



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
QUÍMICA TECNOLÓGICA

Estudos de síntese e dopagem de TiO_2 nanoparticulado

Deborah da Silva Valadares

Trabalho de Conclusão de Curso

Brasília
Julho de 2017

Deborah da Silva Valadares

Estudos de síntese e dopagem de TiO₂ nanoparticulado

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Prof. Dra. Adriana Pereira Ibaldo.

Brasília

2017

"A pesquisa básica é como atirar uma flecha para o ar e, onde ela cair, pintar um alvo."

- Homer Burton Adkins

Agradecimentos

Aos meus pais, Ana Paula e João, e à minha irmã, Denise, por me amarem tanto desde que nasci. Vocês são meus melhores amigos, os amores da minha vida. Obrigada por toda a felicidade que me proporcionaram, por todo apoio que recebi nas minhas escolhas e por toda ajuda nos momentos difíceis.

Ao meu marido, Moises, por todo amor desde o dia que nos conhecemos. Sem você eu não conseguiria chegar onde cheguei. Você é o amor da minha vida, é a melhor pessoa que conheci e sei que juntos somos fortes.

Às minhas amigas da vida, Lorena e Daiana, obrigada por toda felicidade, companheirismo e conselhos ao longo desses anos de amizade. Vocês são muito valiosas e eu tenho muito orgulho das pessoas que são.

À minha orientadora e grande amiga, Adriana Ibaldo, por todo conhecimento compartilhado, por toda alegria proporcionada e pelas palavras ditas, que me fizeram crescer e ser uma pessoa melhor. Você é um exemplo de profissional, uma mulher muito forte e inteligente. Alguém que quero sempre me espelhar.

Aos amigos que fiz durante a graduação, tanto os da química como os da física. Vocês fizeram essa jornada valer à pena. Foi muito feliz e enriquecedor crescer junto com vocês. Vocês são pessoas maravilhosas e sei que o mundo é muito mais bonito com a existência de vocês.

Resumo

Foram sintetizadas dispersões coloidais de TiO_2 nanocristalino a partir de isopropóxido de titânio (IV) em meio aquoso. Para estudar o efeito da dopagem com Cr e Fe com molaridade 1:1 e concentração 0,1%, foram sintetizados três tipos de amostras: (i) com a dopagem feita no volume da partícula; (ii) com o recobrimento de nanopartículas de TiO_2 puro com uma camada rica de dopante e (iii) com a dopagem feita no volume e depois recoberta com uma camada rica do dopante. A estrutura cristalina anatase e o tamanho médio das partículas de 2,8 nm foram determinados por meio da difração de raios-X (método do pó). O perfil de absorção no UV-VIS foi feito a fim de avaliar se há deslocamento em função da adição de dopante, bem como determinar o *gap* do material obtido. A fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX-FRX) foi realizada para verificar o percentual de cada componente das amostras e para confirmar a incorporação do dopante no semicondutor. Por fim, testes fotocatalíticos foram conduzidos por meio da fotodegradação de corantes, onde o semicondutor com dopagem mista e no volume com Cromo e Ferro mostraram-se eficientes para a fotodegradação do azul de bromofenol. A fotodegradação da Rodamina B acontecia, mas com taxa de reação inferior.

Palavras-chave: TiO_2 , dopagem, fotocatalise.

Abstract

We synthesized TiO₂ nanocrystals colloidal dispersions from organo-titanate in aqueous medium. To study the doping effect using Cr and Fe, three kinds of samples were synthesized: (i) doping on semiconductor volume; (ii) doping on semiconductor surface and (iii) doping on surface and volume. The crystal structure and mean size of particles were determined by X-ray diffraction (powder method). UV-Vis absorption spectrum was performed to analyse if there is a spectrum shift in function of dope addition and the band gap of the obtained material. The FRX-EDX were realized to verify the component percent of each sample. Finally, photocatalytic tests were conducted by photodegradation on bromophenol blue and rhodamine B.

Keywords: TiO₂, nanoparticles, doping, photocatalysis, dyes.

Lista de Figuras

1.1	Representação para o TiO_2 nas fases rutila, anatase e bruquita.	4
1.2	Ilustração esquemática da fotogeração de portadores de cargas.	6
1.3	Métodos <i>bottom-up</i> comuns empregados na síntese de nanopartículas de TiO_2	8
1.4	Diagrama de ligações do cristal (rutila) de TiO_2 puro.	10
1.5	Estrutura molecular e equilíbrio ácido-base do azul de bromofenol.	14
1.6	Estruturas químicas da Rodamina B e Rodamina 6G.	15
1.7	Estruturas da N-desetilação de degradação da RB e respectivos máximos de absorção.	15
1.8	Organograma dos principais métodos de tratamento de efluentes industriais utilizados.	17
3.1	Ilustração esquemática da síntese de TiO_2 puro e nas formas dopadas. . . .	21
4.1	Comparação do DRX resultante de TiO_2 padrão e sintetizado na forma pura, dopado com Ferro e dopado com Cromo no volume.	24
4.2	Perfil de absorção do coloide de TiO_2 sem dopante.	25
4.3	Perfis de absorção de TiO_2 dopado com Fe e Cr.	26
4.4	Comparação entre as absorções do TiO_2 puro, dopado com Fe e Cr em 200 nm.	27
4.5	Comparação entre as absorções do TiO_2 puro, dopado com Fe e Cr em 250 nm.	27
4.6	Perfil de absorção do AB em função do aumento da concentração.	28
4.7	Perfil de absorção da RB em função do aumento da concentração.	29
4.8	Alterações na solução de AB com TiO_2 durante a fotodegradação.	30

4.9	Perfil de absorção resultante da fotodegradação de AB empregando TiO_2 puro como fotocatalisador em função do comprimento de onda e em função do tempo de reação.	30
4.10	Perfil de absorção resultante da fotodegradação de AB empregando TiO_2 dopado com Fe como fotocatalisador em função do comprimento de onda e em função do tempo de reação.	31
4.11	Perfil de absorção resultante da fotodegradação de AB empregando TiO_2 dopado com Cr como fotocatalisador em função do comprimento de onda e em função do tempo de reação.	32
4.12	Sistema utilizado para teste fotocatalítico da solução de RB.	34
4.13	Comparação da solução de RB no início e após 2h de fotodegradação.	34
4.14	Perfis de absorção resultantes da fotodegradação da RB empregando TiO_2 sem dopante e dopado com Cr no volume.	35

Lista de Tabelas

1.1	Reações envolvidas na fotogeração de cargas	7
4.1	24

Lista de Símbolos

AB	Azul de bromofenol
RB	Rodamina B
UV	Radiação Ultra-Violeta
h	Constante de Planck
POA	Processos Oxidativos Avançados
ν	Frequência da Radiação
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
nm	Nanômetros
Pt	Platina
H_2O	Água
O_2	Gás oxigênio
H_2	Gás hidrogênio
eV	Elétron volt
σ	Sigma
π	Pi
O	Oxigênio
Cr	Cromo

Fe	Ferro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$EDX - FRX$	Fluorescência de raios X por energia dispersiva
DRX	Difração de Raios X
$UV - Vis$	Ultravioleta-visível
h	Constante de Plank
$TiCl_4$	Tetracloroeto de Titânio
$NaOH$	Hidróxido de Sódio
HF	Ácido Fluorídrico
Å	Angstrom
fs	Fenton segundo
ms	Mili segundo
ns	Nano segundo
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
PVD	<i>Physical vapor deposition</i>
$FLAPW$	<i>Full-potential linearized augmented plane wave</i>
$XANES$	<i>X-ray absorption near edge structure</i>
$EXAFS$	<i>Extended x-ray absorption fine structure</i>

Sumário

Introdução	1
1 Revisão da Literatura	3
1.1 A fotoatividade e o TiO_2	3
1.2 Síntese de nanopartículas	7
1.3 Dopagem em nanomateriais de TiO_2	9
1.4 Corantes	11
1.5 Azul de Bromofenol e Rodamina B	13
1.6 A indústria têxtil no Brasil	16
1.7 Tratamento de efluentes industriais	16
2 Objetivos	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 Metodologia	20
3.1 Síntese e dopagem de TiO_2 nanoparticulado	20
3.2 Difração de Raios X	21
3.3 Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDX-FRX)	21
3.4 Espectroscopia UV-Vis	21
3.5 Fotodegradação dos Corantes	22
4 Resultados e Discussão	23
4.1 Caracterização das amostras	23
4.1.1 Difração de raios X	23
4.1.2 Fluorescência de raios X (EDX-FRX)	24
4.1.3 Medidas de Absorção (UV-Vis)	25
4.2 Caracterização dos corantes	28
4.2.1 Azul de bromofenol	28
4.2.2 Rodamina B	28
4.3 Atividades fotocatalíticas	29
4.3.1 Azul de Bromofenol	29
4.3.2 Rodamina B	33
Conclusão	36
Apêndice A Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDX-FRX)	38
Referências Bibliográficas	51

Introdução

O estudo da fotocatalise iniciou-se com a descoberta da fotólise da água, em 1972, por Fujishima (1972). Para que a reação fotocatalítica aconteça, é necessária a incidência de luz solar ou artificial sobre um semicondutor, onde a energia incidida sobre ele deve ser igual ou superior ao seu *band gap*. Com isso, é possível promover um elétron da banda de valência (BV) à banda de condução (BC) do mesmo. Assim, acontece a fotogeração de portadores de cargas, e estes podem oxidar e/ou reduzir espécies que encontram-se adsorvidas na superfície do semicondutor.

Diversos semicondutores mostram-se eficientes em processos fotocatalíticos, como TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , WO_3 , SnO_2 (Doodeve and Kitchener, 1938). Dentre eles, o TiO_2 mostra-se um dos mais utilizados atualmente em virtude do seu baixo custo, apresentar alta estabilidade química em ampla faixa de pH, não ser solúvel em água, ser capaz de absorver radiação solar e não ser tóxico ao ser humano.

O uso de TiO_2 como semicondutor na fotocatalise tem sido muito bem aplicado numa série de problemas ambientais (Hoffmann et al., 1995). Pesquisas recentes têm focado na descoloração de corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis por diversas razões. Uma delas dá-se pela demanda e destino, visto que entre 20 e 30% dos corantes produzidos são destinados à coloração de tecidos, o que representa em torno de 30% do mercado mundial. Os tratamentos de efluentes têxteis usuais demonstram baixa eficiência neste objetivo, resultando em efluentes impróprios para uso e/ou consumo (Vandevivere et al., 1998). Além disso, o caráter carcinogênico ou mutagênico de alguns corantes e a resistência à degradação biológica reforça a necessidade de tratamento de efluentes adequado e rentável (Bergamini, 2007).

Apesar de todas as vantagens que favoreçam o uso de TiO_2 em processos de fotodegradação, normalmente altas eficiências não são obtidas em decorrência de seu alto *band*

gap, que tem aproximadamente 3,0 eV para a fase rutila e 3,2 eV para a fase anatase, o que implica em uma absorção na região ultravioleta do espectro eletromagnético. Para contornar esta situação, é interessante deslocar a absorção para a região da luz visível, que é menos energética que a região UV. Uma das formas usuais de fazê-lo é a dopagem do semicondutor com outros elementos, como Fe, Cr, V, Mn e Co (Umebayashi et al., 2002).

Neste contexto, o presente trabalho propôs um método de síntese de TiO₂ nanoparticulado com finalidade fotocatalítica. Para aumentar a eficiência durante a fotodegradação, o semicondutor foi dopado com Cr (no volume, na superfície e mista, ou seja, em volume e superfície) e com Fe (também no volume, na superfície e mista), nas mesmas condições. Após a síntese, as amostras foram caracterizadas quanto ao tamanho, morfologia, composição e perfil de absorção. Por fim, na avaliação da capacidade fotodegradante das amostras, utilizou-se os corantes azul de bromofenol e rodamina B.

No capítulo 1, é abordado o contexto histórico da fotocatalise empregando o TiO₂ nanoparticulado e dopado com outros elementos, de acordo com a literatura. No capítulo 2 encontram-se os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No capítulo 3, é enunciada a descrição experimental da síntese das amostras e as técnicas utilizadas para caracterização e atividade fotodegradativa das mesmas. No capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos e a interpretação deles. Ao final, encontram-se as conclusões obtidas com o estudo e as perspectivas.

