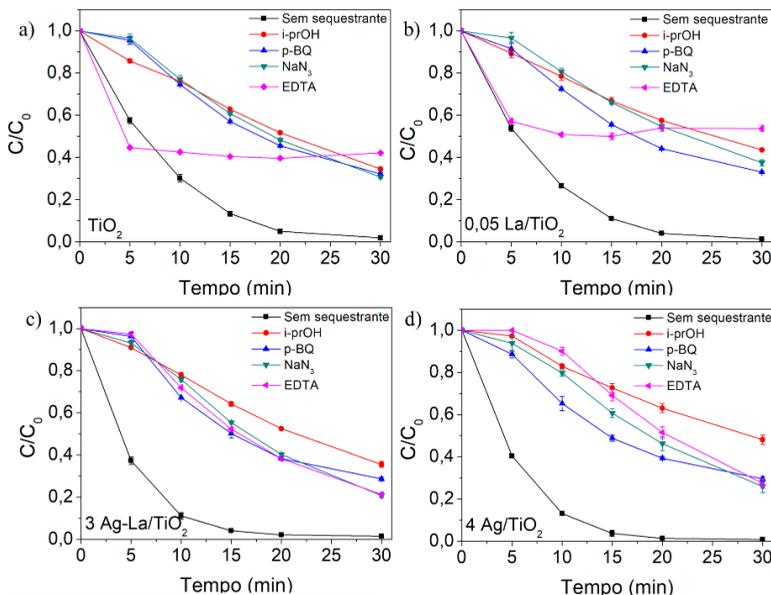
Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

5.7.4 Espécies reativas oxidativas em UV-visível

A detecção das ERO que influenciam a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos possibilita um entendimento mais detalhado dos mecanismos fotocatalíticos (GUO et al., 2015). Para tanto, os sequestrantes isopropanol (i-prOH, sequestrante de •OH), azida de sódio (NaN₃, sequestrante de ¹O₂), p-benzoquinona (p-BQ, sequestrante de O₂•⁻) e sal dissódico EDTA (EDTA, sequestrante de h⁺) foram utilizados e os resultados das reações são apresentados na Figura 5.18. Como mais de 99% da descoloração do corante foi atingida em 30 min, este tempo foi utilizado para a avaliação das ERO. Observa-se que a adição de todos os sequestrantes causou um certo grau de inibição na reação, sendo um indício de que possivelmente todas as espécies investigadas participaram da descoloração do corante. A presença dessas espécies reativas está de acordo com os resultados de Li et al. (2016), que verificaram a formação de •OH, O₂•⁻ e ¹O₂ na superfície do TiO₂ sob irradiação UV utilizando o método de espectrometria de ressonância paramagnética eletrônica.

Figura 5.18 – Determinação das espécies reativas que influenciam a descoloração do AM com os fotocatalisadores TiO₂ puro (a); 0,05 La/TiO₂ (b); 3 Ag-La/TiO₂

(c) e 4 Ag/TiO₂ (d) ([Sequestrante] = 2 mM; [AM] = 10 mg·l⁻¹; [Catalisador] = 1 g·l⁻¹).

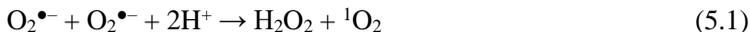


Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Observa-se que as lacunas fotogeradas atuaram de maneira distinta na descoloração do AM com os fotocatalisadores TiO₂ puro e 0,05 La/TiO₂ e com os recobertos com prata. No caso do TiO₂ puro e 0,05 La/TiO₂, as lacunas fotogeradas não influenciaram o processo durante os primeiros 5 min, pois não houve inibição da reação. Porém, após este tempo, a reação é totalmente inibida pela presença do sequestrante EDTA, indicando que, a partir desse momento, as lacunas tornam-se a principal espécie reativa responsável pela descoloração do AM. Para o TiO₂ puro, os radicais O₂^{•-} e ¹O₂ foram as principais espécies atuantes na reação durante os primeiros 5 min, pois a reação sofreu forte inibição com a adição de p-BQ e NaN₃. Para o 0,05 La/TiO₂, ¹O₂ foi a espécie que mais influenciou a reação nos 5 primeiros minutos.

Nos processos fotocatalíticos, a presença de ¹O₂ se deve à oxidação dos radicais O₂^{•-} com as lacunas formadas no TiO₂ (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), como discutido no item 2.1.2.1. Porém, a formação desta espécie é muito mais abrangente que isso. Ela pode ser formada pela (i) combinação entre ânions O₂^{•-}, (ii) reação entre o ânion O₂^{•-} e H₂O₂ ou •OH e (iii) pela sensibilização, onde o TiO₂ excitado

(TiO₂^{*}) transfere energia para o oxigênio molecular formando ¹O₂, como demonstrado nas Equações (5.1) a (5.4) (GUO et al., 2015):



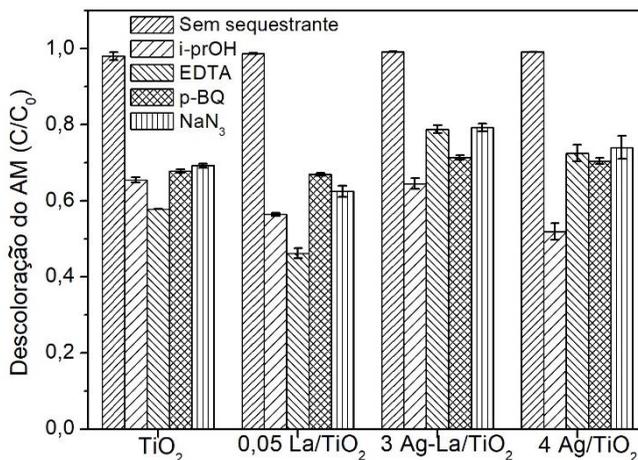
Além disso, a sensibilização do corante pode ter contribuído para a formação de ¹O₂ e O₂^{•-}, uma vez que o sistema é irradiado no UV-visível. Corantes geralmente apresentam absorção de luz na região do visível formando uma molécula energeticamente ativa. A formação de ¹O₂ por este mecanismo ocorre a partir da transferência de energia entre a molécula de corante excitada e o oxigênio molecular. Por outro lado, pode haver a transferência de elétrons da molécula excitada para a BC do TiO₂, o qual é posteriormente sequestrado por oxigênio molecular formando O₂^{•-} (BANCIROVA, 2011; ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015; SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2016).

Observa-se que, em geral, as lacunas tiveram papel mais importante na descoloração do AM com 0,05 La/TiO₂, como apresenta a Figura 5.19, o que pode explicar a maior influência dos radicais •OH nas reações com este catalisador ao final do processo fotocatalítico. Além disso, este comportamento pode ser um indício de que a separação de cargas é melhorada com a dopagem com lantânio devido aos defeitos de superfície induzidos pela ligação Ti-O-La (MEKSI et al., 2016).

No caso dos fotocatalisadores recobertos com prata, as espécies h⁺ participaram da reação desde o início (Figura 5.18). Contudo, a adição de EDTA não promoveu a inibição total da reação, indicando que outras espécies reativas também influenciaram a descoloração do corante, sendo os radicais •OH de maior importância. Nota-se, a partir da Figura 5.19, que a inibição promovida pela adição do isopropanol foi menor na reação com o fotocatalisador 3 Ag-La/TiO₂, mesmo este tendo o menor tamanho de aglomerados dentre as amostras avaliadas (vide Figura 5.7). Jassby et al. (2012) relataram que a geração de radicais •OH livres depende do tamanho e da estrutura dos aglomerados das NPs de TiO₂. Todavia, esta relação não é verificada para a amostra 3 Ag-La/TiO₂. Isso pode acontecer porque a inibição causada por um sequestrante específico depende de sua interação com outros radicais e produtos, de sua concentração e se o processo ocorre na superfície do fotocatalisador ou no *bulk* da solução. Os álcoois alifáticos de cadeia curta, como o metanol, o isopropanol e o tert-butanol, são fracamente adsorvidos na superfície do TiO₂, sendo considerados sequestrantes de •OH livres, ou seja, no *bulk* da solução

(CHEN et al., 2005). Nessa direção, Xiao et al. (2016) relataram que a oxidação na superfície teve maior impacto na degradação fotocatalítica de ácido oxálico com Ag/TiO_2 , enquanto que a oxidação no *bulk* teve menor efeito sobre o processo. Além disso, a relação direta entre a adsorção e a atividade fotocatalítica é outra indicação de que a oxidação superficial pode ser o mecanismo de degradação predominante nos materiais recobertos com prata, especialmente no caso do $3 \text{ Ag-La}/\text{TiO}_2$. O emprego de sequestrantes de radicais $\bullet\text{OH}$ da superfície, como o fluoreto de sódio (NaF), é uma maneira de avaliar esta hipótese (XIAO et al., 2016).

Figura 5.19 – Comparação da descoloração do AM com a adição de sequestrantes para os fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La}/\text{TiO}_2$, $3 \text{ Ag-La}/\text{TiO}_2$ e $4 \text{ Ag}/\text{TiO}_2$ ($[\text{Sequestrante}] = 2 \text{ mM}$; $[\text{AM}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$; tempo = 30 min.).

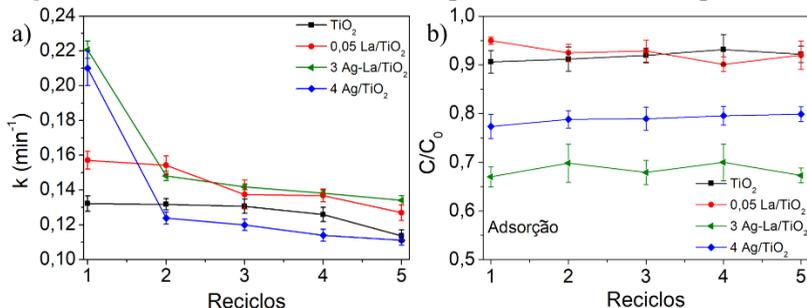


Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

5.7.5 Teste de estabilidade dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La}/\text{TiO}_2$, $3 \text{ Ag-La}/\text{TiO}_2$ e $4 \text{ Ag}/\text{TiO}_2$ foram submetidos a cinco ciclos consecutivos de reação com o objetivo de avaliar a estabilidade fotocatalítica sob irradiação UV-visível. Os resultados são apresentados na Figura 5.20.

Figura 5.20 – Teste de estabilidade dos fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La/TiO}_2$, 3 Ag-La/TiO_2 e 4 Ag/TiO_2 : a) variação da constante cinética k (min^{-1}) de descoloração do AM e b) capacidade adsorptiva dos fotocatalisadores em função do número de reciclos ($[\text{AM}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Observa-se na Figura 5.20a que a atividade fotocatalítica dos materiais 3 Ag-La/TiO_2 e 4 Ag/TiO_2 reduziu abruptamente após o primeiro ciclo de reação, tornando-se semelhante ou até mesmo menor que o desempenho da matriz hospedeira (no caso do 4 Ag/TiO_2) e continuou a diminuir gradualmente até o último reciclo. Apesar de ambos os fotocatalisadores recobertos com prata terem apresentado a mesma tendência de decaimento fotocatalítico, o desempenho do 3 Ag-La/TiO_2 permaneceu superior ao 4 Ag/TiO_2 e do TiO_2 puro. Isso pode ser atribuído à presença de lantânio, uma vez que o material $0,05 \text{ La/TiO}_2$ manteve, em geral, melhor desempenho fotocatalítico do que o TiO_2 puro. No entanto, a atividade do $0,05 \text{ La/TiO}_2$ também diminuiu ao longo dos cinco reciclos, sendo o TiO_2 puro o mais estável dentre os fotocatalisadores testados. Estes resultados demonstram que o recobrimento com prata desempenhou um papel fundamental no aumento da atividade fotocatalítica, porém apresentou efeito desvantajoso para a estabilidade do catalisador.