Capítulo 1

Revisão da Literatura

1.1 A fotoatividade e o TiO_2

Em 1791, William Gregor examinou a areia do rio Helford, na região da Cornuália, Inglaterra. Com o auxílio de um ímã, ele extraiu um material preto (que hoje é conhecida como a ilmenita) e, por tratamento com ácido clorídrico (HCl), removeu ferro. Da matéria residual, foi descoberto o dióxido de titânio (TiO_2) (Greenwood and Earnshaw, 1997).

O dióxido de titânio é um material polimorfo, ocorrendo naturalmente como broquita, anatase e rutila, ilustradas na Figura 1.1. Ele também apresenta outras oito formas: três fases metaestáveis e cinco fases quando submetido a altas pressões (Dachille et al., 1968). Dentre elas, apenas a rutila e a anatase apresentam efeitos fotocatalíticos. O TiO_2 tem se mostrado um excelente fotocatalisador para degradação de diversos contaminantes ambientais através da fotocatalise heterogênea. Além do baixo custo, não é tóxico, quimicamente estável em ampla faixa de pH, insolúvel em água, permite sua imobilização sobre sólidos, é ativado pela radiação solar (Lan et al., 2013; Silva, 2013). Além disso, com seu *gap* eletrônico entre 3,05-3,2 eV, este óxido é um bom catalizador na região UV próximo, apesar de ser transparente na região do visível e apresentar baixas conversões de energia nesta região do espectro eletromagnético (Ibaldo, 2010). Sua primeira utilização fotoativa foi noticiada em 1929, quando construções pintadas à base de TiO_2 branquearam ao serem irradiadas pelo sol (Doodeve and Kitchener, 1938). Em 1956 foi noticiado seu primeiro uso em fotocatalise (Kato and Mashio, 1956). Quando um semicondutor inorgânico é irradiado, fótons de energia igual ou maior ao seu *band gap* são absorvidos

pelo material. Por causa disso, acontece a fotogeração de pares elétron-vacância. Este fenômeno foi muito importante na produção de células fotovoltaicas e na fotocatalise.

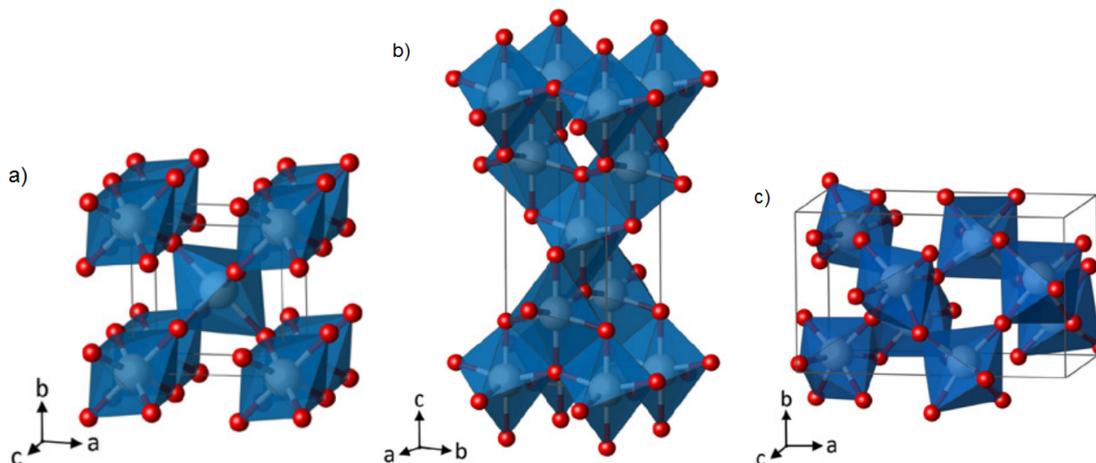


Figura 1.1: Representação para o TiO_2 nas fases rutila (a), anatase (b) e bruquita (c), onde as esferas azuis representam os átomos de Ti e as esferas vermelhas os átomos de O. (Landmann et al., 2012).

No início do século XX, grupos de pesquisa começaram a estudar fenômenos fotoinduzidos em sólidos semicondutores sob irradiação UV (Schneider et al., 2014). Em 1964, Kato and Mashio (1964) noticiou reações de oxidação em tetraciclina na fase líquida usando TiO_2 , sob irradiação UV, como fotocatalisador. Em 1968 o uso de semicondutores em reações químicas e de transferência de carga ganhou espaço por causa do trabalho de Gerischer et al. (1968), que propôs um modelo para explicar o aumento da fotocorrente em semicondutores inorgânicos (Ibaldo, 2010). Em 1972, Fujishima (1972) construiu uma célula eletroquímica onde um eletrodo de TiO_2 era conectado a um eletrodo de platina. Quando a superfície do TiO_2 foi irradiada, uma corrente elétrica fluiu do eletrodo de platina ao eletrodo de TiO_2 através de um circuito externo. A direção da corrente revelou que a reação de oxidação (com evolução de gás oxigênio) ocorreu no eletrodo de TiO_2 e a reação de redução (com evolução de gás hidrogênio) aconteceu no eletrodo de platina. Descobriu-se, então, que este fenômeno tratava-se da eletrólise da água e que acontecia com uma tensão muito mais baixa que uma eletrólise normal. Como essa descoberta foi feita no auge da subida de preços do petróleo, este método foi adotado como uma forma barata e segura para produção de energia (Diebold, 2003). Em 1984, Memming (1984) observou que uma monocamada de corante adsorvida na superfície de eletrodos de antraceno maximizou a fotocorrente gerada, ao passo que a deposição de mais camadas resultou

em sua diminuição. Apesar dos estudos favorecerem o aumento de fotocorrente, tinha-se baixo aproveitamento de luz, o uso de semicondutores com *band gap* eletrônico em região próxima ao UV e semicondutores instáveis à fotocorrosão (Memming, 1988). Somente em 1990 o uso de eletrodos nanoestruturados de TiO_2 foi proposto, por O'Regan and Graetzel (1991), onde teve-se aumento da área superficial, do tamanho dos poros do filme e maior contato entre o eletrodo e o eletrólito que regenera o corante (antes disso, apenas eletrodos de baixa rugosidade, com menor área superficial, eram utilizados). Também foi elucidado o princípio de funcionamento de células solares sensibilizadas com corantes. Este método consistiu em um eletrodo coberto por um coloide, TiO_2 nanoestruturado, que foram sinterizados juntos para formarem uma espécie de rede com alta adsorção. A estrutura mesoporosa do filme exibiu uma porosidade acima de 50% e promovia uma alta área superficial. Até então, eram utilizados eletrodos de baixa rugosidade com baixa área superficial. O uso de TiO_2 em sistemas baseados na conversão de luz solar em energia elétrica envolve uma série de questões interessantes e fundamentais, porque é possível a conversão de energia eletromagnética em energia elétrica. Desde então, grupos de pesquisa têm focado em coloides semicondutores, com partículas extremamente pequenas, para efeitos de quantização, assim como a incorporação dos semicondutores em suportes inertes (Schneider et al., 2014) e isso foi possível devido ao controle dos parâmetros utilizados na elaboração do coloide e das condições de preparo do fotoanodo. Lan et al. (2013) observou a oxidação de solventes orgânicos e a formação de H_2O_2 quando irradiado na região UV, por uma lâmpada de mercúrio e em condições ambientais. A descoberta do uso de TiO_2 em atividades fotocatalíticas intensificou o estudo nesta área.

Semicondutores como o TiO_2 podem atuar em processos redox na presença de luz por causa de sua estrutura eletrônica, que é caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton $h\nu$ tem a mesma energia ou excede a energia de *band gap*, E_g , do semicondutor, um elétron, e_{BC}^- , é promovido da BV à BC, deixando uma vacância, h_{BV}^+ na BV (Figura 1.2). Este processo é denominado **fotogeração de portadores de cargas**, que dão origem ao par elétron-vacância. Seus componentes, quando transferidos à interface, são capazes de reduzir e oxidar espécies adsorvente, formando um doador de elétrons individualmente oxidado e um aceitador de elétrons individualmente reduzido. Estes processos resultam em radicais catiônicos ou aniônicos que podem sofrer reações. Radicais hidroxilas são geralmente consideradas as

espécies mais importantes em degradação fotocatalítica de substâncias orgânicas (Choi et al., 1994). É observado que a atividade fotocatalítica do TiO_2 é completamente suprimida na ausência de um captor de elétrons, como uma molécula de oxigênio. Como a BC do TiO_2 é praticamente isoenergética ao potencial de redução do oxigênio, o oxigênio adsorvido age como uma armadilha eficiente para elétrons foto gerados. Para que a fotocatalise seja eficiente, a recombinação do par elétron-vacância precisa ser suprimida antes de acontecerem reações de armadilha na interface. As recombinações acontecem muito rápido e resultam em pequena eficiência quântica, retardando as reações e diminuindo algumas reações que acontecem na superfície do TiO_2 (Diebold, 2003; Hoffmann et al., 1995).

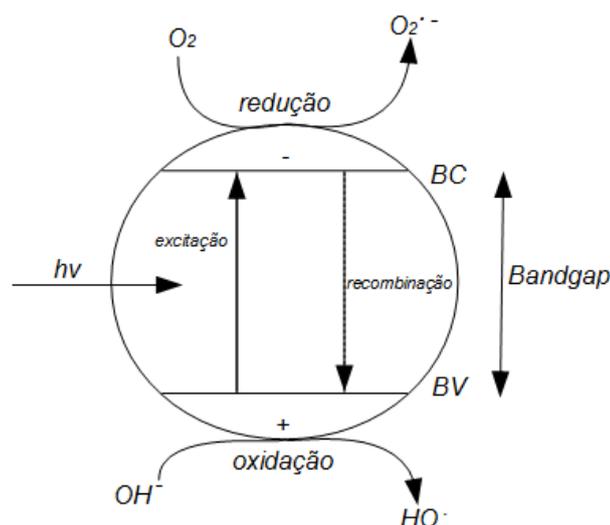


Figura 1.2: Ilustração esquemática da fotogeração de portadores de cargas, processo que move a fotocatalise heterogênea (Hanaor and Sorrell, 2011).

As propriedades fotocatalíticas no TiO_2 devem-se à fotogeração de portadores de cargas. Eles são formados quando o semicondutor é exposto à radiação UV e esta radiação é absorvida pelo material. Com base em medições de fotólise por pulso de laser, foi proposto um mecanismo para fotocatalise heterogênea com TiO_2 . Os resultados encontram-se na tabela 1.1, onde $>\text{TiOH}$ representa a funcionalidade da superfície hidratada do TiO_2 , e_{BC}^- é um elétron da banda de condução (BC), e_{ap}^- é um elétron preso à BC, h_{BV}^+ é uma vacância na banda de valência (BV), Red é um doador de elétrons (agente redutor), Ox é um acceptor de elétrons (agente oxidante), $[>\text{Ti}^{IV}\text{OH}\bullet]^+$ é uma vacância presa à superfície da BV (radical hidroxila ligado à superfície) e $[>\text{Ti}^{III}\text{OH}]$ é um elétron preso

à superfície da BC. A recombinação é mediada principalmente por $>\text{Ti}^{III}$ nos primeiros 10 ns. As vacâncias da BV são sequestradas $>\text{Ti}^{IV}\text{OH}^{\bullet+}$ depois de 10 ns. $>\text{Ti}^{III}\text{OH}$ é formado novamente pela recombinação com os elétrons da BC ou oxidação do substrato no tempo de escala de 100 ns (Hoffmann et al., 1995).

Tabela 1.1: Reações envolvidas na fotogeração de cargas (Hoffmann et al., 1995).