A diminuição da atividade fotocatalítica em reciclos sucessivos pode estar relacionada com a adsorção irreversível de poluentes e a perda de sítios ativos de adsorção (XIONG et al., 2011; WANG et al., 2017). Contudo, como pode ser observado na Figura 5.20b, a capacidade adsorptiva dos fotocatalisadores permaneceu praticamente a mesma durante os reciclos, indicando que a diminuição da atividade não está relacionada com o processo de adsorção.

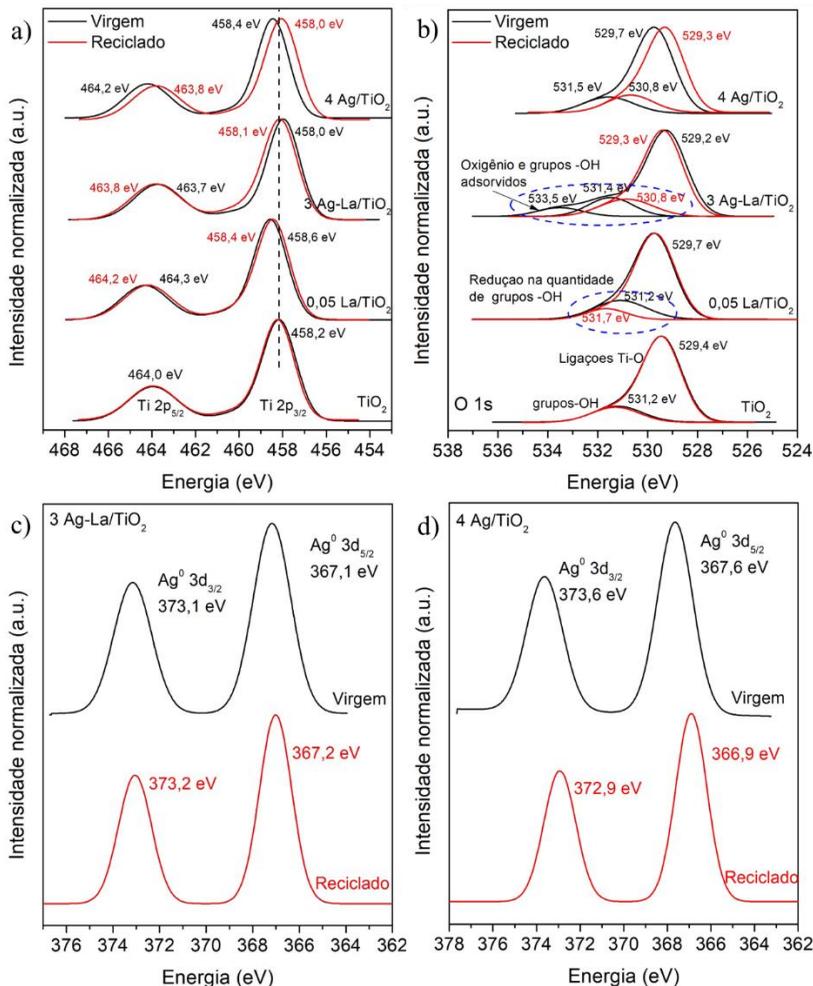
A mudança nos estados químicos de superfície dos fotocatalisadores durante os ciclos sucessivos é outra hipótese que pode

explicar o decaimento da atividade fotocatalítica. Para investigar esta hipótese, as amostras recicladas cinco vezes foram submetidas à análise de XPS. A Figura 5.21 apresenta os espectros XPS das amostras recicladas comparados aos das amostras virgens. Os espectros de Ti 2p e O 1s do TiO₂ puro não apresentam mudanças após os cinco ciclos, o que explica sua alta fotoestabilidade. O espectro de Ti 2p para 0,05 La/TiO₂ manteve um deslocamento positivo na energia de ligação Ti 2p_{3/2} em comparação com o TiO₂ puro. No entanto, a intensidade do pico relacionado aos grupos –OH (centrado em 531,2 eV) diminuiu após os ciclos na amostra 0,05 La/TiO₂, como demonstra a Figura 5.21b, o que possivelmente causou a diminuição da atividade deste material, como observado por Peng et al. (2015). Os grupos –OH de superfície são importantes centros de aprisionamento de elétrons e formação de radicais •OH (MEKSI et al., 2016).

O deslocamento negativo do espectro Ti 2p_{3/2} da amostra 3 Ag-La/TiO₂ em relação ao TiO₂ puro, que antes das reações era de 0,2 eV, passou a ser 0,1 eV após os ciclos, indicando que as espécies Ti³⁺ (vacâncias de oxigênio) ainda estão presentes, porém a concentração das mesmas pode ter diminuído. Observa-se no espectro O 1s desta amostra que o pico localizado em 533,5 eV, relacionado com oxigênio adsorvido na superfície (oriundo, principalmente, de moléculas de água), desapareceu completamente após os ciclos. Como discutido no item 5.5, as espécies Ti³⁺ são centros reativos que podem ser estabilizados pela adsorção de oxigênio molecular ou moléculas de água, levando ao aparecimento deste novo pico no espectro O 1s (PACCHIONI, 2003). Desta forma, a ausência deste pico na amostra reciclada é um forte indício de que as vacâncias de oxigênio foram reduzidas.

Além disso, os espectros XPS Ti 2p e O 1s da amostra 4 Ag/TiO₂ reciclada foram deslocados 0,4 eV para energias de ligação menores. Como o espectro inteiro foi deslocado, este efeito pode estar relacionado ao potencial eletrostático do átomo ionizado, em que a contribuição dos elétrons é maior que a do núcleo positivo, não sendo resultado da formação de novos estados de oxidação na superfície do material (BAGUS et al., 1999). Além disso, as energias de ligação dos espectros da amostra reciclada são próximas das energias de ligação do TiO₂ puro.

Figura 5.21 – Comparação entre os espectros XPS das amostras virgens e recicladas.



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Por fim, as Figuras 5.21c-d apresentam os espectros Ag 3d das amostras 3 Ag-La/TiO₂ e 4 Ag/TiO₂, respectivamente. Observa-se que não houve a formação de outros estados de oxidação além da prata metálica, indicando que a diminuição da atividade fotocatalítica não está relacionada com a perda das propriedades plasmônicas devido à oxidação da prata. Todavia, a quantificação por XPS revelou que a prata pode ter

sido lixiviada da superfície do fotocatalisador durante os ciclos sucessivos de reação, conforme mostra a Tabela 5.8. Este efeito também foi observado por Ng et al. (2016) que quantificaram a concentração de prata remanescente em uma amostra reciclada 3 vezes por ICP-MS. Com a lixiviação do metal, a capacidade de absorção de luz no visível diminui, bem como a eficácia da separação dos elétrons, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica (NG et al., 2016). Outra hipótese que pode ter contribuído para a diminuição da concentração de prata na superfície seria a difusão intrapartícula, onde a prata difunde para dentro das NPs. Neste sentido, a caracterização por ICP-MS ou absorção atômica das amostras virgens e recicladas poderia trazer maior esclarecimento acerca desta questão.

Tabela 5.8 – Quantificação por XPS da prata nas amostras virgens e recicladas.

	3 Ag-La/TiO ₂ (% at.)	4 Ag/TiO ₂ (% at.)
Fotocatalisador virgem	2,02	2,95
Fotocatalisador reciclado	0,82	2,21

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

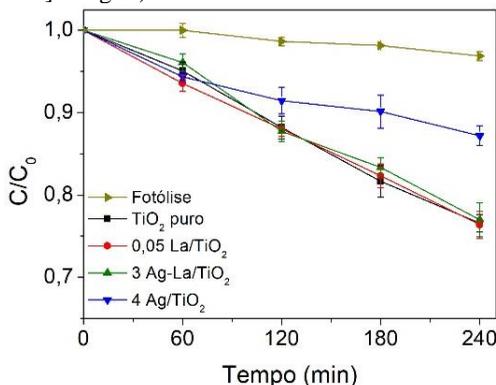
Existem alguns métodos que poderiam ser utilizados para se evitar a lixiviação da prata, bem como sua difusão para o interior das NPs do material hospedeiro. Zhang et al. (2013) prepararam uma estrutura núcleo-casca, onde as NPs de Ag compunham o núcleo da estrutura o qual foi envolto por uma camada de TiO₂. Além disso, uma fina camada de SiO₂ recobria as NPs de Ag para se evitar que as mesmas fossem oxidadas durante a reação pelo contato direto com o semicondutor. Desta forma, este formato protege a prata contra a lixiviação e também contra a sua oxidação. Contudo, o recobrimento da prata com SiO₂ impede a transferência direta de elétrons entre as NPs de Ag e o TiO₂, e a transferência de energia por campo eletromagnético próximo (TECEP) é o único mecanismo atuando na melhoria das propriedades fotocatalíticas em luz visível. Além disso, a espessura tanto da camada de SiO₂ e da casca de TiO₂ precisa ser otimizada de modo que o sistema seja transparente o suficiente para que a luz atinja as NPs de Ag e não comprometa o efeito plasmônico.

5.8 ATIVIDADE EM LUZ VISÍVEL

Os fotocatalisadores que apresentaram o melhor desempenho sob irradiação UV-visível, juntamente com o TiO₂ puro, foram empregados para avaliar a descoloração do AM em luz visível e os resultados são

apresentados na Figura 5.22. Observa-se que o recobrimento com prata não foi eficaz para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 e $0,05 \text{ La/TiO}_2$ em luz visível. A descoloração do AM atingiu aproximadamente 23% após 4 h de reação para os fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La/TiO}_2$ e 3 Ag-La/TiO_2 e apenas 13% para o 4 Ag/TiO_2 .

Figura 5.22 – Cinética de descoloração do AM em luz visível utilizando os fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La/TiO}_2$, 3 Ag-La/TiO_2 e 4 Ag/TiO_2 ($[\text{AM}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Como apresentado no item 5.6, os materiais TiO_2 puro e $0,05 \text{ La/TiO}_2$ não são ativados pela luz visível, sendo necessária a incidência de radiação UV para a geração de pares e^-h^+ . Neste caso, a descoloração do AM obtida com estes materiais deve estar relacionada com o efeito da sensibilização do corante (discutido no item 5.7.4). Quando excitado, o corante pode transferir energia para o oxigênio molecular gerando $^1\text{O}_2$. De maneira geral, para que um corante específico seja capaz de gerar $^1\text{O}_2$, o mesmo deve seguir algumas especificações, como: (i) possuir alto coeficiente de absorção da radiação que incide sobre o sistema; (ii) o estado energético formado deve ser suficientemente grande para que ocorra a transferência de energia para o oxigênio molecular ($\geq 23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$); (iii) possuir alto rendimento quântico do estado energético ($> 0,4$) e (iv) ser estável. O AM possui elevada capacidade de absorção na região entre 550 a 700 nm, formando um estado energético de $32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ com eficiência quântica de 0,52 (DEROSA; CRUTCHLEY, 2002), sendo então capaz de gerar $^1\text{O}_2$. O corante pode ainda gerar cargas pela excitação de elétrons de seu HOMO (*highest occupied molecular orbital*) para o seu LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Estes

elétrons podem ser transferidos para a BC do TiO_2 onde formarão $\text{O}_2^{\bullet-}$ (BANCIROVA, 2011; ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015; SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2016). Contudo, nota-se, a partir do efeito da fotólise, que a descoloração do AM acontece na presença do fotocatalisador, sendo uma evidência de que a geração de radicais ocorre por meio da interação entre o corante ativado e o sólido.

Por outro lado, a descoloração do corante com os fotocatalisadores recobertos com prata pode ter ocorrido por meio da sensibilização via RPSL das NPs de Ag, além da sensibilização por corante. Neste caso, os elétrons gerados nas NPs de Ag são transferidos para a BC do TiO_2 ou reagem diretamente com o oxigênio pois, de acordo com os resultados de Xiong et al. (2011), as NPs de Ag aumentam a adsorção de oxigênio dissolvido possibilitando a sua reação direta com os elétrons gerados pela sensibilização via RPSL. Todavia, este processo de transferência causa a depleção dos elétrons de condução, resultando na formação de uma camada de íons Ag^+ na interface Ag- TiO_2 (OKUMU et al., 2005). Estes íons fotogerados serão ejetados da superfície conduzindo à dissolução dos átomos de prata das NPs de Ag (ALARCON; GRIFFITH; UDEKWU, 2015). Isso provoca mudanças na absorção RPSL devido à redução do tamanho das NPs de Ag. Além disso, a camada de íons Ag^+ desloca a frequência de ressonância plasmônica para energias menores devido à menor densidade eletrônica de condução, o que limita a capacidade de emissão de elétrons pelas NPs de Ag quando expostas à radiação por um período prolongado (OKUMU et al., 2005).

Este processo pode explicar porque o recobrimento com prata, seguindo a metodologia aplicada nesta tese, não promoveu o aumento da atividade fotocatalítica em luz visível. A menor atividade apresentada pela amostra 4 Ag/ TiO_2 pode estar relacionada com a maior densidade de NPs de Ag em sua superfície comparado com 3 Ag-La/ TiO_2 , tornando a possibilidade de recombinação eletrônica entre as NPs de Ag maior, limitando a quantidade de elétrons que são efetivamente utilizados para a geração de radicais.

O efeito de sensibilização do corante também pode ter influenciado a atividade dos fotocatalisadores 3 Ag-La/ TiO_2 e 4 Ag/ TiO_2 . Uma vez que estes materiais apresentaram capacidade adsorptiva muito maior do que o TiO_2 puro e 0,05 La/ TiO_2 , uma maior quantidade de moléculas de corante estava na superfície. Hipoteticamente, a proximidade entre o corante ativado pela absorção de luz e as NPs de Ag pode ter atenuado a lixiviação dos íons Ag^+ pela transferência de elétrons do corante para as NPs de Ag ou até mesmo ter favorecido este efeito, caso tenha ocorrido

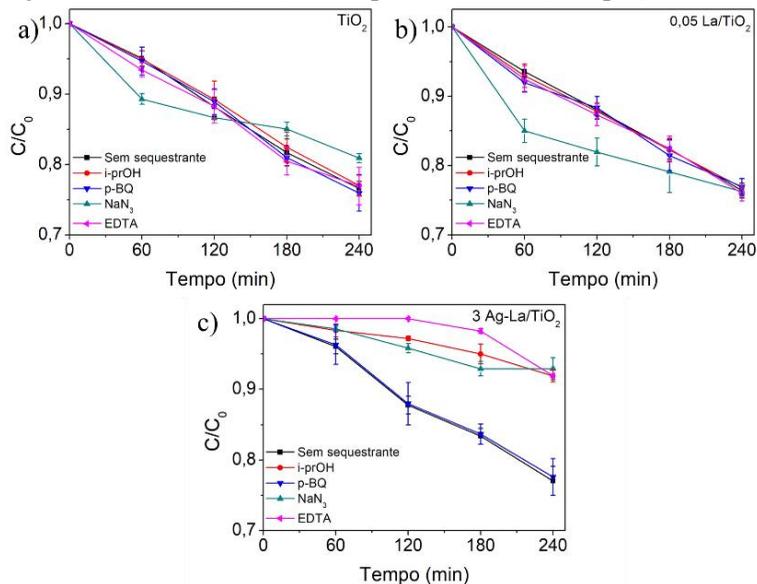
transferência de energia do AM para as NPs de Ag e esta tenha sido suficiente para intensificar a RPSL.

Afim de se investigar profundamente este processo de sensibilização, testes com os sequestrantes *i*-prOH, NaN₃, *p*-BQ e EDTA foram realizados para identificar as espécies reativas que atuaram na descoloração do AM em luz visível. Os testes foram realizados empregando os fotocatalisadores TiO₂ puro, 0,05 La/TiO₂ e 3 Ag-La/TiO₂ e os resultados são apresentados na Figura 5.23. Como esperado, a adição de *i*-prOH e EDTA não modificou significativamente a velocidade da reação, indicando que não há geração de pares e⁻h⁺ nos fotocatalisadores TiO₂ puro e 0,05 La/TiO₂. Além disso, *p*-BQ também não modificou a reação, demonstrando que os radicais O₂^{•-} não participam da descoloração do corante. O único sequestrante que modificou a reação foi o NaN₃. Nota-se que até 60 min, a adição de NaN₃ aumentou a velocidade da reação e após este tempo a mesma diminuiu, o que pode ser um indicativo da presença de ¹O₂. Desta forma, a geração de ¹O₂ pode ter ocorrido a partir da transferência de energia do AM para o oxigênio molecular adsorvido na superfície dos fotocatalisadores TiO₂ puro e 0,05 La/TiO₂.

Por outro lado, a adição dos sequestrantes na reação com 3 Ag-La/TiO₂ revelou que a descoloração do AM envolveu a participação de lacunas, radicais •OH e espécies ¹O₂. Contudo, nota-se que o EDTA inibiu completamente a reação até 120 min, indicando que até este momento as lacunas foram as principais responsáveis pela reação. Este período de indução da reação possivelmente sugere que a quantidade de sequestrante adicionada ao meio foi insuficiente para promover a inibição da reação durante os 240 min. Estas lacunas possivelmente referem-se aos íons Ag⁺ gerados pela sensibilização via RPSL. Além disso, a adição da *p*-BQ mostrou que os radicais O₂^{•-} não contribuem para a descoloração do AM. Nesta direção, propõe-se que o AM reage diretamente com as lacunas, transferindo elétrons para as NPs de Ag, sendo esta a principal via de descoloração do AM nos primeiros 120 min. As lacunas Ag⁺ podem ainda reagir com íons hidróxido e moléculas de água, resultando em radicais •OH (TAHIR et al., 2016). Por fim, ¹O₂ é possivelmente formado a partir da transferência de energia entre o corante e o oxigênio adsorvido na superfície do material.

Apesar dessa possível troca de cargas entre o AM e as NPs de Ag, a taxa de lixiviação dos átomos de prata pode ter sido muito maior do que a estabilização promovida pela injeção de elétrons, o que impediu a melhoria da atividade dos materiais recobertos em relação às matrizes hospedeiras TiO₂ puro e 0,05 La/TiO₂.

Figura 5.23 – Determinação das ERO na descoloração do AM em luz visível utilizando os fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La/TiO}_2$, 3 Ag-La/TiO_2 ([Sequestrante] = 2 mM ; [AM] = $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; [Catalisador] = $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

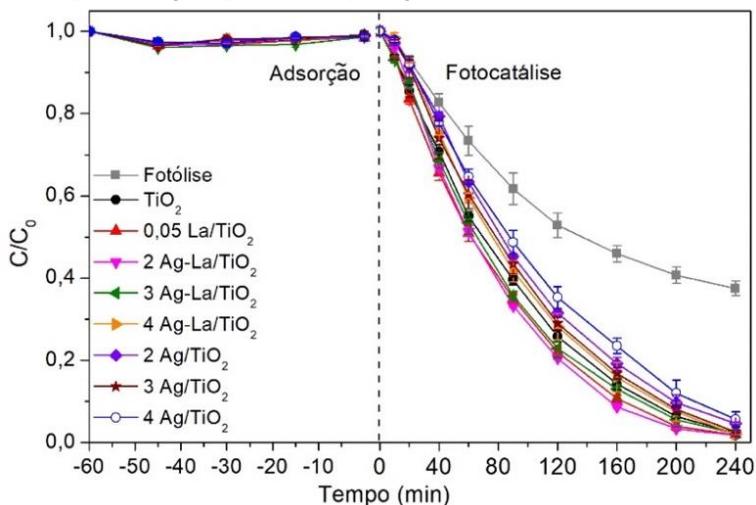
5.9 DEGRADAÇÃO DO CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM RADIAÇÃO UV-VISÍVEL

A degradação do cloridrato de propranolol teve como objetivo avaliar a performance dos fotocatalisadores preparados na degradação de um composto de preocupação emergente. O intuito foi realizar estes testes mantendo-se as mesmas condições utilizadas na descoloração do AM. Por este motivo, o pH, que variou inicialmente entorno de 5,6, não foi alterado. Contudo, a concentração inicial do fármaco foi ajustada para $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de modo que fosse possível determinar a DQO com maior precisão a partir do método colorimétrico de refluxo fechado.

Os fotocatalisadores TiO_2 puro, $0,05 \text{ La/TiO}_2$, Ag-La/TiO_2 e Ag/TiO_2 nas concentrações de 2, 3 e 4% de prata foram utilizados nos testes. O emprego dos fotocatalisadores Ag/TiO_2 teve por objetivo avaliar a influência da presença simultânea de lantânio e de prata na mesma estrutura. Além disso, como não houve melhora na atividade em luz visível, a degradação do propranolol foi avaliada somente sob irradiação

UV-visível. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.24. Lembrando que a degradação do fármaco foi medida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 289 nm.

Figura 5.24 – Cinética de degradação fotocatalítica do propranolol em UV-visível ([fármaco] = 100 mg·l⁻¹; [Catalisador] = 1 g·l⁻¹).



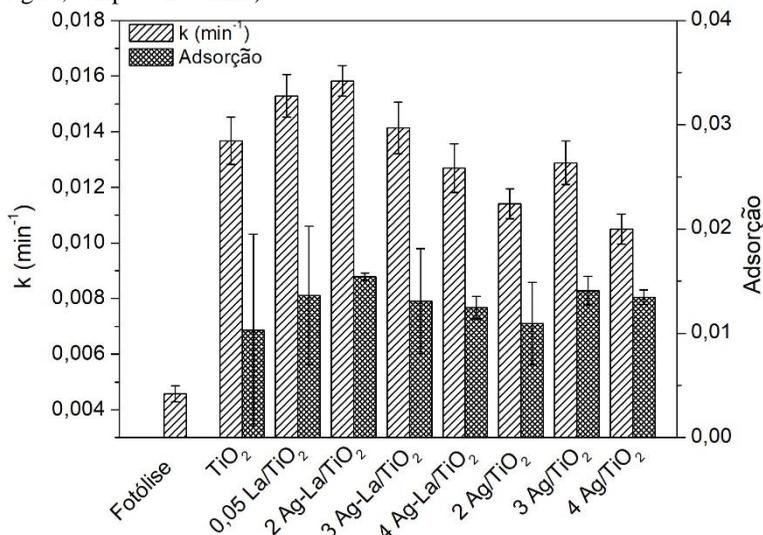
Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Observa-se que a adsorção do fármaco foi muito pequena, sem diferenças significativas entre os fotocatalisadores. Mais de 95% do fármaco foi degradado na presença dos fotocatalisadores durante 240 min. A degradação por fotólise chegou a 62%, a qual está relacionada com a absorção de radiação pelos anéis aromáticos e grupos funcionais do fármaco em comprimentos de onda inferiores a 330 nm (DANTAS et al., 2010; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; SANTIAGO-MORALES et al., 2013).

A Figura 5.25 apresenta um diagrama de barras com as quantidades (%) de fármaco adsorvidas para cada fotocatalisador. Menos de 2% das moléculas de fármaco foram adsorvidas, sem diferenças estatisticamente significativas entre os fotocatalisadores. Neste caso, o aumento da área superficial e a tendência de desaglomeração das NPs com o recobrimento com prata não favoreceu de maneira significativa a adsorção, como ocorreu com o corante AM. Segundo Ye et al. (2013), a interação entre o propranolol e o TiO₂ é de natureza eletrostática, ou seja, a atração é maior quando as cargas são opostas. Em pH 5,6 é provável que a superfície dos

fotocatalisadores esteja carregada positivamente, dado que o ponto isoelétrico do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ocorre em 6,7 (IOANNOU et al., 2011), assim como o fármaco encontra-se protonado neste pH. Isso faz com que a atração entre eles seja reduzida, desfavorecendo a adsorção. Além disso, a exclusão ou obstrução estérica promovida pelas moléculas adsorvidas dificulta a aproximação de outras moléculas da superfície restringindo a adsorção (YE et al., 2013).