Processo primário	Tempo característico
Geração do portador de carga $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{BV}^+ + e_{BC}^-$	fs
Recombinação do portador de carga $e_{BC}^- + [>\text{Ti}^{IV}\text{OH}]^+ \rightarrow >\text{Ti}^{IV}\text{OH}$ $h_{BV}^+ + [>\text{Ti}^{III}\text{OH}] \rightarrow \text{Ti}^{IV}\text{OH} + \text{Ox}^{\bullet-}$	100 ns 10 ns
Transferência de carga na interface $\text{Red} + [>\text{Ti}^{IV}\text{OH}^{\bullet}]^+ \rightarrow \text{Red}^{\bullet+} + >\text{Ti}^{IV}\text{OH}$ $e_{ap}^- + \text{Ox} \rightarrow >\text{Ti}^{IV}\text{OH} + \text{Ox}^{\bullet-}$	100ns ms

O entendimento das propriedades físicas e químicas e a produção de materiais em escala nanométrica ocasionou no crescimento exponencial da nanociência e da nanotecnologia. Dentre os entendimentos, é verificado que a área superficial específica e a razão volume-superfície de um material aumenta significativamente a medida que seu tamanho diminui (Alivisatos, 1996; Chen et al., 2005). A alta área superficial, fornecida pela partícula de tamanho pequeno, é interessante à maioria dos dispositivos que utilizam TiO_2 , assim como na fotocatalise, onde a reação acontece na superfície do óxido. Nanoestruturas de TiO_2 maximizam a área, local em que acontecem as reações fotoinduzidas. Consequentemente, a taxa de absorção de luz e a superfície em que ocorrem as reações fotoinduzidas aumentam, o que melhora a taxa de fotorreação e resulta em maior fotoatividade da superfície. Ao mesmo tempo, a alta relação volume-superfície das nanopartículas aumenta a superfície de adsorção de OH^- e H_2O , ampliando a taxa de reação fotocatalítica (Lan et al., 2013; Chen and Mao, 2007).

1.2 Síntese de nanopartículas

Existem diversos estudos com objetivo de sintetizar, eficientemente, nanopartículas. Este processo acontece, basicamente, tanto por técnicas "de baixo para cima" (*bottom-up*), onde as partículas são sintetizadas em solução, como por técnicas "de cima para

baixo" (*top-down*), onde as partículas, previamente preparadas, são reduzidas por técnicas abrasivas. Dentre as desvantagens do método *top-down* encontra-se a polidispersão em tamanho e a formação de fase amorfa na superfície do óxido (Bakker et al., 1995; Leite et al., 2001). Acontece que, na maioria de suas aplicações, a qualidade e a estrutura superficial das nanopartículas determinam o papel fundamental em sua função. Então é muito importante conhecer e controlar as propriedades superficiais e manter a estabilidade desses materiais (Burda et al., 2005).

Nanopartículas de TiO_2 são usualmente fabricadas por métodos *bottom-up* para que se tenha maior controle do tamanho das partículas e da superfície do óxido. A Figura 1.3 apresenta as formas mais comuns deste tipo de síntese.

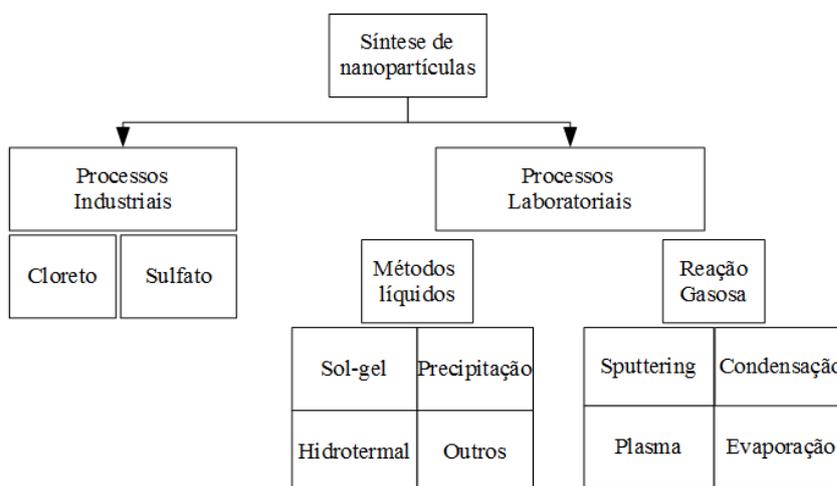


Figura 1.3: Métodos *bottom-up* comuns empregados na síntese de nanopartículas de TiO_2 .

A produção industrial de nanopartículas de TiO_2 envolve os processos cloreto e sulfato (Suzuki and Tukuda, 1969). No processo sulfato, o minério de titânio (ilmenita) é, primeiramente, seco e moído. Em seguida, é dissolvido em água ou ácido fraco para gerar soluções do sulfato de titanila. A solução aquosa é evaporada, hidrolisada, separada e tratada quimicamente para produzir ou a rutila ou a anatase. No processo cloreto, o mineral rutila (ilmenita) com uma pureza de aproximadamente 90% é misturado com carbono, reage com cloro a aproximadamente 900°C para produzir vapor de tetracloreto de titânio (TiCl_4). Este vapor é condensado e destilado para produzir TiCl_4 líquido extremamente puro. Então, ele reage com oxigênio a alta temperatura para formar o dióxido de titânio. A temperatura alta da reação de oxidação garante que somente monocristais de rutila serão produzidos neste processo (Lan et al., 2013; Suzuki and Tukuda, 1969).

A síntese de TiO_2 puro, em escala nanométrica, tem sido realizada em laboratório através de métodos gasosos ou líquidos. Os métodos gasosos incluem condensação, *sputtering*, evaporação e plasma. Filmes finos de TiO_2 podem ser obtidos via fase gasosa dos métodos. O TiO_2 catalisador tem sido preparado por deposição do vapor quimicamente (CVD, sigla para *chemical vapor deposition*) através de reação química ou decomposição de um precursor ou fisicamente (PVD, sigla para *physical vapor deposition*), sem uma mudança química dos precursores de TiO_2 (Lan et al., 2013).

Os métodos líquidos incluem métodos hidrotermais, sol-gel, precipitação e outros. Os métodos solvotermais empregam reações químicas em meio aquoso (hidrotermal) (Poudel et al., 2005) ou orgânico (solvotermal) (Kim et al., 2003). Geralmente, mas não sempre, é requerido um tratamento térmico subsequente para cristalizar o material final. O método solvotermal pode ser usado como controle do tamanho do grão, a morfologia da partícula, a fase cristalina e a superfície química do TiO_2 por regulação da composição das soluções, temperatura da reação, pressão, propriedades dos solventes, aditivos e tempo de envelhecimento. Nanotubos e nanofios de TiO_2 têm sido sintetizado por este método (Mogilevsky et al., 2008; Armstrong et al., 2005). O método sol-gel é usado para síntese de filmes finos, membranas e pó de TiO_2 . Este método envolve a formação de um TiO_2 sol-gel ou precipitação por hidrólise e condensação (com formação de polímero) de alcóxidos de titânio (Carp et al., 2004). As precipitações (TiCl_3 ou TiCl_4) são aquecidas para formar as nanopartículas. Nesta síntese, verifica-se uma polidispersão em tamanho, mas também existem algumas técnicas para obtenção de tamanhos mais precisos, ou ainda, que a maior parte tenha diâmetros menores ou maiores. (Lan et al., 2013).

1.3 Dopagem em nanomateriais de TiO_2

Muitas aplicações dos nanomateriais de TiO_2 estão relacionadas a suas propriedades ópticas. Entretanto, a alta eficiência ao usá-los geralmente não é alcançada por causa do alto *gap* deste material (em torno de 3.0 eV para a fase rutila e 3.2 eV para a fase anatase). Então, uma das medidas para melhorar essa performance é aumentar sua atividade óptica e deslocar o início da resposta do UV à região do visível (Efros and Rosen, 2000; Grätzel, 2001; El-Sayed, 2004). Dentre as formas existentes de fazê-lo, tem-se a dopagem com outros elementos, capaz de alterar as propriedades opto-eletrônicas desses nanomateriais

(Chen and Mao, 2007).

De acordo com Umebayashi et al. (2002), os estados eletrônicos do cristal rutila de TiO_2 puro podem ser decompostos em 3 partes: ligação σ do $O p_\sigma$ e $Ti e_g$ em região de alta energia; ligação π do $O p_\pi$ e $Ti e_g$ em região de energia média e o $O p_\pi$ em região de alta energia (Figura 1.4). A BC inferior consiste no orbital $Ti d_{xy}$ que contribui para a interação metal-metal que forma a ligação do $Ti t_{2g}$ - $Ti t_{2g}$, conforme exibido na Figura 1.4. No topo dessa mesma BC, os demais estados $Ti t_{2g}$ são antiligantes com o $O p_\pi$. A BC superior consiste nos orbitais σ antiligantes entre o $O p_\sigma$ e $Ti e_g$ (Chen and Mao, 2007).

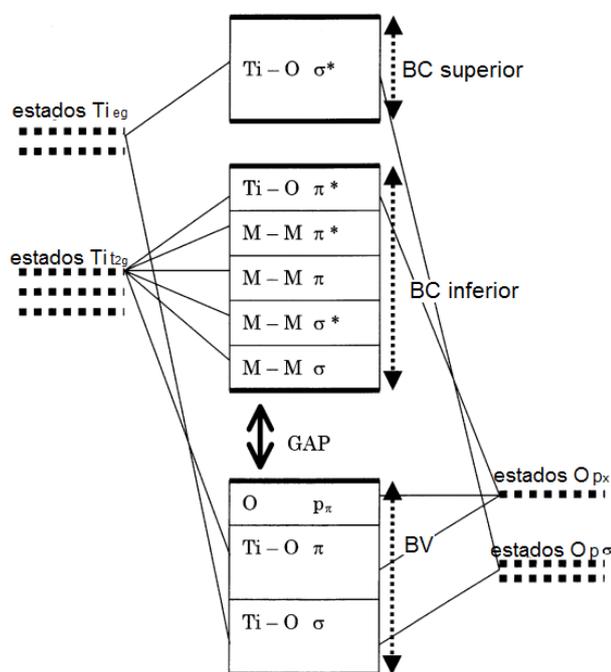


Figura 1.4: Diagrama de ligações do cristal (rutila) de TiO_2 puro (Umebayashi et al., 2002).

Foi verificado que quando o TiO_2 é dopado com diversos metais (entre eles Fe e Cr), um nível eletrônico ocupado é formado e os elétrons ficam localizados em volta de cada dopante. Através do método potencial linearizado de ondas planas aumentadas (FLAPW) observa-se que, à medida que o número atômico do dopante aumenta, o nível localizado migra para um nível mais baixo. Quando dopado com Cr, os 2 elétrons que ocupam os orbitais $Cr t_{2g}$ e $O p_\sigma$ são detectados com energia de 1.0 eV acima da BV. O orbital antiligante formado pelo $Cr e_g$ e $O p_\sigma$ é gerado dentro da BC superior (Umebayashi et al., 2002; Chen and Mao, 2007). Há também um deslocamento no espectro de absorção pra

uma região de mais baixa energia com o aumento da concentração do dopante (Choi et al., 1994; Luo and Gao, 1992; Wang et al., 1999). Esta mudança é atribuída à transição da transferência de carga entre os elétrons d do dopante e a BC (ou BV) do TiO₂.

Quando a dopagem em TiO₂ (rutila) de 4,594 Å é feita com Fe, o nível localizado em 0.2 eV acima da BV é ocupado por 4 elétrons e geram os orbitais π antiligante do Fe e_g e $O p_\pi$. O Fe e_g é dividido entre os orbitais d_{z^2} e $d_{z^2-y^2}$ no *band gap* (Umebayashi et al., 2002; Chen and Mao, 2007). Anpo and Takeuchi (2003) estudaram que a banda de absorção do íon Cr dopando o TiO₂ mudou suavemente para a região do visível, com uma extensão de deslocamento para o vermelho a depender da quantidade de íons implantados. Impregnado ou dopado quimicamente com Cr, o TiO₂ não apresentou mudança na margem de absorção. Entretanto, uma nova banda de absorção aparece em torno de 420 nm como um "ombro", devido a formação de um nível de energia impuro no *band gap*, que é intensificado com o aumento de íons Cr.

A fotoexcitação do TiO₂ dopado com Cr ou Fe (ou outros metais) ocorre no nível t_{2g} do dopante. A absorção de luz visível pelo óxido dopado com Fe ocorrem devido a transições ópticas da banda de impurezas à BC. A absorção de luz visível para o TiO₂ dopado com Cr pode ser atribuída a uma transição doada por Cr t_{2g} na BC e na transição recebida por Cr t_{2g} da BV (Umebayashi et al., 2002; Chen and Mao, 2007). Nesta perspectiva, é interessante o estudo da dopagem da forma anatase também, uma vez que sua obtenção em métodos de síntese *bottom-up* é termodinamicamente favorecida.