Figura 5.25 – Adsorção e constantes cinéticas de primeira-ordem da degradação do cloridrato de propranolol em UV-visível ($[\text{fármaco}] = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$; tempo = 240 min.).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

As moléculas de AM também estão protonadas neste pH e, mesmo assim, a adsorção do corante foi favorecida nas amostras recobertas com prata. Este comportamento pode estar relacionado à hipótese de aumento da acidez superficial com a incorporação da prata, que facilita a adsorção de compostos aromáticos heterocíclicos com enxofre (CHEN et al., 2013; NAIR; HUSSAIN; TATARCHUK, 2013). Como o propranolol não possui heteroátomos de enxofre, este efeito não influencia sua adsorção. Por outro lado, o fármaco possui um grupo amina ($-\text{NH}-$) em sua estrutura (vide Figura 3.2), o qual poderia formar ligações de coordenação $\text{Ag}-\text{N}$ favorecendo a adsorção do mesmo (LV et al., 2009). Apesar disso, a adsorção do fármaco nas amostras com prata não foi

significativa o que pode estar relacionado com a elevada concentração inicial do fármaco (10 vezes maior que a concentração inicial do corante ($10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)). Nestas condições, a quantidade adsorvida acaba sendo muito menos significativa do que em concentrações menores. Desta forma, testes de adsorção utilizando diferentes concentrações de fármaco são necessários para se avaliar a influência deste parâmetro no processo de adsorção. Além disso, o pH diminuiu ao longo do processo fotocatalítico, chegando a 3,5 ao final da reação, fato que também foi observado por Romero et al. (2011). Essa mudança de pH, provavelmente relacionada com a formação de diferentes intermediários, pode diminuir ainda mais a interação entre o fármaco e o fotocatalisador.

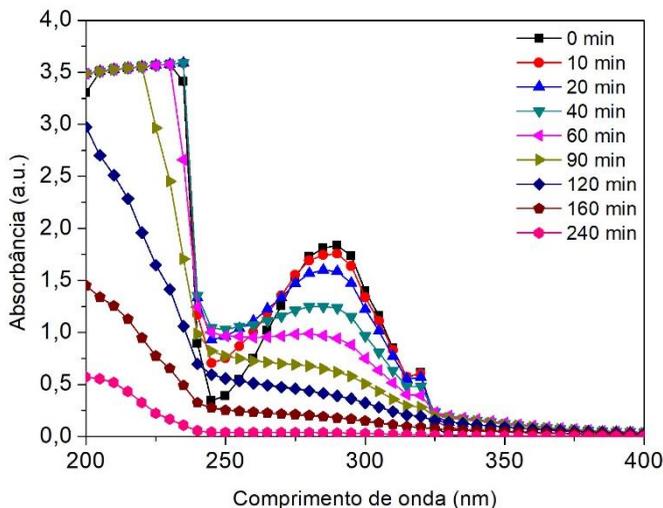
A Figura 5.25 mostra ainda uma comparação entre os valores das constantes cinéticas de primeira-ordem (k) dos fotocatalisadores empregados na degradação do fármaco é apresentada. Os valores de k dos diferentes fotocatalisadores foram submetidos ao teste de Tukey e os resultados são apresentados na Tabela A.3 (Apêndice A). Tanto a dopagem com lantânio como o recobrimento com prata não promoveram melhorias estatisticamente significativas na atividade fotocatalítica do TiO_2 . O mesmo ocorreu com as amostras Ag-La/TiO_2 , cujo desempenho fotocatalítico permaneceu estatisticamente igual ou até mesmo pior (4 Ag-La/TiO_2) que a performance de 0,05 La/TiO_2 .

Armaković et al. (2017) e Santiago-Morales et al. (2013) relataram que o propranolol é preferencialmente degradado pelas h^+ fotogeradas. Desta forma, a baixa adsorção do fármaco pode explicar porque os fotocatalisadores recobertos com prata apresentaram performances semelhantes ou inferiores ao TiO_2 puro e ao 0,05 La/TiO_2 , pois a reação com as lacunas é favorecida pela adsorção. Quanto maior a proximidade das moléculas da superfície, maiores as chances da reação com as lacunas ocorrer. Estas observações reforçam a hipótese, feita no item 5.7.4, de que a oxidação superficial pode ser o mecanismo de degradação predominante nos materiais recobertos com prata. Além disso, a diminuição do pH ao longo da reação pode ter prejudicado a disponibilidade de radicais na solução, uma vez que a geração de espécies $\bullet\text{OH}$ é favorecida em condições mais alcalinas (MAENG et al., 2015).

A Figura 5.26 apresenta o espectro de absorção UV-visível do propranolol ao longo da reação fotocatalítica para a amostra 2 Ag-La/TiO_2 . Observa-se que o pico de absorção centrado em 289 nm diminuiu ao longo da reação sendo um indício da degradação do fármaco. Outro fato interessante é que a absorção em torno de 250 nm aumentou até o tempo de 40 min e diminuiu gradualmente até atingir valores próximos a zero em 240 min. Este efeito está relacionado com a

quantidade de intermediários aromáticos formados na degradação do fármaco em função do tempo de irradiação (DANTAS et al., 2010).

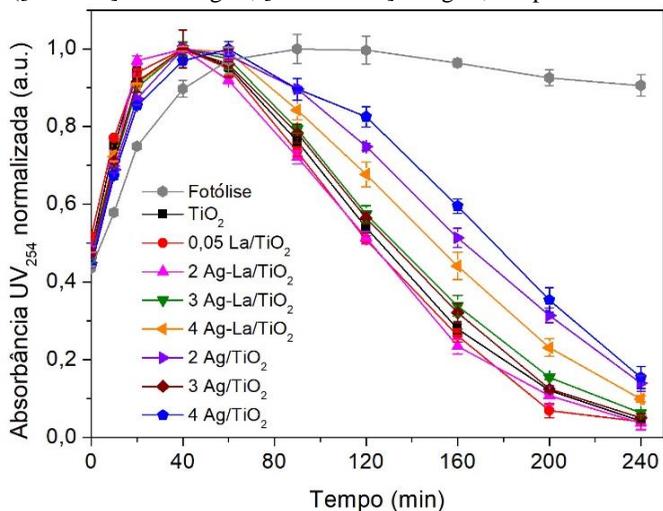
Figura 5.26 – Espectro de absorção UV-visível do propranolol ao longo da reação fotocatalítica com 2 Ag-La/TiO₂ ([fármaco] = 100 mg·l⁻¹; [Catalisador] = 1 g·l⁻¹; tempo = 240 min.).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Afim de se investigar esta característica, a absorção em 254 nm, definido na literatura como o comprimento de onda específico para a determinação qualitativa de aromáticos em uma solução (DANTAS et al., 2010; ROMERO et al., 2011), foi monitorada durante a reação fotocatalítica e os resultados são apresentados na Figura 5.27. Nota-se que o aumento da absorção em 254 nm é uma característica inerente à degradação do fármaco. No geral, a quantidade de aromáticos aumenta durante os primeiros 40 min de reação, exceto para 4 Ag/TiO₂, em que esta quantidade aumentou até 60 min, e diminuiu até o final da reação em 240 min. A taxa de formação dos intermediários aromáticos diminuiu com o aumento da concentração de prata. Além disso, este processo foi mais lento com os materiais Ag/TiO₂. Observa-se ainda que estes intermediários aromáticos também são formados durante a fotólise do fármaco, indicando que este é de fato degradado pela absorção de radiação. Contudo, a degradação dos intermediários é muito lenta quando comparada com os casos que empregaram os fotocatalisadores.

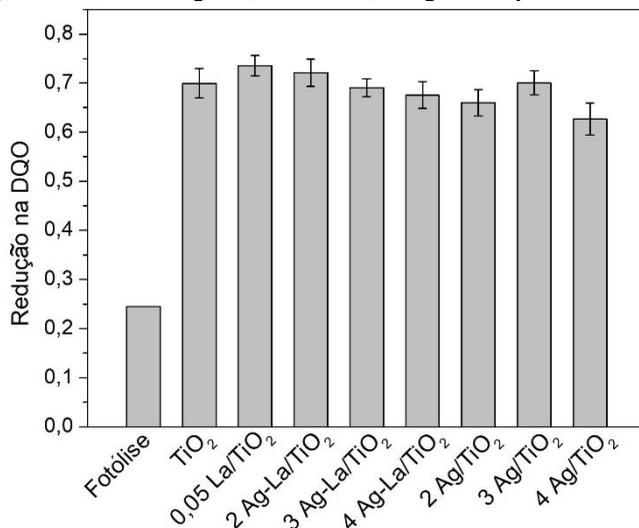
Figura 5.27 – Variação da absorção em 254 nm em função do tempo de reação ([fármaco] = 100 mg·l⁻¹; [Catalisador] = 1 g·l⁻¹; tempo = 240 min.).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Por fim, a análise da DQO mostrou que cerca de 70% do fármaco foi oxidado durante a reação fotocatalítica e 25% foi oxidado por fotólise, como apresentado na Figura 5.28. Apesar da DQO não ser utilizada como uma medida direta da mineralização, por sofrer interferências de íons cloreto e não diferenciar compostos orgânicos de inorgânicos, ela serve como um indicativo indireto da mineralização. Quanto menor a medida da DQO, menor a quantidade de matéria orgânica presente na amostra. Desta forma, é possível inferir que grande parte do fármaco foi efetivamente mineralizado durante a reação fotocatalítica a partir da clivagem contínua das estruturas orgânicas, como demonstrado na Figura 5.27. Observa-se, ainda, que a redução da DQO é estatisticamente igual quando os valores individuais são comparados com o TiO₂ puro (vide Tabela A.4, Apêndice A).

Figura 5.28 – Redução da demanda química de oxigênio (DQO) após 240 min de reação ($[\text{fármaco}] = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$; tempo = 240 min).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

A comparação dos resultados obtidos na degradação do propranolol com aqueles obtidos na descoloração do AM mostra que a adsorção é um processo fundamental para o melhor desempenho dos fotocatalisadores recobertos com prata. Apesar da possibilidade dos materiais Ag-La/TiO₂ serem mais eficientes na separação de cargas e, conseqüentemente, na formação de espécies reativas, a hipótese de que a oxidação superficial é o mecanismo de degradação predominante nestes materiais dificulta sua ação em moléculas que possuem pouca afinidade com a superfície. Neste caso, as espécies reativas formadas na superfície serão perdidas por recombinação eletrônica e não contribuirão para a degradação no *bulk* da solução (TUROLLA et al., 2015). Tendo isso em vista, o controle do pH poderia ser uma estratégia útil para melhorar a afinidade do fármaco com a superfície dos fotocatalisadores.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a hipótese de que a modificação do TiO_2 por meio da dopagem com lantânio e do recobrimento com prata resulta em um fotocatalisador com melhores propriedades fotocatalíticas. Para tanto, o semicondutor TiO_2 foi dopado com lantânio empregando o método de impregnação úmida assistido por ultrassom e recoberto com prata por fotodeposição. As caracterizações demonstraram que o lantânio formou ligações Ti-O-La na superfície do TiO_2 , o que aumentou a quantidade de grupos $-\text{OH}$ na superfície. Além disso, a análise de fotoluminescência indicou que o lantânio pode ter aumentado a quantidade de defeitos de superfície. Por outro lado, o recobrimento de La/ TiO_2 com prata melhorou as propriedades óticas devido ao efeito da RPSL e a formação da barreira de Schottky aumentou a separação das cargas fotogeradas. Ademais, a combinação de prata e lantânio induziu a formação de vacâncias de oxigênio (como mostrado pela análise XPS), além de possivelmente ter alterado a energia de superfície das NPs resultando em aglomerados menores.

Os fotocatalisadores Ag-La/ TiO_2 apresentaram atividade fotocatalítica superior ao 0,05 La/ TiO_2 e ao TiO_2 puro, sendo 3% a concentração ótima de prata para a descoloração do AM. A comparação dos resultados cinéticos de Ag-La/ TiO_2 com aqueles obtidos com Ag/ TiO_2 mostrou que, de fato, a presença simultânea de prata e lantânio melhora substancialmente a atividade fotocatalítica devido às maiores capacidades adsorptivas destes materiais, juntamente com o aumento das vacâncias na superfície, maior quantidade de grupos $-\text{OH}$ adsorvidos e uma maior capacidade de absorção no visível do que os materiais Ag/ TiO_2 . No entanto, a literatura relata que a sensibilização via RPSL pode aumentar as possibilidades de recombinação sob irradiação UV-visível devido à injeção de elétrons na BC do semicondutor, o que significa que o desempenho fotocatalítico dos materiais Ag-La/ TiO_2 pode ser melhorado caso este efeito negativo seja minimizado.