1.4 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos complexos com insaturações e constituídos de certos grupos funcionais. As insaturações são responsáveis pela atribuição da cor, sendo nomeadas por *cromóforo* (Sánchez et al., 1981). Em corantes têxteis, estes cromóforos são representados por anéis aromáticos e grupos azo, dispondo de sistemas conjugados em ligações simples e duplas alternadas. Além disso, há necessidade de fixação dos corantes à fibra. Esta característica é atribuída por grupos doadores e receptores de elétrons, chamados *auxocromos*. Os auxocromos são capazes de alterar o comprimento de onda de absorção e, conseqüentemente, mudando a tonalidade do corante (Bergamini, 2007).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de

acordo com o método que ele é fixado à fibra. As principais classificações atribuídas pela estrutura química dos corantes são: nitroso, nitro, azóico, estilbenzeno, difenilmetano, triarilmetano, xanteno, acridino, quinolina, metina, tiazol, indamina, indofenol, azina, ozazina, tiazina, enxofre, lactona, aminocetona, hidroxicetona, antraquinona, indigóide, ftalocianina, bases naturais e de oxidação (Santana, 2004).

Os principais corantes classificados pela fixação são (Guaratini and Zanoni, 2000):

Corantes reativos: contém um grupo reativo (eletrofílico) apto a formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e com grupos amino das poliamidas. Estes corantes são muito solúveis em água e estabelece uma ligação covalente entre o corante e a fibra, atribuindo maior estabilidade à cor;

Corantes Diretos: tratam-se de compostos solúveis em água propícios à coloração de fibras de celulose (algodão, viscose etc) por interação de Van der Waals. A coloração pode ser intensificada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou mesmo através da dupla ligação conjugada, capaz de reforçar a adsorção do corante sobre a fibra;

Corantes azoicos: além de coloridos e insolúveis em água, estes compostos são sintetizados sobre a fibra durante o tingimento. Para isso, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água (agente de acoplamento) que possui alta compatibilidade com celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) estimula uma reação com o reagente de acoplamento fixo à fibra e produz um corante insolúvel em água. A síntese do corante diretamente sobre a fibra resulta em um método com alto padrão de fixação e alta resistência à luz e umidade;

Corantes ácidos: caracterizados como corantes aniônicos portadores de grupos sulfônicos (entre um e três), eles permitem a solubilização dos compostos em água e são essenciais na coloração de fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. Na coloração, o corante (previamente neutralizado) liga-se à fibra por troca iônica, processo que envolve o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas na forma não protonada;

Corantes à Cuba: inicialmente insolúveis em água, são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, durante a coloração. Com isso, transformam-se em composto solúvel (forma leuco) e são oxidados pelo ar, o que regenera sua forma original sobre a fibra. Seu

maior uso tem sido na tintura de algodão;

Corantes de Enxofre: após sua aplicação, esses corantes caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n^-$), que são insolúveis em água. São aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio, que os atribui solubilidade. Posteriormente, são reoxidados pelo ar sobre a fibra. Têm sido usados na coloração de fibras celulósicas nas cores preta, verde oliva, azul marinho e marrom. Apesar da boa fixação, seus resíduos são muito tóxicos;

Corantes Dispersivos: são insolúveis e aplicados por suspensão em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas. Durante a coloração, o corante é hidrolisado, precipitando-se lenta e finamente dividido sobre o acetato da celulose. Geralmente este processo acontece na presença de longas cadeias de agentes dispersantes, o que facilita o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Têm sido utilizados na tintura de fibras sintéticas, como o *nylon* e o poliéster;

Corantes Pré-Metalizados: são caracterizados por conterem um grupo hidroxila ou carbonila na posição orto em relação ao cromóforo azo, o que permite a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de coloração, explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres (como os presentes nas fibras proteicas). São úteis para coloração de fibras proteicas e poliamida. A grande desvantagem deste tipo de corante está relacionado com o metal presente nas águas de rejeito;

Corantes Branqueadores: apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos, proporcionando reflexão por fluorescência na região entre 430 e 440 nm, quando excitados por luz UV.

1.5 Azul de Bromofenol e Rodamina B

O azul de bromofenol é um corante ácido-base que possui duas formas estruturais pH-dependentes. O equilíbrio das estruturas encontra-se na Figura 1.5. Este corante, derivado do trifenilmetano e presente em compostos como fluoresceína e xanteno, é amplamente utilizado como corante industrial em alimentos, medicamentos, cosméticos, produtos têxteis, como marcador biológico, tintas de impressora ou indicadores em laboratórios (Salem,

2000).

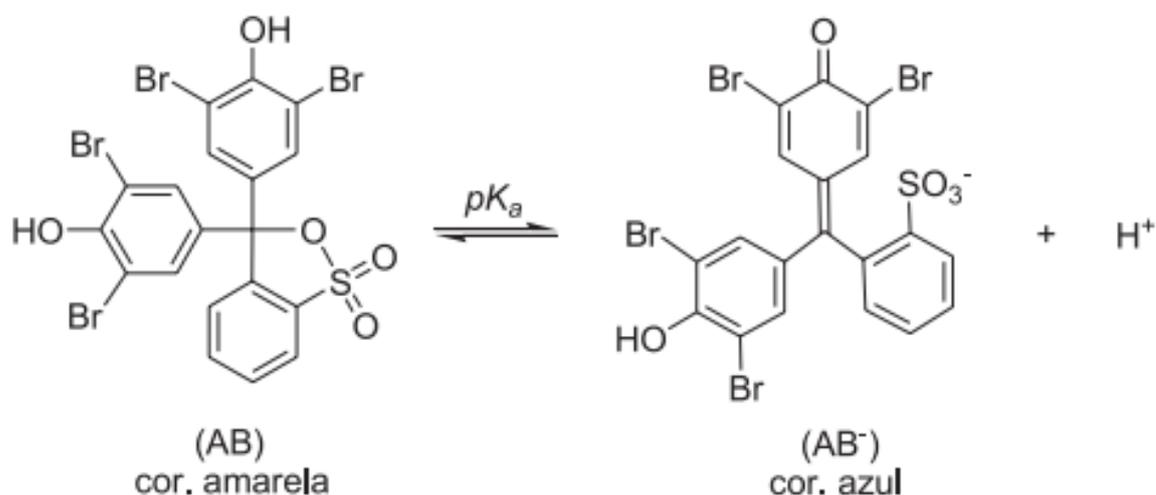


Figura 1.5: Estrutura molecular e equilíbrio ácido-base do azul de bromofenol. (Pozzo et al., 1997).

A rodamina é um corante orgânico catiônico, fluorescente, solúvel em água, metanol e etanol, do tipo xanteno, pela presença de um anel tricíclico (anel xanteno) substituindo um átomo de oxigênio em ponte, conforme a Figura 1.6. Apresenta-se como cristal verde e, em solução aquosa, fica vermelho. É nocivo se ingerido por seres humanos, tem carcinogenicidade, neurotoxicidade e toxicidade crônica (inclusive em animais). Dentre elas, destacam-se a Rodamina 6G (R6G) e a Rodamina B (RB), onde ambas possuem elevado coeficiente de atividade molar. Elas são utilizadas na indústria têxtil e de plásticos, são ótimas com tintura à laser em materiais, na coloração de papel, como marcadores biológicos, na coloração artificial de ágatas (Barbosa, 2004; Nascimento, 2015; Qu et al., 1998; Silva et al., 2007).

Verificou-se que a RB pode submeter-se à alteração espectral, o que indica a via de degradação deste corante. Assim, duas reações fotoquímicas competitivas foram encontradas: a clivagem do cromóforo conjugado, também chamado de *fotobranqueamento*, e a N-desetilação. Após o fotobranqueamento, a intensidade do pico de absorção diminui, mas a posição permanece constante, indicando que não há quebra do anel aromático mas sim do sistema π -conjugado. Diferentes condições e aditivos podem afetar a fotodegradação, especialmente a ausência ou presença de oxigênio (Qu et al., 1998; Nascimento, 2015; Fan et al., 2011; Krýsa et al., 2006). Na N-desetilação, o pico principal de absorção é

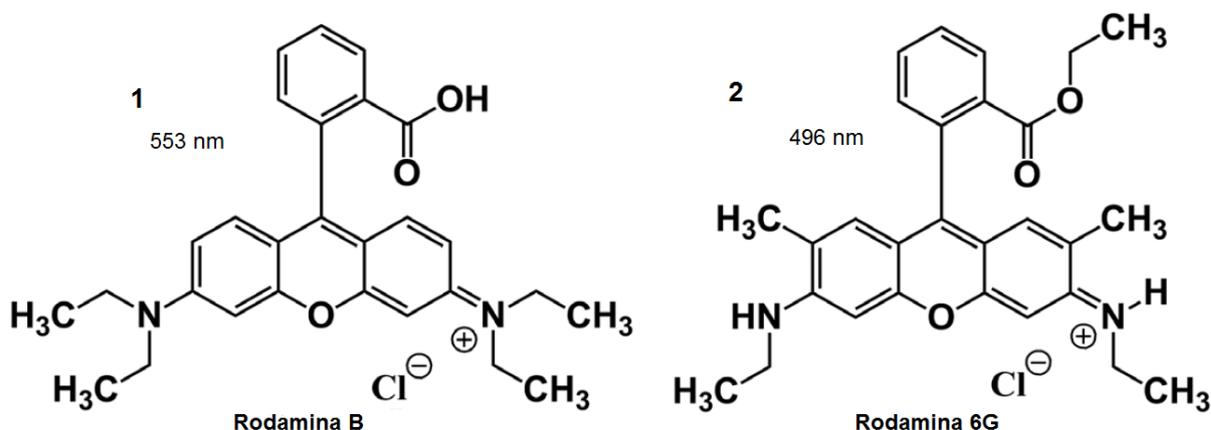


Figura 1.6: Estruturas químicas da Rodamina B (1) e Rodamina 6G (2). (Ferreira et al., 2017).

deslocado para a região do violeta (*blue-shift*), conforme indicado na Figura 1.7.

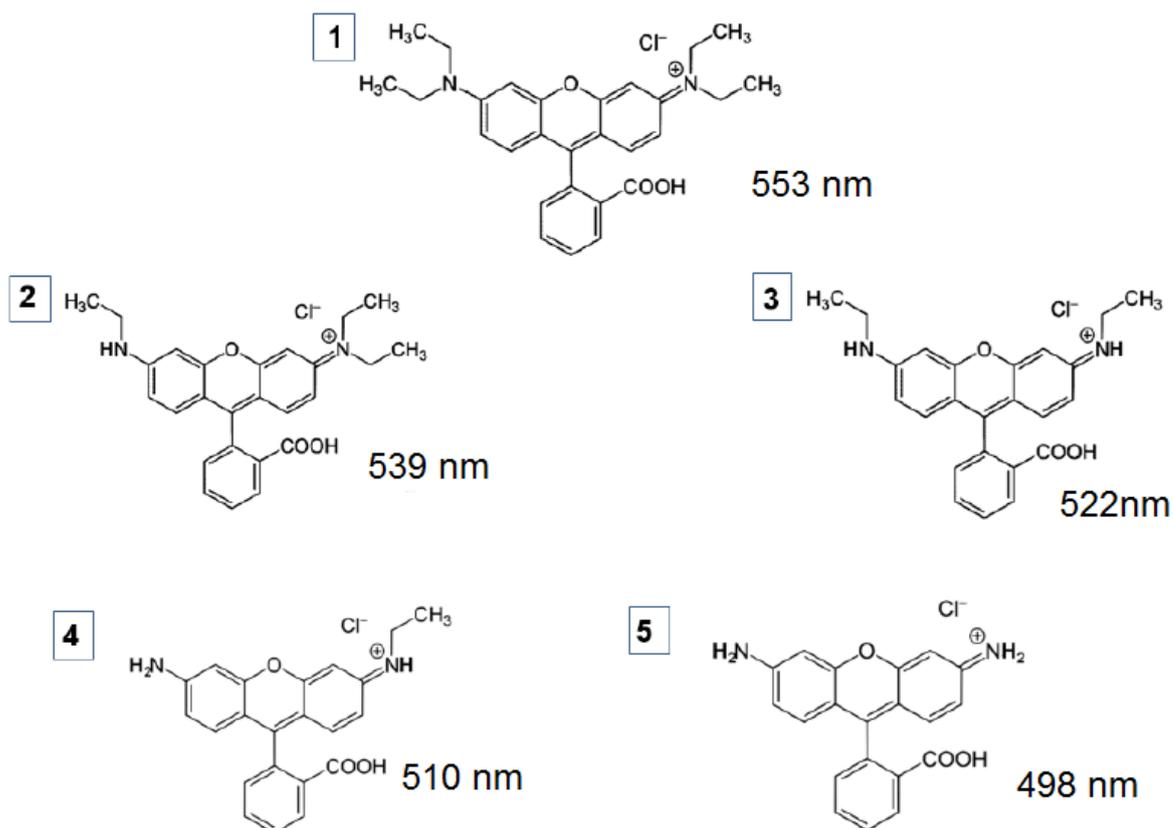


Figura 1.7: Estruturas da N-desetilação de degradação da RB e respectivos máximos de absorção (Nascimento, 2015; Fan et al., 2011; Avnir et al., 1984).

O deslocamento da banda principal de absorção permite a identificação do produto de degradação do corante. A RB e seu máximo de absorção é representada pela estrutura 1, na Figura 1.7. As moléculas trietil-rodamina, dietil-rodamina, N-etil-rodamina e roda-

mina e seus respectivos máximos de absorção estão representadas pelas estruturas 2, 3, 4 e 5, respectivamente (Nascimento, 2015; Fan et al., 2011).

Qu et al. (1998) observaram que a RB sofreu degradação fotocatalítica rapidamente por TiO_2 coloidal, na presença de ar e irradiada por luz visível e/ou UV. Tanto a N-desetilação como o fotobranqueamento aconteceram, mas a formação do radical catiônico da RB ($\text{RB}^{\cdot+}$) é requisito para o fotobranqueamento, enquanto que OOH^{\cdot} e/ou OH^{\cdot} é responsável pela N-desetilação.

1.6 A indústria têxtil no Brasil

A indústria têxtil no Brasil iniciou-se no período colonial, desenvolvendo-se acentuadamente no século XX, especialmente na década de 1940, quando foi alcançada uma sólida estrutura e segundo lugar na produção têxtil mundial, onde exportou para grande parte do mundo, em decorrência da Segunda Guerra Mundial (Kon, 1998). Com a liberação comercial e com o fortalecimento da moeda em julho de 1994, este setor registrou um aumento na importação de fibras, tecidos e produtos confeccionados (Kon and Coan, 2009).

Apesar do destaque na economia brasileira, este ramo é responsável pelo consumo de 15% de toda água destinada ao setor industrial (Barbosa, 2004). Considerando o volume e complexidade do efluente têxtil, este é considerado o setor mais poluente da indústria química, especialmente devido ao caráter carcinogênico ou mutagênico de alguns corantes residuais resultantes da demanda de consumo por novos tipos de tecidos com diferentes cores, aos efeitos nocivos da coloração na água descartada e à resistência à degradação biológica (Santana and Machado, 2008). Neste contexto, grande volume de efluentes é gerado e, se não corretamente tratado, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (Kunz et al., 2002).

1.7 Tratamento de efluentes industriais

A resolução 430, de 13 de Maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta afirma que:

Parágrafo único. O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor (corpo hídrico superficial que recebe o lançamento de um efluente) deverá observar o disposto nesta resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Art. 2º A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta Resolução, não podendo, todavia, causar poluição ou contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Parágrafo único. O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica:

I - acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor; ou

II - exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor (CONAMA, 2011).

A remoção de impurezas geradas na fabricação dos produtos industriais dependem do tipo de efluente gerado, do controle operacional da indústria e das características da água utilizada. Das formas de tratamento, existem três grandes classes que podem ser divididas em diferentes subclasses, indicadas no organograma 1.8 (Gomes, 2009).

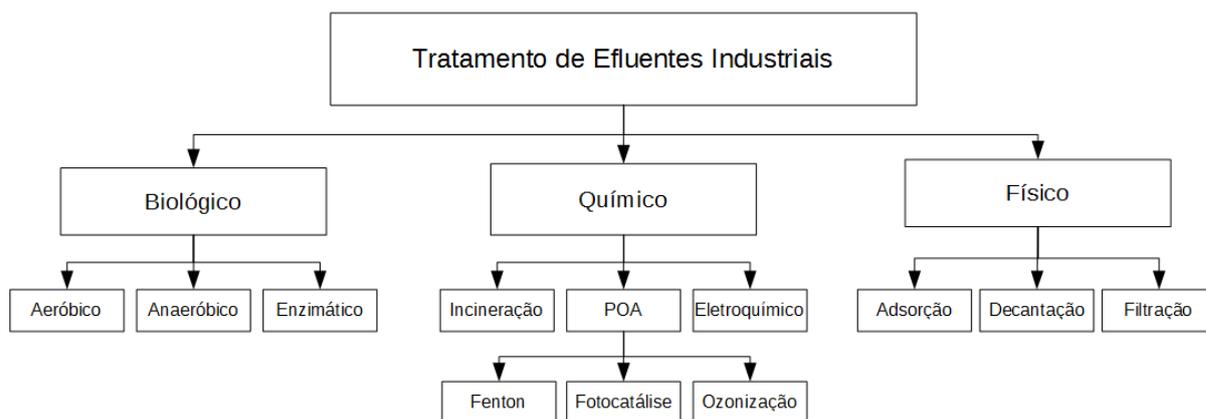


Figura 1.8: Organograma dos principais métodos de tratamento de efluentes industriais utilizados. (POA = Processos Oxidativos Avançados)

No que tange aos processos de tratamento utilizados pela indústria têxtil, as técnicas fundamentadas em coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam elevada eficiência. Entretanto, são ineficientes na remoção da cor e de compostos orgânicos dissolvidos. Por causa disso, há propensão pela utilização de processos que

apresentem melhores resultados e eficiência, como os processos biológicos, que ocupam posição de destaque (Kunz et al., 2002).

Os processos biológicos são capazes de remover aproximadamente 80% do corante. Baseiam-se no uso dos compostos tóxicos como substrato para o crescimento e manutenção dos microorganismos. São muito utilizados pela conversão do contaminante tóxico em CO_2 e H_2O (ou CH_4 e CO_2). Os principais inconvenientes resultantes deste tipo de processo incluem alto custo de implementação, inviabilidade em replicatas, volatilização de substratos tóxicos e não há possibilidade de reaproveitamento dos microorganismos utilizados (Freire et al., 2000; Kunz et al., 2002).

Os processos físicos, de maneira geral, permitem uma separação dos efluentes. Porém, os contaminantes não são eliminados, mas transferidos para outra fase. Apesar do volume ser reduzido, o problema continua a existir, visto que os poluentes não foram degradados por completo (Kunz et al., 2002).

Dentre os tratamentos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) mostram-se muito eficazes. Tratam-se da formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), capaz de degradar poluentes em poucos minutos via oxidação (Freire et al., 2000). Dentre os métodos POA, inclui-se neste grupo os processos fotocatalíticos com TiO_2 .

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Analisar os efeitos de dopagem com Ferro e Cromo no TiO_2 , visando a fotodegradação de corantes.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a síntese nanoparticulada de TiO_2 coloidal;
- Sintetizar TiO_2 nanoparticulado pelo método sol-gel;
- Realizar a dopagem do semicondutor com óxidos de Fe e Cr no volume, na superfície e em volume e superfície, simultaneamente, a partir dos óxidos sintetizados;
- Caracterizar as amostras sintetizadas por difração de raios X (pelo método pó), por espectroscopia UV-Vis e via fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX-FRX);
- Preparar a solução do corante escolhido para o teste fotocatalítico;
- Traçar os perfis de fotodegradação do corante selecionado e definir os principais parâmetros a serem ajustados.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Síntese e dopagem de TiO₂ nanoparticulado

Foram sintetizadas sete amostras nanoparticuladas de TiO₂ pelo método sol-gel:

- (i) TiO₂ na forma pura (sem dopagem);
- (ii) TiO₂ dopado com Fe(III) no volume, na superfície e em volume e superfície;
- (iii) TiO₂ dopado com Cr(VI) no volume, na superfície e em volume e superfície.

A síntese da amostra de TiO₂ pura foi feita por meio da hidrólise de mistura de isopropóxido de Ti(IV) em álcool isopropílico (1:1). As nanopartículas obtidas foram peptizadas com HNO₃ por 2h, seguida de recristalização a 80° C por 4h.

As amostras com dopagem foram elaboradas por meio da coprecipitação do Ti(IV) e o íon dopante, sendo utilizado FeCl₃.6H₂O e K₂Cr₂O₇ a 0,1% para a obtenção das amostras dopadas com Fe(III) e Cr(IV), respectivamente. Todos os reagentes foram utilizados em grau analítico.

Para dopagem das amostras na superfície, também utilizou-se FeCl₃.6H₂O e K₂Cr₂O₇ a 0,1%. Estas substâncias foram acrescentadas na amostra previamente sintetizada, de TiO₂ puro a 80° C e agitação de 30 minutos. A dopagem de volume e superfície também utilizou o mesmo procedimento, mas o acréscimo deu-se na amostra já dopada no volume, para que também ocorresse a dopagem na superfície do material. A Figura 3.1 ilustra de forma simplificada o processo de síntese do semicondutor.

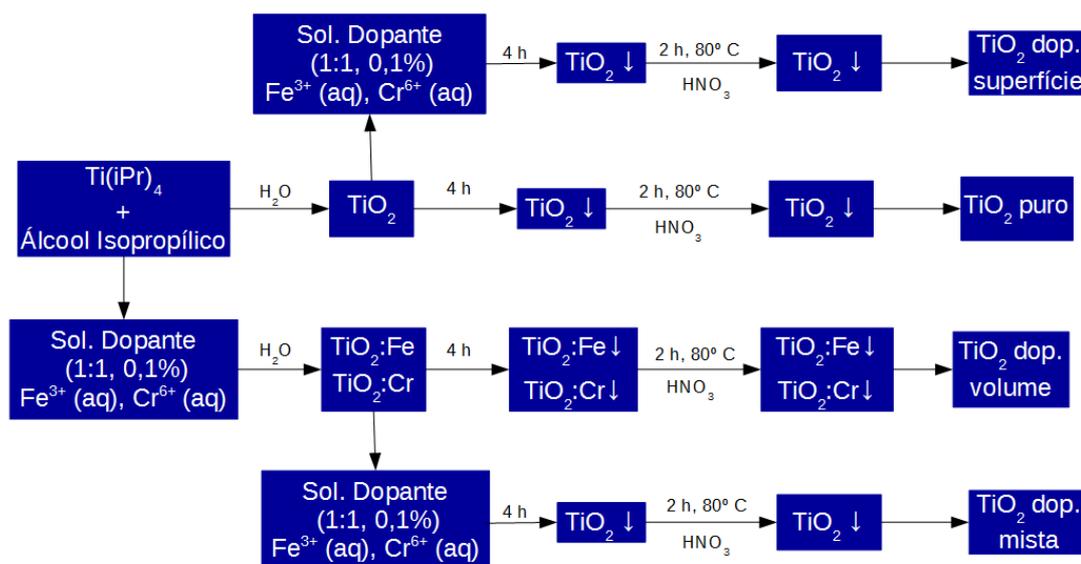


Figura 3.1: Ilustração esquemática da síntese de TiO_2 puro e dopado com Cr e Fe.

3.2 Difração de Raios X

A estrutura cristalina e diâmetro médio das partículas foram obtidos por meio da difração de raios X, feita utilizando um difratômetro RAW 4.00, com comprimento de onda de 1,5406 Ångstrom, intervalo de $1,5^\circ < 2\theta < 85^\circ$, *step* 0,05 e velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$.

3.3 Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDX-FRX)

A composição das amostras sintetizadas foi obtida através dos espectros resultantes com o instrumento EDX 720 da Shimadzu, com fonte de raios X de ródio. As análises foram realizadas em condições de vácuo usando duas varreduras de 50 e 15 kV, que determinam as regiões dos elementos do Ti-U e do Na-Sc, respectivamente.

3.4 Espectroscopia UV-Vis

Medidas de absorção no UV-Vis foram realizadas para verificar o perfil de absorção das amostras. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Cary 5000, no intervalo

de 800 nm a 200 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min. Para isso, adições de 20 μL da amostra eram realizadas em 100 mL de água destilada, em temperatura ambiente, e posteriormente aferidas no equipamento.