Apesar das melhorias obtidas, os fotocatalisadores recobertos com prata apresentaram baixa estabilidade em ciclos sucessivos de reação possivelmente devido à lixiviação e/ou difusão da prata para o interior das NPs do material ao qual estava depositada. Isso modifica as propriedades óticas e eletrônicas destes fotocatalisadores, resultando na diminuição da eficiência fotocatalítica. Além disso, a atividade em luz visível não foi melhorada com a presença da prata, apesar do teste com sequestrantes ter mostrado a presença de lacunas e radicais $\bullet\text{OH}$ na reação com 3 Ag-La/ TiO_2 . Isso corrobora com a hipótese da sensibilização via RPSL ter

ocorrido no sistema. Porém, a baixa estabilidade destes fotocatalisadores pode ter prejudicado o seu desempenho. Nesta direção, o método de fotodeposição, apesar de simples e efetivo para a deposição de prata, apresentou a desvantagem de produzir materiais com baixa estabilidade fotocatalítica. Neste caso, a encapsulação prévia das NPs de prata pode ser uma alternativa para a obtenção de fotocatalisadores mais estáveis e ativos em luz visível.

Por fim, a degradação do propranolol corroborou a hipótese de que a oxidação ocorre majoritariamente na superfície dos fotocatalisadores com prata. Sendo assim, a adsorção é fundamental para o desempenho fotocatalítico destes materiais. Estes resultados demonstraram a importância de se avaliar novos fotocatalisadores utilizando diferentes compostos afim se definir a aplicabilidade dos mesmos.

Os materiais Ag-La/TiO₂ têm ainda aplicação na degradação fotocatalítica de compostos gasosos, onde a lixiviação da prata, devido à sua dissolução no meio reacional, poderia ser evitada. A aplicação em células solares para geração de energia limpa é outro campo de notória importância na atualidade. Neste caso, a absorção de luz visível pela prata geraria os elétrons que seriam conduzidos pelo TiO₂ até o ânodo e as espécies Ag⁺ formadas durante este processo receberiam elétrons do eletrólito (iodeto, por exemplo), impedindo sua lixiviação, de modo similar ao que ocorre nas células solares com TiO₂ sensibilizado por corante.

REFERÊNCIAS

- 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.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review. **Water Air Soil Pollut**, v. 215, p. 3-29, 2011a.
- 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, 2011b.
- AKPAN, U.G.; HAMEED, B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 520-529, 2009.
- ALAM, M. A.; ZUGA, L. PECHT, M. G. Economics of rare earth elements in ceramic capacitors. **Ceramic International**, v. 38, p. 6091-6098, 2012.
- ALARCON, E. I.; GRIFFITH, M.; UDEKWU, K. I. *Silver nanoparticle applications: In the fabrication and design of medical and biosensing devices*. Switzerland. Springer, 2015.
- ALFARO, S.O.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; ZALDÍVAR-CADENA, A.A.; LEE, S.W. Sonochemical deposition of silver-TiO₂ nanocomposites onto foamed waste-glass: Evaluation of eosin Y decomposition under sunlight irradiation. **Catalysis Today**, v. 166, p. 166-171, 2011.
- APHA-AWWA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 5520D. 20th ed., American Public Health Association, 1995.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, p. 387-401, 2016.

ARMAKOVIĆ, S. J.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; ŠĆEPANOVIĆ, M.; ARMAKOVIĆ, S.; GOLUBOVIĆ, A.; BABIĆ, B.; ABRAMOVIĆ, B. F. Efficiency of La-doped TiO₂ calcined at different temperatures in photocatalytic degradation of β-blockers. **Arabian Journal of Chemistry**, open access, 2017.

ASAPU, R.; CLAES, N.; BALS, S.; DENYS, S.; DETAVERNIER, C.; LENAERTS, S.; VERBRUGGEN, S. W. Silver-polymer core-shell nanoparticles for ultrastable plasmon-enhanced photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 31-38, 2017.

BAGUS, P. S.; ILLAS, F.; PACCHIONI, G.; PARMIGIANI, F. Mechanisms responsible for chemical shifts of core-level binding energies and their relationship to chemical bonding. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 100, p. 215-236, 1999.

BANCIROVA, M. Sodium azide as a specific quencher of singlet oxygen during chemiluminescent detection by luminol and *Cypridina* luciferin analogues. **Luminescence**, v. 26, p. 685-688, 2011.

BARTEKOVÁ, E.; KEMP, R. National strategies for securing a stable supply of rare earths in different world regions. **Resources Policy**, v. 49, p. 153-164, 2016.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. Surface studies of gas sensing metal oxides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 2307-2318, 2007.

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

BOUHAÏK, I. S.; LEROY, P.; OLLIVIER, P.; AZAROUAL, M.; MERCURY, L. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO₂ nanoparticles: Application to the modeling of their aggregation kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 406, p. 75-85, 2013.

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

- BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1025-1102, 2005.
- CACCIOTTI, I.; BIANCO, A.; PEZZOTI, G.; GUSMANO, G. Synthesis, thermal behaviour and luminescence properties of rare earth-doped titania nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 751-764, 2011.
- CAI, H.; CHEN, X.; LI, Q.; HE, B.; TANG, Q. Enhanced photocatalytic activity from Gd, La codoped TiO₂ nanotube array photocatalysts under visible-light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 837-842, 2013.
- CARBONARO, S.; SUGIHARA, M. N.; STRATHMANN, T. J. Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 1-12, 2013.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.
- CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. **Catalysis Today**, v. 58, p. 167-197, 2000.
- CHAI, Y.; LIN, L.; ZHANG, K.; ZHAO, B.; HE, D. Efficient visible-light photocatalysts from Gd-La codoped TiO₂ nanotubes. **Ceramics International**, v. 40, p. 2691-2696, 2014.
- CHAKER, H.; CHÉRIF-AOUALI, L.; KHAOULANI, S.; BENGUEDDACH, A.; FOURMENTIN, S. Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 318, p. 142-149, 2016.
- CHATZITAKIS, A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADIS, T.; POULIOS, I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. **Water Research**, v. 42, p. 368-394, 2008.
- CHEN, F.; LIU, Z.; LIU, Y.; FANG, P.; DAI, Y. Enhanced adsorption and photocatalytic degradation of high-concentration methylene blue on

Ag₂O-modified TiO₂-based nanosheet. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 283-291, 2013.

CHEN, J.; LIU, S.; QI, X.; YAN, S.; GUO, Q. Study and design on chemical oxygen demand measurement based on ultraviolet absorption. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 254, p. 778-784, 2018.

CHEN, P. A novel synthesis of Ti³⁺ self-doped Ag₂O/TiO₂ (p-n) nanoheterojunctions for enhanced visible photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 163, p. 130-133, 2016.

CHEN, Y.; YANG, S.; WANG, K.; LOU, L. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of acid orange 7. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 172, p. 47-54, 2005.

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, 2016.

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.

CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 783-792, 2010.

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.

CHRISTENSEN, A. M.; MARKUSSEN, B.; BAUN, A.; HALLING-SORENSEN, B. Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges. **Chemosphere**, v. 77, p. 351-358, 2009.

COLPANI, G. L. **Dopagem de nanopartículas de TiO₂ com terras raras via ultrassom e funcionalização com carboximetil-β-ciclodextrina para fotocatalise heterogênea**. 2017. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CUI, C.; WANG, Y.; LIANG, D.; CUI, W.; HU, H.; LU, B.; XU, S.; LI, X.; WANG, C.; YANG, Y. Photo-assisted synthesis of Ag_3PO_4 /reduced graphene oxide/Ag heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158-159, p. 150-160, 2014.

DAGHRIR, R.; GROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 3581–3599, 2013.

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.

DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photolysis and TiO_2 photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130-131, p. 249-256, 2013.

DEMIRCI, S.; DIKICI, T.; YURDDASKAL, M.; GULTEKIN, S.; TOPARLI, M.; CELIK, E. Synthesis and characterization of Ag doped TiO_2 heterojunction films and their photocatalytic performances. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 591-601, 2016.

DEROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 233-234, p. 351-371, 2002.

DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DOLGOV, L.; REEDO, V.; KIISK, V.; PIKKER, S.; SILDOS, I.; KIKAS, J. Structure and fluorescent properties of $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ -Ag composite. **Optical Materials**, v. 32, p. 1540-1544, 2010.

DONG-HUI, Y.; XIAODAN, Y.; CHANGHUA, W.; XIAN-CHUN, L.; YAN, X. Synthesis of natural cellulose-templated TiO_2/Ag nanosponge composites and photocatalytic properties. **Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 2781-2787, 2012.

DUTTA, T.; KIM, K.-H.; UCHIMIYA, M.; KWON, E. E.; JEON, B.-H.; DEEP, A.; YUN, S.-T. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. **Environmental Research**, v. 150, p. 182-190, 2016.

EAGLES, D. M. Polar modes of lattice vibration and polaron coupling constants in rutile (TiO₂). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, p. 1243-1251, 1964.

EGERTON, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. Alberta, Canada: Springer, 2005. 211 p.

EL-BAHY, Z. M.; ISMAIL, A. A.; MOHAMED, R. M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (direct blue). **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 138-143, 2009.

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.

ESCHER, B. I.; BRAMAZ, N.; RICHTER, M.; LIENERT, J. Comparative Ecotoxicological Hazard Assessment of Beta-Blockers and Their Human Metabolites Using a Mode-of-Action-Based Test Battery and a QSAR Approach. **Environmental Science & Technology**, v. 40(23), p. 7402-7408, 2006.

ESKANDARLOO, H.; BADIEI, A.; BEHNAJADY, M.A.; ZIARANI, G.M. UV-LEDS assisted preparation of silver deposited TiO₂ catalyst bed inside microchannels as a high efficiency microphotoreactor for cleaning polluted water. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 158-167, 2015.

EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, p. 579-638, 1972.

FAGAN, R.; McCORMACK, D.E.; DIONYSIOU, D.D.; PILLAI, S.C. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2-14, 2016.

FAN, X.; WAN, J.; LIU, E.; SUN, L.; HU, Y.; LI, H.; HU, X.; FAN, J. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO₂ nanotube arrays. **Ceramics International**, v. 41, p. 5106-5116, 2015.

FENG, W.; WANG, B.; ZHENG, Z.; FANG, Z.; WANG, Z.; ZHANG, S.; LI, Y.; LIU, P. Predictive model for optimizing the near-field electromagnetic energy transfer in plasmonic nanostructure-involved photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 143-150, 2016.

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.

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

GANDUGLIA-PIROVANO, M.; HOFMANN, A.; SAUER, J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. **Surface Science Reports**, v. 62, p. 219-270, 2007.

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

GOLUBOVIĆ, A.; TOMIĆ, N.; FINČUR, N.; ABRAMOVIĆ, B.; VELJKOVIĆ, I.; ZDRAVKOVIĆ, J.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; BABIĆ, B.; STOJADINOVIĆ, B.; ŠĆEPANOVIĆ, M. Synthesis of pure and La-doped anatase nanopowders by sol-gel and hydrothermal methods and their efficiency in photocatalytic degradation of alprazolam. **Ceramics International**, v. 40, p. 13409-13418, 2014.

GOMES, F. P. *Curso de Estatística Experimental*: 13. ed. São Paulo: Livraria Nobel S.A., 1990.

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

GUAN, W.; JI, F.; XIE, Z.; LI, R.; MEI, N. Preparation and photocatalytic performance of nano-TiO₂ codoped with iron III and lanthanum III. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1-13, 2015.

GUO, H.; CHEN, J.; WENG, W.; ZHENG, Z.; WANG, D. Adsorption behavior of Congo red from aqueous solution on La₂O₃-doped TiO₂ nanotubes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3081-3088, 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.

HANAOR, D. A. H.; SORREAL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855-874, 2011.

HARIZANOV, O.; HARIZANOVA, A. Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 63, p. 185-195, 2000.

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

HE, H.; MIAO, Y.; DU, Y.; ZHAO, J.; LIU, Y.; YANG, P. Ag₂O nanoparticle-decorated TiO₂ nanobelts for improved photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 42, p. 97-102, 2016a.

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, 2016b.

HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; GONZÁLEZ, V. R. Silver nanoparticles loaded on Cu-doped TiO₂ for the effective reduction of nitro-aromatic contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 53-59, 2015.

- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69–96, 1995.
- HORIKAWA, T.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, p. 40–58, 2011.
- HOTZE, E. M.; PHENRAT, T.; LOWRY, G. V. Nanoparticle aggregation: Challenges to understanding transport and reactivity in the environment. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, p. 1909–1924, 2010.
- HWANG, D. W.; LEE, J. S.; LI, W.; OH, S. H. Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 4963–4970, 2003.
- IDE, Y.; INAMI, N.; HATTORI, H.; SAITO, K.; SOHMIYA, M.; TSUNOJI, N.; KOMAGUCHI, K.; SANO, T.; BANDO, Y.; GOLBERG, D.; SUGAHARA, Y. Remarkable charge separation and photocatalytic efficiency enhancement through interconnection of TiO_2 nanoparticles by hydrothermal treatment. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p. 3600–3605, 2016.
- IOANNOU, L. A.; HAPESHI, E.; VASQUEZ, M. I.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D. Solar/ TiO_2 photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. **Solar Energy**, v. 85, p. 1915–1926, 2011.
- IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A.; KOUTZAROVA, T.; VERTRUYEN, B. Optical and structural characterization of TiO_2 films doped with silver nanoparticles obtained by sol-gel method. **Optical Materials**, v. 36, p. 207–213, 2013.
- JABBARI, V.; HAMADANIAN, M.; KARIMZADEH, S.; VILLAGRÁN, D. Enhanced charge carrier efficiency and solar light induced photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles through doping of silver nanoclusters and C-N-S nonmetals. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 132–139, 2016.
- JAFARI, S.; ZHAO, F.; ZHAO, D.; LAHTINEN, M.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A comparative study for the removal of methylene blue dye by N and S modified TiO_2 adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 90–98, 2015.

JASSBY, D.; BUDARZ, J. F.; WIESNER, M. Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 6934–6941, 2012.

JIA, Y.; YE, L.; KANG, XI.; YOU, H.; WANG, S.; YAO, J. Photoelectrocatalytic reduction of perchlorate in aqueous solutions over Ag doped TiO₂ nanotubes arrays. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 328, p. 225–232, 2016.

JIANG, H.; LIU, Y.; LI, J.; WANG, H. Synergetic effects of lanthanum, nitrogen and phosphorus tri-doping on visible-light photoactivity of TiO₂ fabricated by microwave-hydrothermal process. **Journal of Rare Earths**, v. 34, p. 604–613, 2016.

KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 18737–18753, 2008.

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.

KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 50-57, 2015.

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

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1–14, 2004.

KOWALSKA, E.; JANCZAREK, M.; ROSA, L.; JUODKAZIS, S.; OHTANI, B. Mono- and bi-metallic plasmonic photocatalysts for degradation of organic compounds under UV and visible light irradiation. **Catalysis Today**, v. 230, p. 131–137, 2014.

KOWALSKA, E.; WEI, Z.; KARABIYIK, B.; HERISSAN, A.; JANCZAREK, M.; ENDO, M.; MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.; REMITA, H.; OHTANI, B. Silver-modified titania with enhanced

photocatalytic and antimicrobial properties under UV and visible light irradiation. **Catalysis Today**, v. 252, p. 136-142, 2015.

KREJČÍKOVÁ, S.; MATĚJOVÁ, L.; KOČÍ, K.; OBALOVÁ, L.; MATĚJ, Z.; ČAPEK, L.; ŠOLCOVÁ, O. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, p. 119-125, 2012.

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**, open access, 2014.

KUMAR, K. V. A.; REVATHY, K. P.; VASUDEVAN, P.; THOMAS, S.; BIJU, P. R.; UNNIKRISHNAN, N. V. Structural and luminescence enhancement properties of Eu^{3+}/Ag nanocrystallites doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ matrices. **Journal of Rare Earths**, v. 31, p. 441-448, 2013.

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. 1182-1192, 2011.

KUTNER, M. H.; NACHTSHEIM, C. J.; NETER, J.; LI, W. *Applied Linear Statistical Models*: 5. ed. New York: McGraw-Hill Irwin, 2005.

KYZAS, G. Z.; KOLTSAKIDOU, A.; NANAK, S. G.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, A. 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.

LEE, J. E.; BERA, S.; CHOI, Y. S.; LEE, W. I. Size-dependent plasmonic effects of M and M@SiO_2 (M = Au or Ag) deposited on TiO_2 in photocatalytic oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 214, p. 15-22, 2017.

LEI, X. F.; CHEN, C.; LI, X.; XUE, X. X.; YANG, H. Characterization and photocatalytic performance of La and C co-doped anatase TiO_2 for

photocatalytic reduction of Cr(VI). **Separation and Purification Technology**, v. 161, p. 8-15, 2016.

LEI, X. F.; XUE, X. X.; YANG, H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 396-403, 2014.

LI, H.; FENG, B. Visible-light-driven composite La₂O₃/TiO₂ nanotube arrays: Synthesis and improved photocatalytic activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 43, p. 55-59, 2016.

LI, J.; FANG, W.; YU, C.; ZHOU, W.; ZHU, L.; XIE, Y. Ag-based semiconductor photocatalysts in environmental purification. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 46-56, 2015a.

LI, J.; LI, B.; LI, J.; LIU, J.; WANG, L.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.; ZHAO, B. Visible-light-driven photocatalyst of La-N-codoped TiO₂ nano-photocatalyst: Fabrication and its enhanced photocatalytic performance and mechanism. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 16-21, 2015b.

LI, L.; ZHUANG, H.; BU, D. Characterization and activity of visible-light-driven TiO₂ photocatalyst codoped with lanthanum and iodine. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9221-9225, 2011.

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

LI, Y.; NIU, J.; SHANG, E.; CRITTENDEN, J. C. Influence of dissolved organic matter on photogenerated reactive oxygen species and metal-oxide nanoparticle toxicity. **Water Research**, v. 98, p. 9-18, 2016.

LIAO, Y.; BRAME, J.; QUE, W.; XIU, Z.; XIE, H.; LI, Q.; FABIAN, M.; ALVAREZ, P. J. Photocatalytic generation of multiple ROS types using low-temperature crystallized anodic TiO₂ 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 p. Tese (Doutor em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

LIN, Z.; WANG, X.; LIU, J.; TIAN, Z.; DAI, L.; HE, B.; HAN, C.; WU, Y.; ZENG, Z.; HU, Z. On the role of localized surface plasmon resonance

in UV-Vis light irradiated Au/TiO₂ photocatalysis systems: pros and cons. **Nanoscale**, v. 7, p. 4114-4123, 2015.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic–metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Materials**, v. 10, p. 911–921, 2011.

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, E.; KANG, L.; WU, F.; SUN, T.; HU, X.; YANG, Y.; LIU, H.; FAN, J. Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol over Ag/TiO₂ nanocomposites enhanced by surface plasmon resonance. **Plasmonics**, v. 9, p. 61-70, 2014.

LIU, L.-F.; ZHANG, Y.; YANG, F.L.; CHEN, G.; YU, J.C. Simultaneous photocatalytic removal of ammonium and nitrite in water using Ce³⁺-Ag⁺ modified TiO₂. **Separation and Purification Technology**, v. 67, p. 244-248, 2009.

LIU, R.; WANG, P.; WANG, X.; YU, H.; YU, J. UV- and visible-light photocatalytic activity of simultaneously deposited and doped Ag/Ag(I)-TiO₂ photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 17721-17728, 2012.

LOGAR, M.; JANČAR, B.; ŠTURM, S.; SUVOROV, D. Weak polyion multilayer-assisted in situ synthesis as a route toward a plasmonic Ag/TiO₂ photocatalyst. **Langmuir**, v. 26, p. 12215-12224, 2010.

LV, Y.; LIU, H.; WANG, Z.; LIU, S.; HAO, L.; SANG, Y.; LIU, D.; WANG, J.; BOUGHTON, R. I. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 331, p. 50-56, 2009.

MAENG, S. K.; CHO, K.; JEONG, B.; LEE, J.; LEE, Y.; LEE, C.; CHOI, K. J.; HONG, S. W. Substrate-immobilized electrospun TiO₂ nanofibers for photocatalytic degradation of pharmaceuticals: The effects of pH and dissolved organic matter characteristics. **Water Research**, v. 86, p. 25-34, 2015.

MAURER, M.; ESCHER, B. I.; RICHLE, P.; SCHAFFNER, C.; ALDER, A. C. Elimination of beta blockers in sewage treatment plants. **Water Research**, v. 41, p. 1614-1622, 2007.

MEKSI, M. ET AL. Design of TiO₂ nanorods and nanotubes doped with lanthanum and comparative kinetic study in the photodegradation of formic acid. **Catalysis Communications**, v. 61, p. 107-111, 2015.

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.

MIN, Y.; AKBULUT, M.; KRISTIANSEN, K.; GOLAN, Y.; ISRAELACHVILI, J. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. **Nature Materials**, v. 7, p. 527-538, 2008.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. **Sustainable Cities and Society**, v. 27, p. 407-418, 2016.

MOGAL, S.I.; GRANDHI, V.G.; MISHRA, M.; TRIPATHI, S.; SHRIPATHI, T.; JOSHI, P.A.; SHAH, D.O. Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: Influence of silver on structural, textural and photocatalytic properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 5749-5758, 2014.

MOHAMED, M. M.; KHAIROU, K. S.; Preparation and characterization of nano-silver/mesoporous titania photocatalysts for herbicide degradation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 130-138, 2011.

MOSER, J.; GRÄTZEL, M.; GALLAY, R. Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystallites. **Helvetica Chimica Acta**, v. 70, p. 1596-1604, 1987.

MOULDER, J. F.; SITCKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, 1992.

MOUNI, L.; BELKHIRI, L.; BOLLINGER, J.-B.; BOUZAZA, A.; ASSADI, A.; TIRRI, A.; DAHMOUNE, F.; MADANI, K.; REMINI, H. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 38-45, 2018.

- MULWA, W. M.; OUMA, C. N. M.; ONANI, M. O.; DEJENE, F. B. Energetic, electronic and optical properties of lanthanide doped TiO₂: An *ab initio* LDA+U study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 129-137, 2016.
- NAIR, S.; HUSSAIN, A. H. M. S.; TATARCHUK, B. J. The role of surface acidity in adsorption of aromatic sulfur heterocycles from fuels. **Fuel**, v. 105, p. 695-704, 2013.
- NAM, W.; KIM, J.; HAN, G. Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor. **Chemosphere**, v. 47, p. 1019-1024, 2002.
- NARAGINTI, S.; THEJASWINI, T. V. L.; PRABHAKARAN, D.; SIVAKUMAR, A.; SATYANARAYANA, V. S. V; PRASAD, A. S. A. Enhanced photocatalytic activity of Sr and Ag co-doped TiO₂ nanoparticles for the degradation of direct green-6 and reactive blue-160 under UV & visible light. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 149, p. 571-579, 2015.
- NEŠIĆ, J.; MANOJLOVIĆ, D. D.; ANDELKOVIĆ, 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.
- NG, H. K.; LEE, C.H.; KHAN, M.R.; CHENG, C.K. Photocatalytic degradation of recalcitrant POME waste by using silver doped titania: Photokinetics and scavenging studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 282-290, 2016.
- OKUMU, J.; DAHMEN, C.; SPRAFKE, A. N.; LUYSBERG, M.; VON PLESSEN G.; WUTTIG, M. Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 094305, 2005.
- OLIVEIRA, R. C.; HAMMER, P.; GUIBAL, E.; TAULEMESSE, J.-M.; GARCIA JR, O. Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on Sargassum sp. Using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 381-391, 2014.
- OROS-RUIZ, S.; ZANELLA, R.; PRADO, B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263P, p. 28-35, 2013.