3.5 Fotodegradação dos Corantes

A obtenção do perfil fotocatalítico do azul de bromofenol e da rodamina B foi feita através espectrômetro Cary 5000, no intervalo de 800 nm a 200 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min. Foram preparadas soluções destes corantes com concentração de 1 g/L. Desta solução, 500 μL foram diluídos em 50 mL de água destilada e acrescidos 500 μL da amostra coloidal do TiO_2 nanoparticulado (nas formas pura e dopadas) e, sob agitação e incidência de luz através de uma lâmpada de mercúrio, amostras foram recolhidas e tiveram suas respectivas absorções aferidas.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das amostras

4.1.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X, exibidas na Figura 4.1, mostram que a estrutura cristalina das nanopartículas é anatase. Apesar da estrutura cristalina mais estável de TiO_2 ser a rutila, o método de síntese *bottom-up*, empregado no estudo, favoreceu a formação de nanopartículas de anatase. O diâmetro médio das partículas foi estimado a partir da largura à meia altura do pico de difração mais intenso, segundo a equação de Debye-Scherrer (Bloss et al., 1971).

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

onde β é o tamanho médio das partículas, K é a constante de proporcionalidade (a depender da geometria), λ é o comprimento de onda, D é o alargamento da linha de difração a meia altura de intensidade máxima (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg (em graus). Para $K = 0,9$ (geometria do cristal desconhecida), $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $D = 0,05 \text{ rad}$ e $\theta = 13^\circ$, o tamanho médio das partículas estima-se em aproximadamente 2,8 nm, o que é esperado quando realiza-se síntese *bottom-up*.

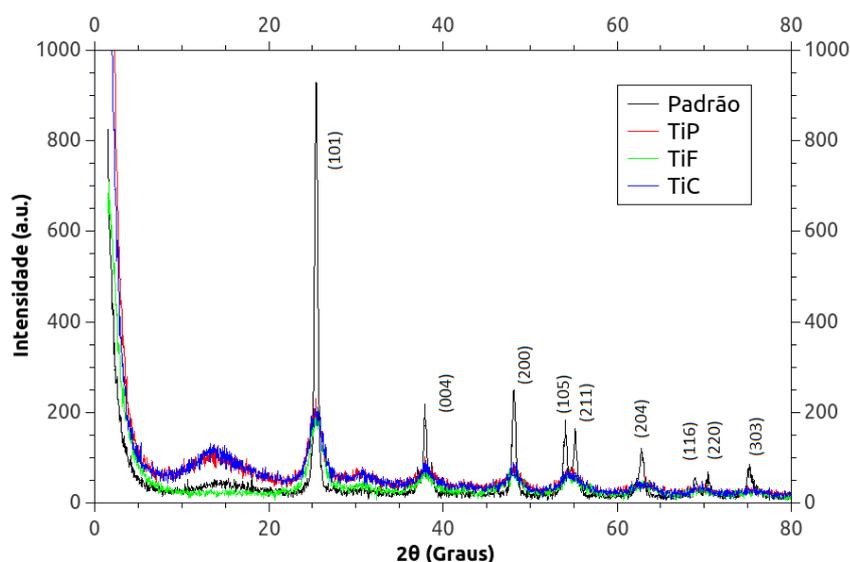


Figura 4.1: Comparação do DRX resultante de TiO_2 padrão (Padrão) e sintetizado na forma pura (TiP), dopado com Ferro (TiF) e dopado com Cromo (TiC) no volume.

4.1.2 Fluorescência de raios X (EDX-FRX)

Os percentuais das substâncias detectadas por fluorescência de Raios X por energia dispersiva encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Percentuais de substâncias encontradas nas amostras sintetizadas. (Volume = dopagem no volume; Superfície = dopagem na superfície e Mista = dopagem em volume e superfície.)

Amostra	Percentual encontrado
Pura	99,714% de Ti; 0,287% de outros elementos.
Ferro (Volume)	99,827% de Ti; 0,019% de Fe; 0,172% de outros elementos.
Ferro (Superfície)	99,276% de Ti; 0,566% de Fe; 0,158% de outros elementos.
Ferro (Mista)	99,286% de Ti; 0,585% de Fe; 0,129% de outros elementos.
Cromo (Volume)	97,306% de Ti; 1,274% de Cr; 1,420% de outros elementos.
Cromo (Superfície)	94,465% de Ti; 2,567% de Cr; 2,986% de outros elementos.
Cromo (Mista)	92,480% de Ti; 3,222% de Cr; 4,298% de outros elementos.

Das amostras dopadas com Fe, nota-se que não houve detecção deste elemento na dopagem do volume. Porém, ao considerar que a dopagem mista com este elemento foi feita tratando o coloide dopado com Fe no volume, pode-se inferir que o percentual de Fe no coloide dopado na superfície é em torno de 0,019%, resultado entre a diferença dos percentuais de Fe na dopagem mista e na superfície. A dopagem mista apresentou maior

incorporação de Fe no coloide, com 0,585% de Fe. Nas amostras dopadas com Cr, o maior percentual foi resultante da dopagem mista (com 3,222% de Cr), seguida pela dopagem na superfície (com 2,567% de Cr) e pela dopagem no volume (com 1,274% de Cr).

4.1.3 Medidas de Absorção (UV-Vis)

A amostra de TiO_2 nanoparticulado apresentava distribuição homogênea das nanopartículas em meio líquido. Por causa disso, foi possível fazer uma aproximação e considerar que houve um aumento na concentração da amostra à medida em que adicionavam-se 20 μL de solução do semiconductor, de concentração 0,33 mol/L, e aferia-se a absorção. Assim, foram determinados os perfis de absorção das amostras mediante o aumento da concentração da solução. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 4.2 e 4.3.

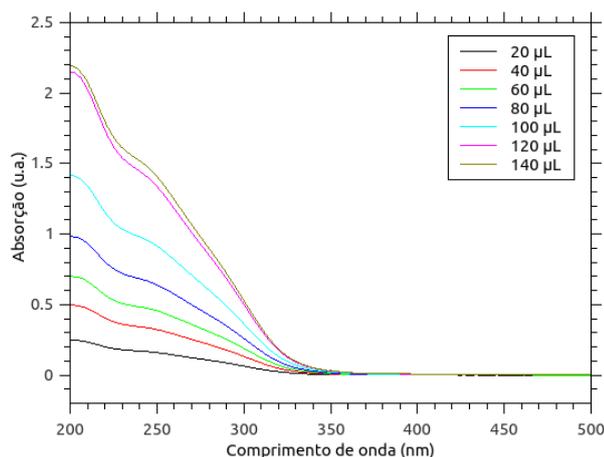


Figura 4.2: Perfil de absorção do coloide de TiO_2 sem dopante.

Dos perfis de absorção obtidos, nota-se a presença de um pico de absorção em 200 nm e de um "ombro" em 250 nm. Os perfis de absorção de TiO_2 puro e dopado com Fe e Cr em 200 nm encontram-se representados na Figura 4.4 e os perfis obtidos em 250 nm encontram-se na Figura 4.5.

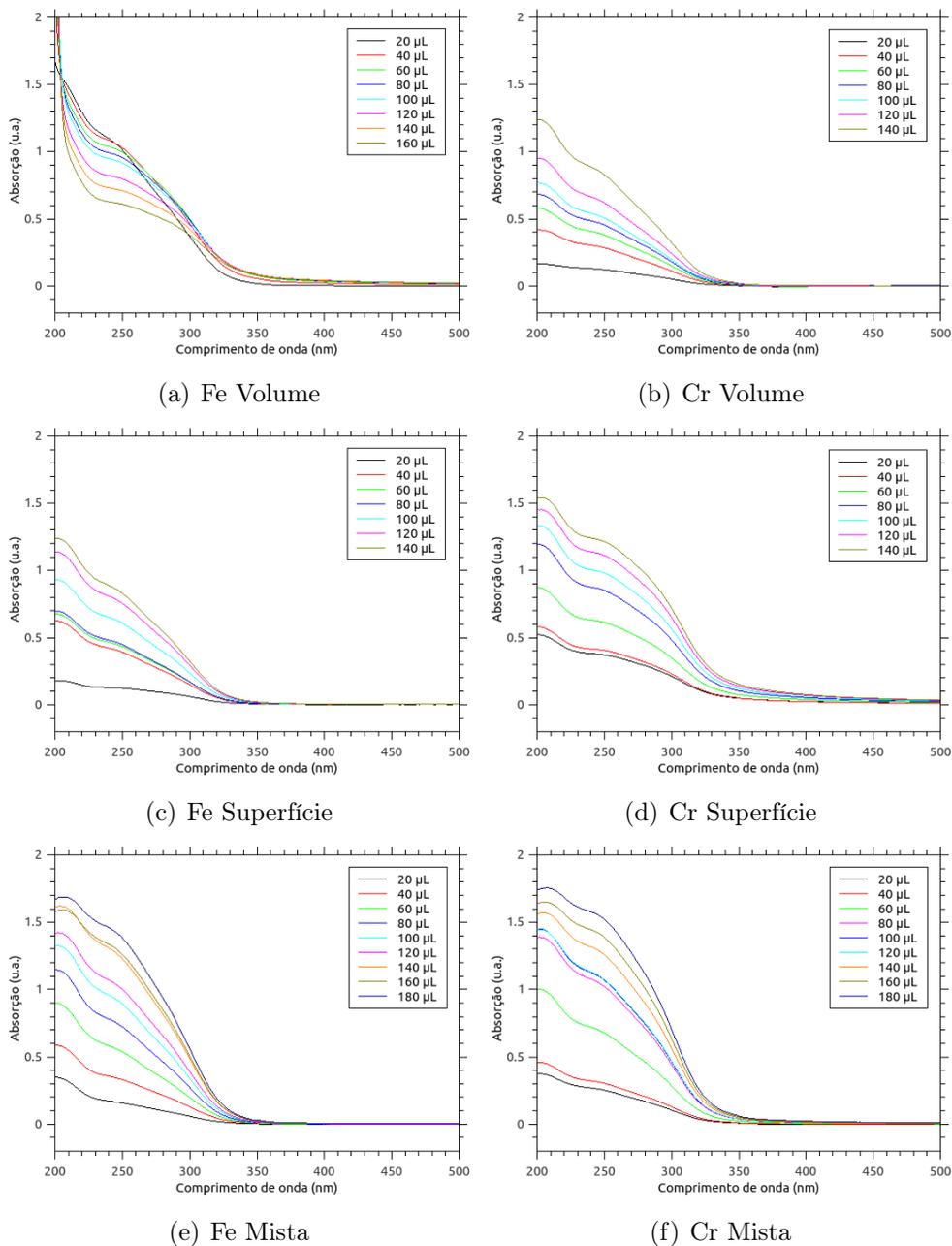


Figura 4.3: Perfil de absorção de TiO_2 dopado com (a) Fe no volume, (b) Cr no volume, (c) Fe na superfície, (d) Cr na superfície, (e) Fe no volume e superfície e (f) Cr no volume e superfície.

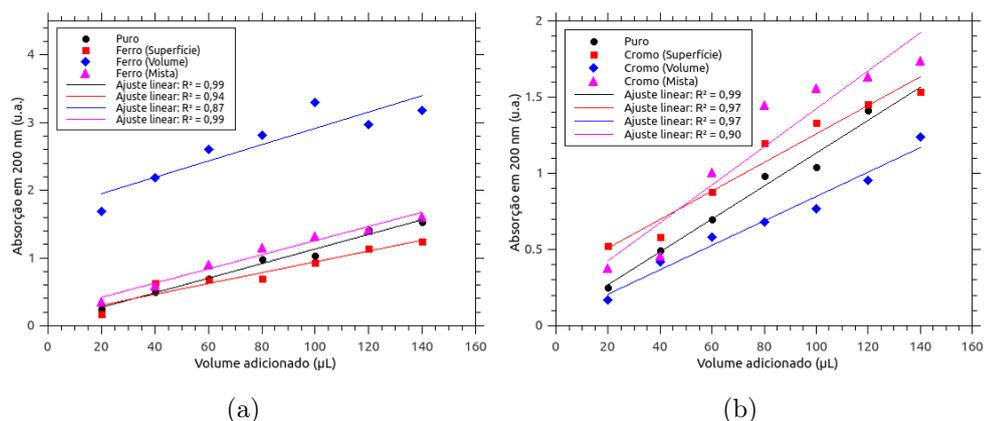


Figura 4.4: (a) Absorções, em 200 nm, do TiO₂ sem dopagem e dopado com Fe e (b) absorções, em 200 nm, do TiO₂ sem dopagem e dopado com Cr.