PACCHIONI, G. Oxygen vacancy: The invisible agent on oxide surfaces. **A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 4, p. 1041-1047, 2003.

PAN, J. W.; LI, C.; ZHAO, Y. F.; LIU, R. X.; GONG, Y. Y.; NIU, L. Y.; LIU, X. J.; CHI, B. Q. Electronic properties of TiO₂ doped with Sc, Y, La, Zr, Hf, V, Nb and Ta. **Chemical Physics Letters**, v. 628, p. 43–48, 2015.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

PENG, C.; WANG, W.; ZHANG, W.; LIANG, Y.; ZHUO, L. Surface plasmon-driven photoelectrochemical water splitting of TiO₂ nanowires decorated with Ag nanoparticles under visible-light illumination. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 286-295, 2017.

PENG, H.; CUI, J.; ZHAN, H.; ZHANG, X. Improved photodegradation and detoxification of 2,4,6-trichlorophenol by lanthanum doped magnetic TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 316-321, 2015.

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.

PLIŽINGROVÁ, E.; KLEMENTOVÁ, M.; BEZDIČKA, P.; BOHÁČEK, J.; BARVIERIKOVÁ, Z.; DVORANOVÁ, D.; MAZÚR, M.; KRÝSA, ŠUBRT, J.; BREZOVÁ, V. 2D-titanium dioxide nanosheets modified with Nd, Ag and Au: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Catalysis Today**, v. 281, p. 165-180, 2016.

POBLETE, R.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; LUNA, Y.; CORTES, E. Cost estimation of COD and color removal from landfill leachate using combined coffee-waste based activated carbon with advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 114-121, 2017.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; AGÜERA, A.; BLANCO, J.; MALATO, S.

Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 119-125, 2012.

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.

QU, X.; ALVAREZ, P. J. J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, p. 3931-3946, 2013.

QUAN, X.; ZHAO, Q.; TAN, H.; SANG, X.; WANG, F.; DAI, Y. Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol-gel process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 90-98, 2009.

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

RAMASUNDARAM, S.; YOO, H. N.; SONG, K. G.; LEE, J.; CHOI, K. J.; HONG, S. W. Titanium dioxide nanofibers integrated stainless steel filter for photocatalytic degradation of pharmaceutical compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 258-259, p. 124-132, 2013.

RASTOGI, T.; LEDER, C.; KÜMMERER, K. Re-designing of existing pharmaceuticals for environmental biodegradability: A tiered approach with β -blocker propranolol as an example. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 11756-11763, 2015.

RAZA, W.; HAQUE, M. M.; MUNEER, M.; FLEISCH, M.; HAKKI, A.; BAHNEMANN, D. Photocatalytic degradation of different chromophoric dyes in aqueous phase using La and Mo doped TiO₂ hybrid carbon spheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 837-844, 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.

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, 2015.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

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

RYCENGA, M.; COBLEY, C. M.; ZENG, J.; LI, W.; MORAN, C. H.; ZHANG, Q.; QIN, D.; XIA, Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 3669–3712, 2011.

SANKAR, S.; GOPCHANDRAN, K.G. Rutile TiO₂(101) based plasmonic nanostructures. **Ceramics International**, v. 39, p. 1081–1086, 2013.

SANTIAGO-MORALES, J.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; ROSAL, R. Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 13-29, 2013.

SAQIB, N. us.; ADNAN, R.; SHAH, I. Mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 15941–15951, 2016.

SARINA, S.; WACLAWIK, E.R.; ZHU, H. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1814–1833, 2013.

SATHISHKUMAR, P.; MANGALARAJA, R. V.; ROZAS, O.; MANSILLA, H. D.; GRACIA-PINILLA, M.A.; ANANDAN, S. Low frequency ultrasound (42 kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in

the presence of visible light driven rare earth nanoclusters loaded TiO₂ nanophotocatalysts. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1675–1681, 2014.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, p. 671-675, 2012.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9919-9986, 2014.

SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 72-80, 2016.

SHI, H.; ZHANG, T.; WANG, H. Preparation and photocatalytic activity of La³⁺ and Eu³⁺ co-doped TiO₂ nanoparticles: photo-assisted degradation of methylene blue. **Journal of Rare Earths**, v. 29, p. 746-752, 2011.

SHI, Z.; ZHANG, X.; YAO, S. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles co-doped with Fe and La. **Particuology**, v. 9, p. 260-264, 2011.

SIEDL, N.; ELSER, M. J.; BERNARDI, J.; DIWALD, O. Functional interfaces in pure and blended oxide nanoparticle networks: Recombination versus separation of photogenerated charges. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 15792-15795, 2009.

SING, K.S.W.; Reporting Physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

SINHA, S.; ABHILASH; MESHARAM, 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.

SKOCAJ, M.; FILIPIC, M.; PETKOVIC, J.; NOVAK, S. Titanium dioxide in our everyday life; Is it safe? **Radiology and Oncology**, v. 45, p. 227-247, 2011.

SOBANA, N.; MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, p. 124-132, 2006.

SOFIANOU, M. -V.; BOUKOS, N.; VAIMAKIS, T.; TRAPALIS, C. Decoration of TiO₂ anatase nanoplates with silver nanoparticles on the {101} crystal facets and their photocatalytic behavior. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158-159, p. 91-95, 2014.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 301-309, 2012.

SUH, I. -K.; OHTA, H.; WASEDA, Y. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 757-760, 1988.

TAHIR, K.; AHMAD, A.; LI, B.; NAZIR, S.; KHAN, A. U.; NASIR, T.; KHAN, Z. UL H.; NAZ, R.; RAZA, M. Visible light photo catalytic inactivation of bacteria and photo degradation of methylene blue with Ag/TiO₂ nanocomposites prepared by novel method. **Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology**, v. 162, p. 189-198, 2016.

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

TOBALDI, D. M.; PULLAR, R. C.; ŠKAPIN, A. S.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Visible light activated photocatalytic behavior of rare earth modified commercial TiO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 183-190, 2014.

TOBALDI, D.M.; PULLAR, R.C.; GUALTIERI, A.F. SEABRA, M.P.; LABRINCHA, J.A. Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of pure, W-, Ag-, and W/Ag co-doped TiO₂ nanopowders. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 364-375, 2013.

TODY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, p. 67-70, 2006.

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

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

UMAR, K.; HAQUE, M. M.; MUNEEER, M.; HARADA, T.; MATSUMURA, M. Mo, Mn and La doped TiO₂: synthesis, characterization and photocatalytic activity for the decolourization of three different chromophoric dyes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 431-438, 2013.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BIRBEN, N. C.; BEKBOLET, M. Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO₂: A review. **Catalysis Today**, v. 284, p. 202-214, 2017.

VALENCIA, S.; MARÍN, J. M.; RESTREPO, G. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, p. 9-14, 2010.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, 2015.

VILLABONA-LEAL, E. G.; LÓPEZ-NEIRA, J. P.; PEDRAZA-AVELLA, J. A.; PÉREZ, E.; MEZA, O. Screening of factors influencing the photocatalytic activity of TiO₂:Ln (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) in the degradation of dyes. **Computational Materials Science**, v. 107, p. 48-53, 2015.

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, 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.; 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, 2006.

WANG, L.; ZHANG, C.; GAO, F.; MAILHOT, G.; PAN, G. Algae decorated TiO₂/Ag hybrid nanofiber membrane with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) removal under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 622-630, 2017.

WANG, M.; XU, X.; LIN, L.; HE, D. Gd-La co-doped TiO₂ nanoparticles as solar photocatalysts. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, p. 6-11, 2015b.

WANG, Q.; DONG, P.; HUANG, Z.; ZHANG, X. Synthesis of Ag or Pt nanoparticle-deposited TiO₂ nanorods for the highly efficient photoreduction of CO₂ to CH₄. **Chemical Physics Letters**, v. 639, p. 11-16, 2015c.

WANG, Q.; WANG, X.; ZHANG, M.; LI, G.; GAO, S.; LI, M.; ZHANG, Y. Influence of Ag-Au microstructure on the photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 463, p. 308-316, 2016.

WANG, S.; QIAN, H.; HU, Y.; DAI, W.; ZHONG, Y.; CHEN, J.; HU, X. Facile one-pot synthesis of uniform TiO₂-hybrid hollow spheres with enhanced photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 1122-1128, 2013.

WANG, T.; XU, T. Effects of vanadium doping on microstructures and optical properties of TiO₂. **Ceramics International**, v. 43, p. 1558-1564, 2017.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2139-2177, 2014.

WEI, N.; CUI, H.; SONG, Q.; ZHANG, L.; SONG, X.; WANG, K.; ZHANG, Y.; LI, J.; WEN, J.; TIAN, J. Ag₂O nanoparticle/TiO₂ nanobelt heterostructures with remarkable photo-response and photocatalytic properties under UV, visible and near-infrared irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 83-90, 2016.

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. **Beta-bloqueadores em efluente hospitalar: Ocorrência, degradação por processos avançados de oxidação e identificação de subprodutos.** 2011. 280 p. Tese (Doutor em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

WONGWISATE, P.; CHAVADEJ, S.; GULARI, E.; SREETHAWONG, T.; RANGSUNVIGIT, P. Effects of monometallic and bimetallic Au-Ag supported on sol-gel TiO₂ on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its intermediates. **Desalination**, v. 272, p. 154-163, 2011.

WU, X.-W.; WU, D.-J.; LIU, X.-J. Silver-doping induced lattice distortion in TiO₂ nanoparticles. **Chinese Physics Letter**, v. 26, p. 007809, 2009.

WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structures 1*. Second edition. Interscience Publishers, New York, New York, p. 239-444, 1963.

XIA, H.; ZHUANG, H.; XIAO, D.; ZHANG, T. Photocatalytic activity of lanthanum and sulfur co-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. **Journal of Wuhan University of Technology – Material Science**, v. 23, p. 467-471, 2008.

XIA, M.; ZHANG, Q.; PAN, P.; ZHONG, X.; LONG, H.; TONG, X.; LIU, G. Enhanced surface photovoltaic properties of TiO₂ nanowires doped by Ag nanoparticles. **Materials Letters**, v. 160, p. 544-546, 2015.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H.; NAWAZ, F.; ZHANG, S.; WANG, Y. Disparate roles of doped metal ions in promoting surface oxidation of TiO₂ photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 315, p. 59-66, 2016.

XIONG, Z.; MA, J. NG, W. J.; WAITE, T. D.; ZHAO, X. S. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification. **Water Research**, v. 45, p. 2095-2103, 2011.

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.

YE, C.; HU, S.; YAN, W.; DUAN, J.; JING, C. Insights into propranolol adsorption on TiO₂: Spectroscopic and molecular modeling study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 5785-5791, 2013.

YIN, X.; QUE, W.; LIAO, Y.; XIE, H.; FEI, D. Ag-TiO₂ nanocomposites with improved photocatalytic properties prepared by low temperature process in polyethylene glycol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 410, p. 153-158, 2012.

YU, J.; ZHANG, L.; CHENG, B.; SU, Y. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of hierarchically sponge-like macro-/mesoporous titania. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 10582-10589, 2007.

YU, L.; YANG, X.; HE, J.; HE, J.; WANG, D. One-step hydrothermal method to prepare nitrogen and lanthanum co-doped TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets and study on their photocatalytic activities in visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 308-314, 2015a.

YU, L.; YANG, X.; HE, J.; HE, Y.; WANG, D. Synthesis of magnetically separable N, La-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **Separation and Purification Technology**, v. 144, p. 107-113, 2015b.

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**, p. 1-9, 2016.