Em 250 nm, nota-se que há decaimento na absorção em função da concentração do TiO₂ dopado com Fe no volume (Figura 4.5(a)). Isso aconteceu por causa do fenômeno de agregação das partículas, resultante do favorecimento termodinâmico existente na agregação das partículas em sistemas coloidais. Além disso, qualquer impureza no meio pode servir como sítio de nucleação, o que também promove a agregação das nanopartículas (Klabunde and Richards, 2001). Observa-se também um alargamento no pico de 250 nm quando há dopagem com Cr na superfície (Figura 4.3(d)) e mista (Figura 4.3(f)).

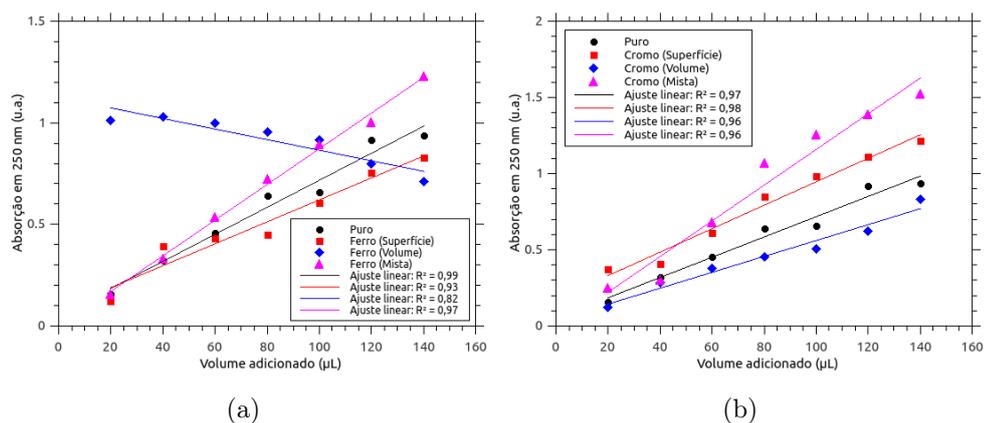


Figura 4.5: (a) Absorções, em 250 nm, do TiO₂ sem dopagem e dopado com Fe e (b) perfil de absorção, em 250 nm, do TiO₂ sem dopagem e dopado com Cr.

4.2 Caracterização dos corantes

4.2.1 Azul de bromofenol

Foi diluído 0,118 g do corante AB em 100 mL de água destilada, resultando numa solução com concentração de $1,76 \times 10^{-3}$ mol/L e pH 6. Dessa solução, fez-se sucessivas adições de 20 μ L em 100 mL de água e, a cada adição, era retirada uma alíquota e posta em cubeta de quartzo para posterior medida de absorção em UV-Vis. O perfil resultante do aumento da concentração em função da absorção foi traçado e o resultado encontra-se ilustrado na Figura 4.6. Fixando-se o maior comprimento de onda encontrado no perfil de absorção (589 nm), traçou-se uma relação entre o aumento da concentração em função da absorção. O resultado obtido encontra-se na Figura 4.6(b).

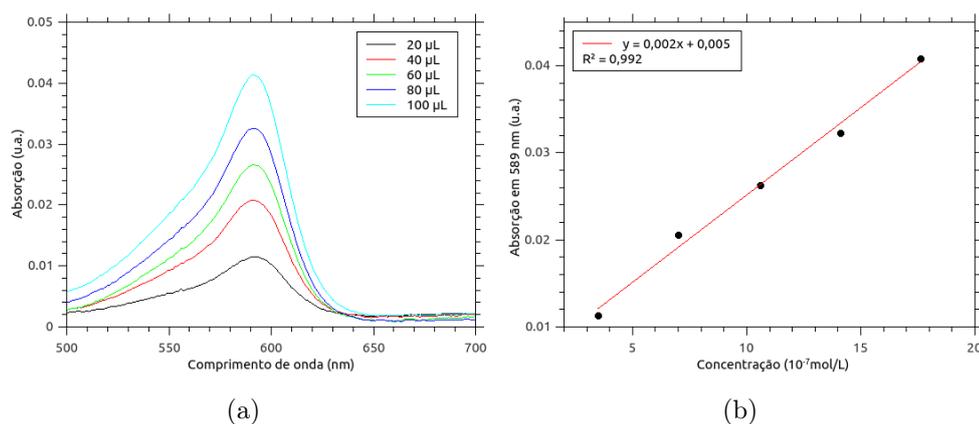


Figura 4.6: (a) Perfil de absorção do AB em função do aumento da concentração, (b) Absorção em 589 nm.

4.2.2 Rodamina B

Foi preparada uma solução do corante RB com concentração de $1,1 \times 10^{-1}$ mol/L. Para isso, diluiu-se 0,011 g do corante em 100 mL de água destilada. Dessa solução, fez-se sucessivas adições de 20 μ L em 100 mL de água e, a cada adição, retirava-se uma alíquota e aferia-se a absorção em UV-Vis. O perfil de absorção oriundo do aumento da concentração da solução de RB foi analisado e o resultado é apresentado na Figura 4.7. Fixando-se o comprimento de onda em 553 nm (cujo λ foi o maior obtido), traçou-se uma relação entre o aumento da concentração em função da absorção. O resultado obtido encontra-se na Figura 4.7(b).

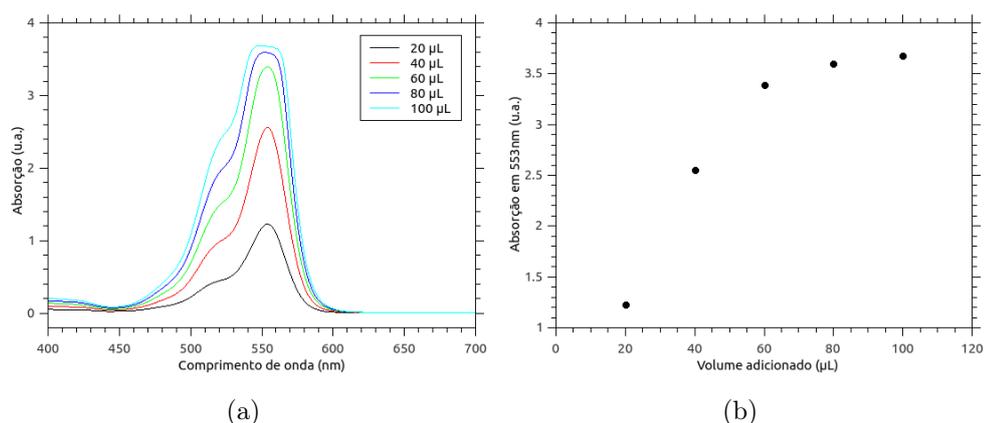


Figura 4.7: (a) Perfil de absorção da RB em função do aumento da concentração (b) Absorção em 553 nm.

Inicialmente, o aumento da absorção tendia à linearidade. Mas, por desvio da Lei de Beer-Lambert, houve uma diminuição da absorção em função do aumento da concentração do semicondutor na cubeta (Skoog and Leary, 1994).

4.3 Atividades fotocatalíticas

Após a síntese e caracterização do TiO_2 nanoparticulado, sua capacidade fotodegradativa foi avaliada. Foram utilizados dois corantes: o azul de bromofenol e a rodamina B. Para isso, adicionou-se 500 μL do coloide de TiO_2 sintetizado (com concentração de 0,33 mol/L cada) em 500 μL da solução do corante (com as mesmas concentrações utilizadas nas seções 4.2.1 e 4.2.2) e 50 mL de água destilada. Sob iluminação de uma lâmpada de mercúrio e agitação do meio, a adição de TiO_2 iniciava a contagem do tempo de reação no cronômetro. Alíquotas eram retiradas do meio reacional e depositada na cubeta de quartzo, onde a absorção foi aferida, conforme elucidado na seção 3.5.

4.3.1 Azul de Bromofenol

Durante a fotodegradação do AB, as alterações ocorridas encontram-se ilustradas na Figura 4.8. Para todas as amostras de TiO_2 sintetizadas, as alterações visuais seguiram as apresentadas nesta Figura. Nota-se que houve praticamente uma total descoloração da amostra e infere-se, a partir disso, que o método foi bem empregado para esta finalidade. O desprendimento de gases do meio reacional também indica a ocorrência de reação

química.

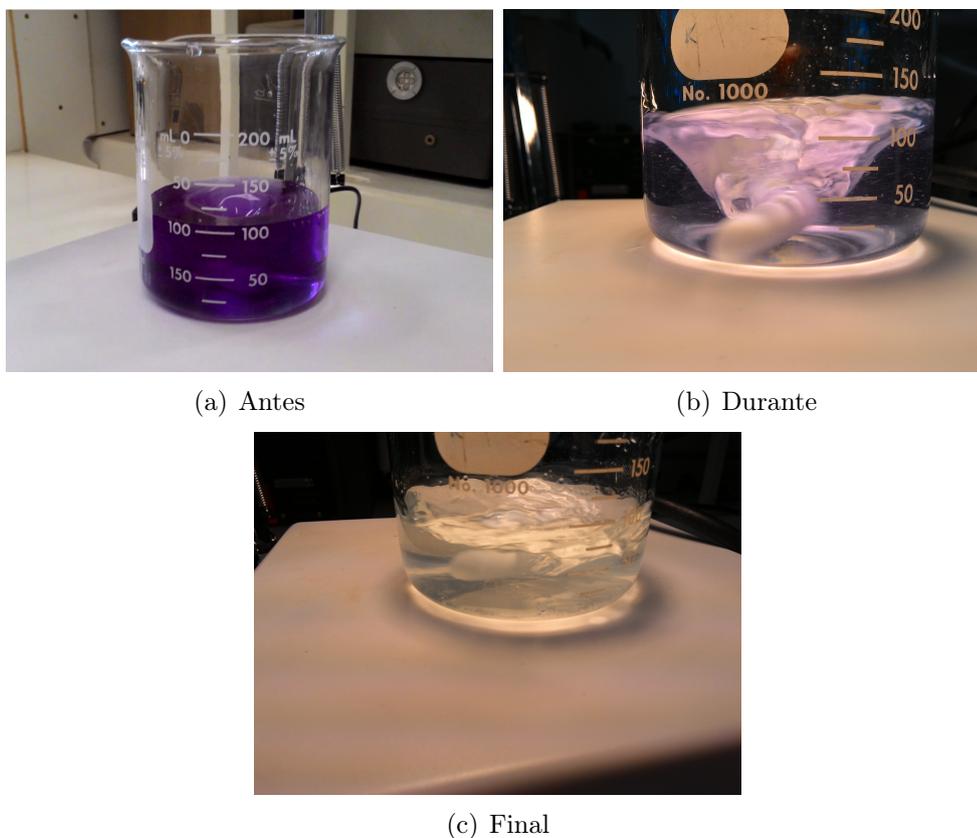


Figura 4.8: Solução de AB com TiO_2 antes (a), durante (b) e ao final (c) da fotodegradação.

O perfil de absorção resultante da fotodegradação do AB mediada por TiO_2 puro, dopado com Fe e dopado com Cr encontra-se nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente.

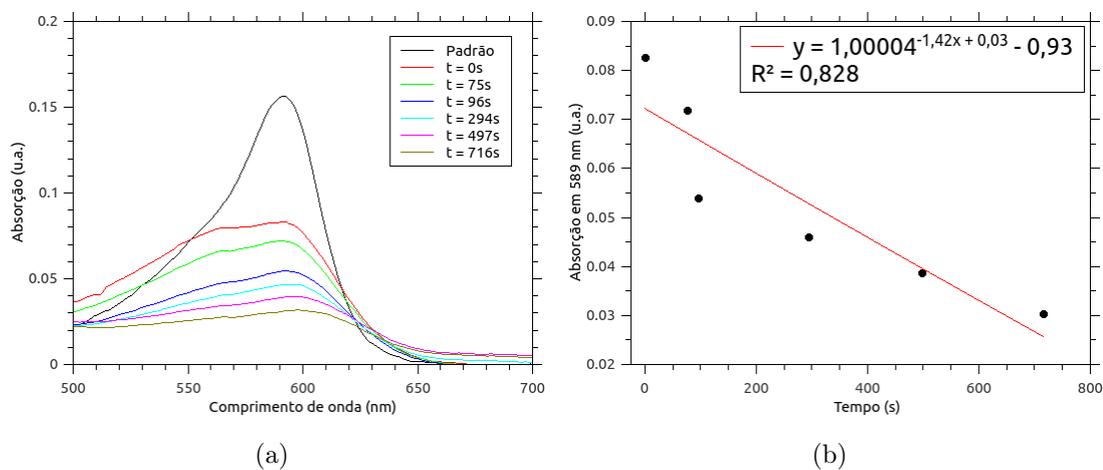


Figura 4.9: Perfil de absorção resultante da fotodegradação de AB empregando TiO_2 puro (a) em função do comprimento de onda e (b) em função do tempo de reação.