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, H.; LIANG, C.; LIU, J.; TIAN, Z.; WANG, G.; CAI, W. Defect-mediated formation of Ag cluster-doped TiO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of pentachlorophenol. **Langmuir**, v. 28, p. 3938-3944, 2012.

ZHANG, J.; TSE, K.; WONG, M.; ZHANG, Y.; ZHU, J. A brief review of co-doping. **Frontiers of Physics**, v. 11, p. 117405-0-117405-21, 2016d.

ZHANG, P.; LI, X.; WU, X.; ZHAO, T.; WEN, L. Influence of In³⁺-doping and Ag⁰-deposition on the visible-light-induced photocatalytic activity of TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 673, p. 405-410, 2016b.

ZHANG, W.; LI, X.; JIA, G.; GAO, Y.; WANG, H.; CAO, Z.; LI, C.; LIU, J. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of boron and lanthanum co-doped TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 45, p. 144-147, 2014a.

ZHANG, W.; LIU, Y.; YU, B.; ZHANG, J.; LIANG, W. Effects of silver substrates on the visible light photocatalytic activities of copper-doped titanium dioxide thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 527-534, 2015.

ZHANG, X.; ZHU, Y.; YANG, X.; WANG, S.; SHEN, J.; LIN, B.; LI, C. Enhanced visible light photocatalytic activity of interlayer-isolated triplex Ag@SiO₂@TiO₂ core-shell nanoparticles. **Nanoscale**, v. 5, p. 3359-3366, 2013.

ZHANG, Y.; ZHANG, J.; XU, Q.; YAN, S.; ZHAO, S.; LUO, G.; LI, C. Surface phase of TiO₂ modified with La₂O₃ and its effect on the photocatalytic H₂ evolution. **Materials Research Bulletin**, v. 53, p. 107-115, 2014b.

ZHANG, Z.; LI, G.; CUI, Z.; ZHANG, K.; FENG, Y.; MENG, S. Influence of difference quantity La-doped TiO₂ photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells: A strategy for choosing an appropriate doping quantity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 242-247, 2016a.

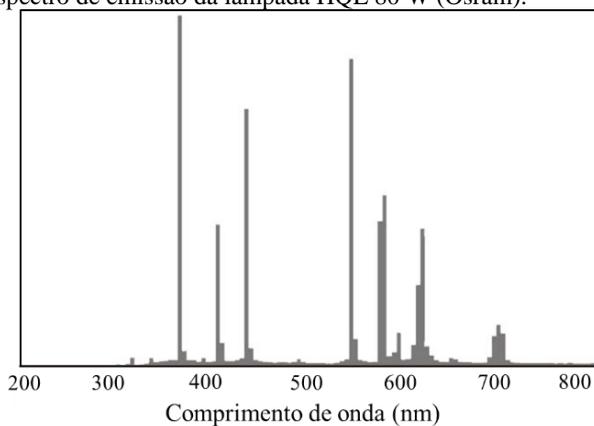
ZHAO, N.; YAO, M.-m.; LI, F.; LOU, F.-p. Microstructures and photocatalytic properties of Ag⁺ and La³⁺ surface codoped TiO₂ films prepared by sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 2770-2775, 2011.

ZHOU, D.; JI, Z.; JIANG, X.; DUNPHY, D. R.; BRINKER, J.; KELLER, A. A. Influence of material properties on TiO₂ nanoparticle agglomeration. **PLoS ONE**, v. 8, e81239, 2013. doi:10.1371/journal.pone.0081239.

ZIELIŃSKA-JUREK, A.; KOWALSKA, E.; SOBCZAK, J.W.; LISOWSKI, W.; OHTANI, B.; ZALESKA, A. Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 504-514, 2011.

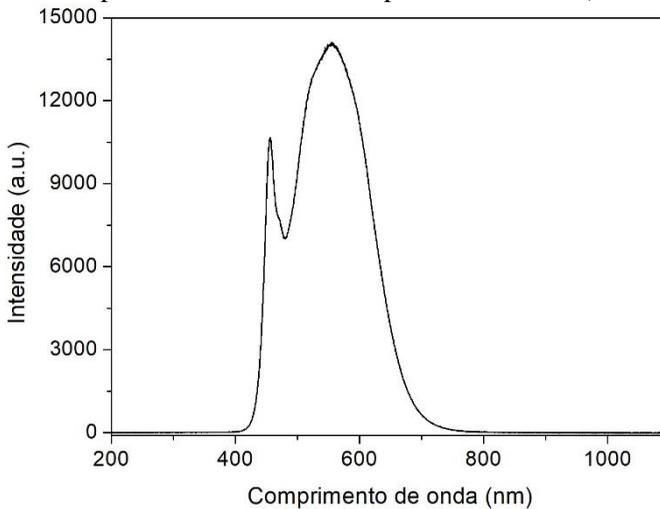
APÊNDICE A

Figura A.1. Espectro de emissão da lâmpada HQL 80 W (Osram).



Fonte: Ficha técnica HQL 80 W E27 disponível em www.osram.com.br. Acesso em: 31/08/2017.

Figura A.2. Espectro de emissão da lâmpada LED 3,5 W (Ourolux).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Tabela A.1 – Valores de probabilidade (p) obtidos do teste de Tukey para a descoloração de AM com os fotocatalisadores La/TiO₂, TiO₂ puro e TiO₂-P25. Nível de significância de 1% ($\alpha = 0,01$). Os valores em negrito indicam que as constantes k são estatisticamente iguais.

	TiO ₂ -P25	TiO ₂ puro	0,03 La/TiO ₂	0,05 La/TiO ₂	0,1 La/TiO ₂	0,3 La/TiO ₂
TiO ₂ -P25	---	0,9999	0,4547	0,0241	3,980E-5	2,960E-7
TiO ₂ puro	0,9999	---	0,3838	0,0305	3,341E-5	2,634E-7
0,03 La/TiO ₂	0,4547	0,3838	---	0,0011	5,206E-4	1,627E-6
0,05 La/TiO ₂	0,0241	0,0030	0,0011	---	5,765E-7	4,575E-6
0,1 La/TiO ₂	3,980E-5	3,341E-5	5,206E-4	5,765E-7	---	0,0053
0,3 La/TiO ₂	2,960E-7	2,634E-7	1,627E-6	4,575E-6	0,0053	---

Fonte: Desenvolvido pela autora (2018).

Tabela A.2 – Valores de probabilidade (p) obtidos do teste Tukey para a descoloração do AM com os fotocatalisadores Ag-La/TiO₂ e Ag/TiO₂. Nível de significância de 1% ($\alpha = 0,01$). Os valores em negrito indicam que as constantes k são estatisticamente iguais.

	0,05 La/TiO ₂	0,5 Ag-La/TiO ₂	1 Ag-La/TiO ₂	2 Ag-La/TiO ₂	3 Ag-La/TiO ₂	4 Ag-La/TiO ₂	5 Ag-La/TiO ₂
0,05 La/TiO ₂	---	0,0174	0,6063	4,708E-7	1,009E-8	1,130E-7	0,9931
0,5 Ag/TiO ₂	0,9508	0,3454	0,0474	1,087E-7	7,079E-10	9,460E-8	0,3552
1 Ag/TiO ₂	1,0000	0,01005	0,7483	7,759E-7	1,161E-8	1,246E-7	0,9991
2 Ag/TiO ₂	0,6121	7,719E-5	1,0000	8,271E-5	9,231E-8	3,369E-6	0,9967
3 Ag/TiO ₂	0,0016	1,619E-7	0,2295	0,0895	3,365E-7	0,0042	0,0258
4 Ag/TiO ₂	1,100E-8	0,0000	9,250E-8	3,971E-7	1,0000	7,981E-6	9,095E-8
5 Ag/TiO ₂	9,345E-8	4,843E-9	9,418E-8	7,503E-4	0,1062	0,0190	3,643E-7

Fonte: Desenvolvido pela autora (2018).

Tabela A.3 – Valores de probabilidade (p) obtidos do teste Tukey para a degradação do cloridrato de propranolol. Nível de significância de 1% ($\alpha = 0,01$). Os valores em negrito indicam que as constantes k são estatisticamente iguais.

	TiO ₂	0,05 La/TiO ₂	2 Ag-La/TiO ₂	3 Ag-La/TiO ₂	4 Ag-La/TiO ₂
TiO ₂	---	0,2531	0,1275	0,9943	0,6361
0,05 La/TiO ₂		---	0,9998	0,6361	0,0098
2 Ag/TiO ₂	0,0727	5,77E-4	2,66E-4	0,0183	0,8108
3 Ag/TiO ₂	0,7565	0,0147	0,0065	0,3437	1,0000
4 Ag/TiO ₂	8,56E-4	1,05E-5	5,40E-6	2,20E-4	0,0271

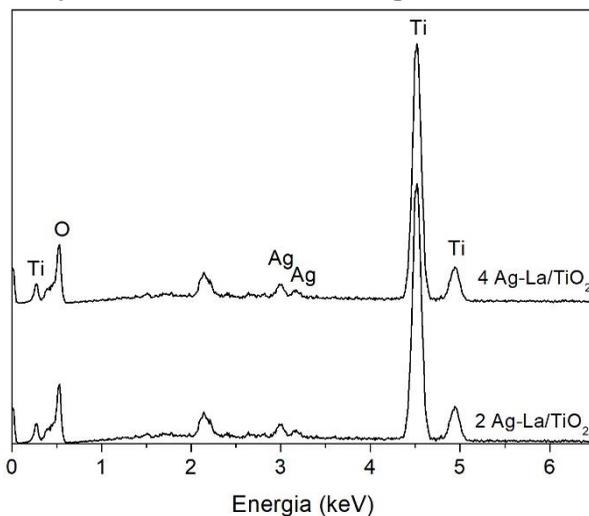
Fonte: Desenvolvido pela autora (2018).

Tabela A.4 – Valores de probabilidade (p) obtidos do teste Tukey para a redução da DQO. Nível de significância de 1% ($\alpha = 0,01$). Os valores em negrito indicam que a DQO final obtida da degradação do cloridrato de propranolol são estatisticamente iguais.

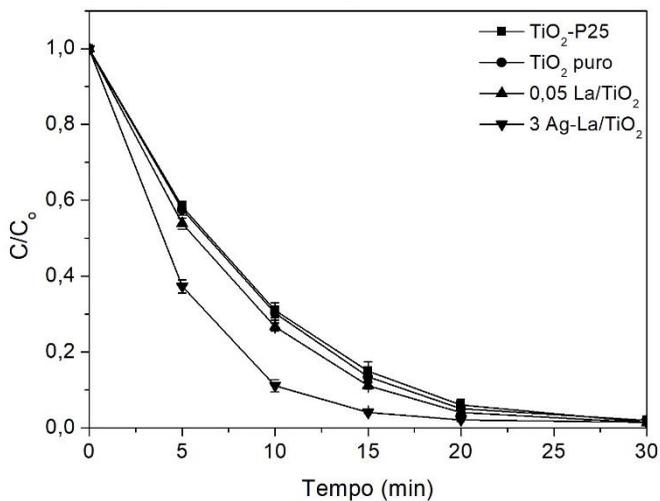
	TiO ₂	0,05 La/TiO ₂	2 Ag-La/TiO ₂	3 Ag-La/TiO ₂	4 Ag-La/TiO ₂
TiO ₂	---	0,6593	0,9573	0,9998	0,9341
0,05 La/TiO ₂		---	0,9961	0,4236	0,1371
2 Ag/TiO ₂	0,6401	0,0441	0,1531	0,8564	0,9978
3 Ag/TiO ₂	1,0000	0,6927	0,9680	0,9997	0,9172
4 Ag/TiO ₂	0,0454	0,0016	0,0059	0,0960	0,3221

Fonte: Desenvolvido pela autora (2018).

ANEXO A

Figura A.1 – Espectro EDS das amostras 2 e 4 Ag-La/TiO₂.

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

Figura A.2 – Cinética da descoloração do AM utilizando os fotocatalisadores TiO₂-P25, TiO₂ puro, 0,05 La/TiO₂ e 3 Ag-La/TiO₂.

Fonte: desenvolvido pela autora (2018).