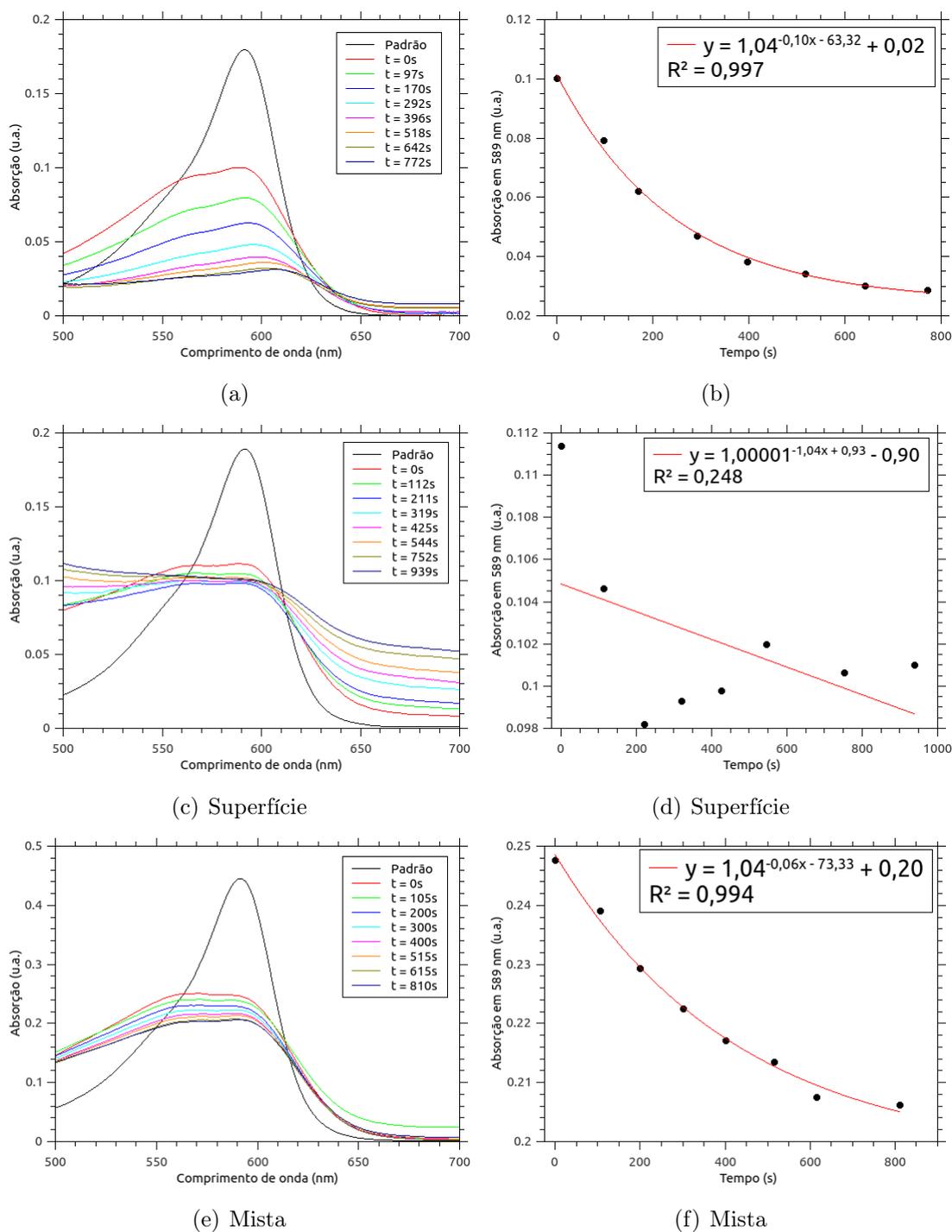


Figura 4.10: Perfil de absorção resultante da fotodegradação de AB empregando TiO_2 dopado com Fe como fotocatalisador em função do comprimento de onda e em função do tempo de reação.

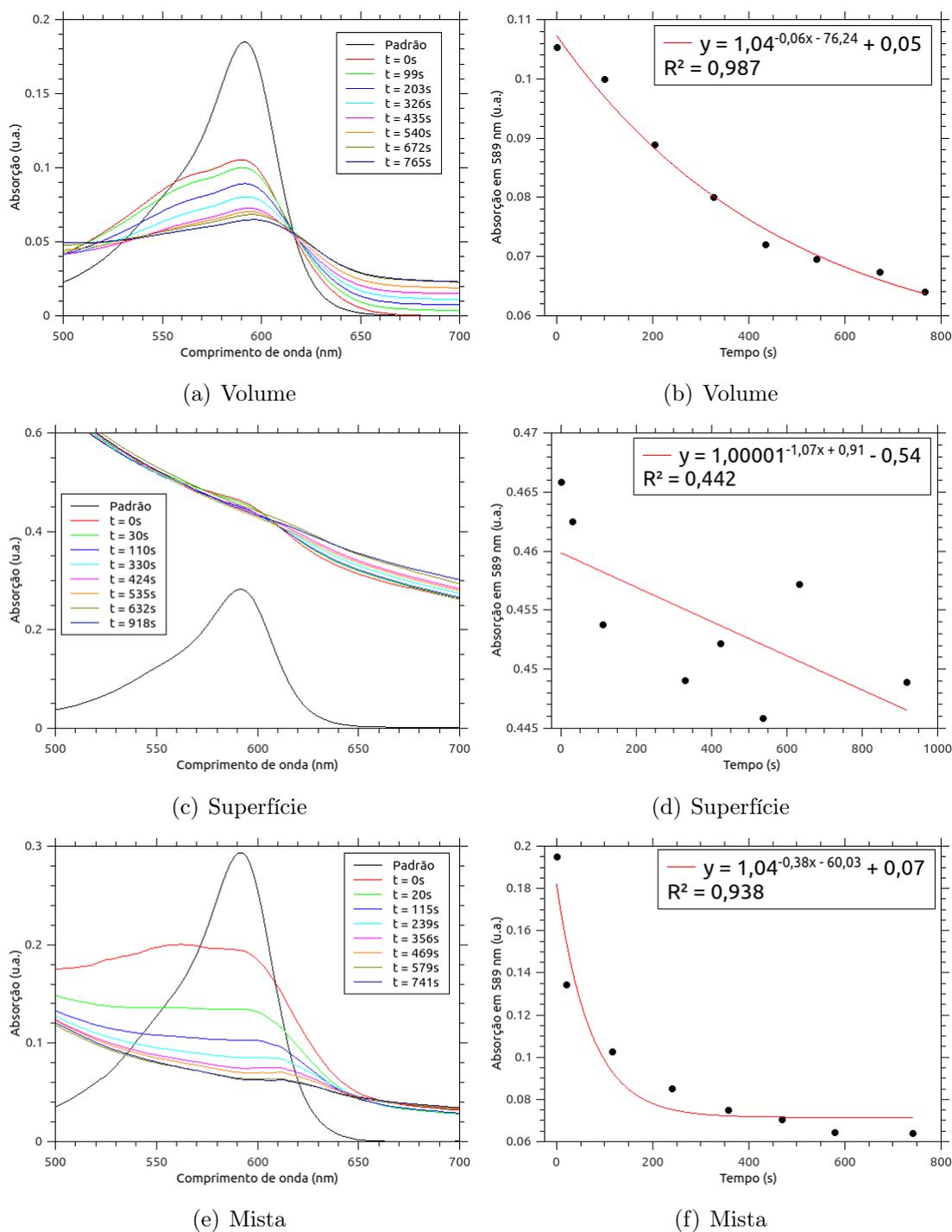


Figura 4.11: Perfil de absorção resultante da fotodegradação de AB empregando TiO_2 dopado com Cr como fotocatalisador em função do comprimento de onda e em função do tempo de reação.

Para avaliação da fotodegradação, fez-se uso da equação (4.2), cujo ajuste é exponencial.

$$Abs(tempo) = A^{-Bt+C} + D. \quad (4.2)$$

onde A, B, C e D são parâmetros ajustados pelo *software* QtiPlot e t é o tempo de reação. Neste caso, quanto maior o valor de B, mais rápido será o decaimento da absorção. Das equações resultantes dos gráficos das Figuras 4.9(b), 4.10(b), 4.10(d), 4.10(f), 4.11(b), 4.11(d) e 4.11(f), nota-se que o decaimento de absorção mais rápido foi obtido na dopagem mista com Cr no TiO_2 ($B = 0,38$), seguida da dopagem com Fe no volume ($B = 0,10$) e da dopagem mista com Fe e no volume com Cr (que apresentaram o mesmo valor, com $B = 0,06$). Portanto, a fotodegradação mostra-se mais rápida e com significativa descoloração do corante quando utiliza-se dopagem mista no TiO_2 , tanto que na adição do fotocatalisador na solução do corante AB, a descoloração foi praticamente instantânea, detectado nas curvas de absorção em até 13 minutos de reação. Dentre todas as amostras, a melhor performance como fotocatalisador foi a de Cr mista.

Das dopagens realizadas, apenas a que acontece na superfície apresenta resultados não promissores. Para avaliar este resultado, faz-se necessária a análise da amostra por medidas de estrutura fina pela absorção dos raios-X estendidos e/ou de estrutura na proximidade da borda pela absorção de raios-X (EXAFS/XANES), capaz de avaliar se há formação de óxido dos metais dopantes na superfície do fotocatalisador e o tipo de composto formado na dopagem.

4.3.2 Rodamina B

Para a fotodegradação da RB, utilizou-se do TiO_2 puro e dopado com Cr no volume. A Figura 4.12 ilustra a instrumentação utilizada neste procedimento.

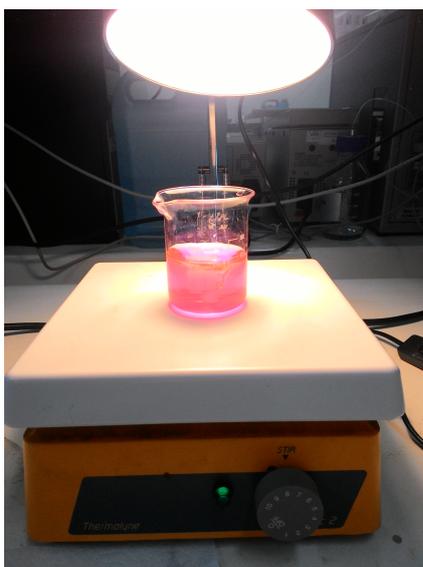


Figura 4.12: Sistema utilizado para teste fotocatalítico da solução de RB.

Durante a análise, não foram verificadas descolorações significativas nas amostras como foi observado na amostra de AB. A Figura 4.13 ilustra a fotodegradação deste corante no início e após duas horas de reação.

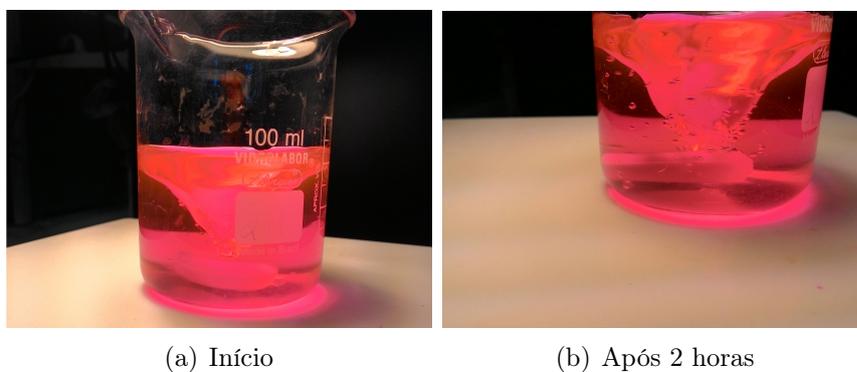


Figura 4.13: (a) Comparação da solução de RB no início e (b) após 2h de fotodegradação.

Os perfis de absorção obtidos com a fotodegradação da RB apresentaram diminuição discreta de absorção. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 4.14.

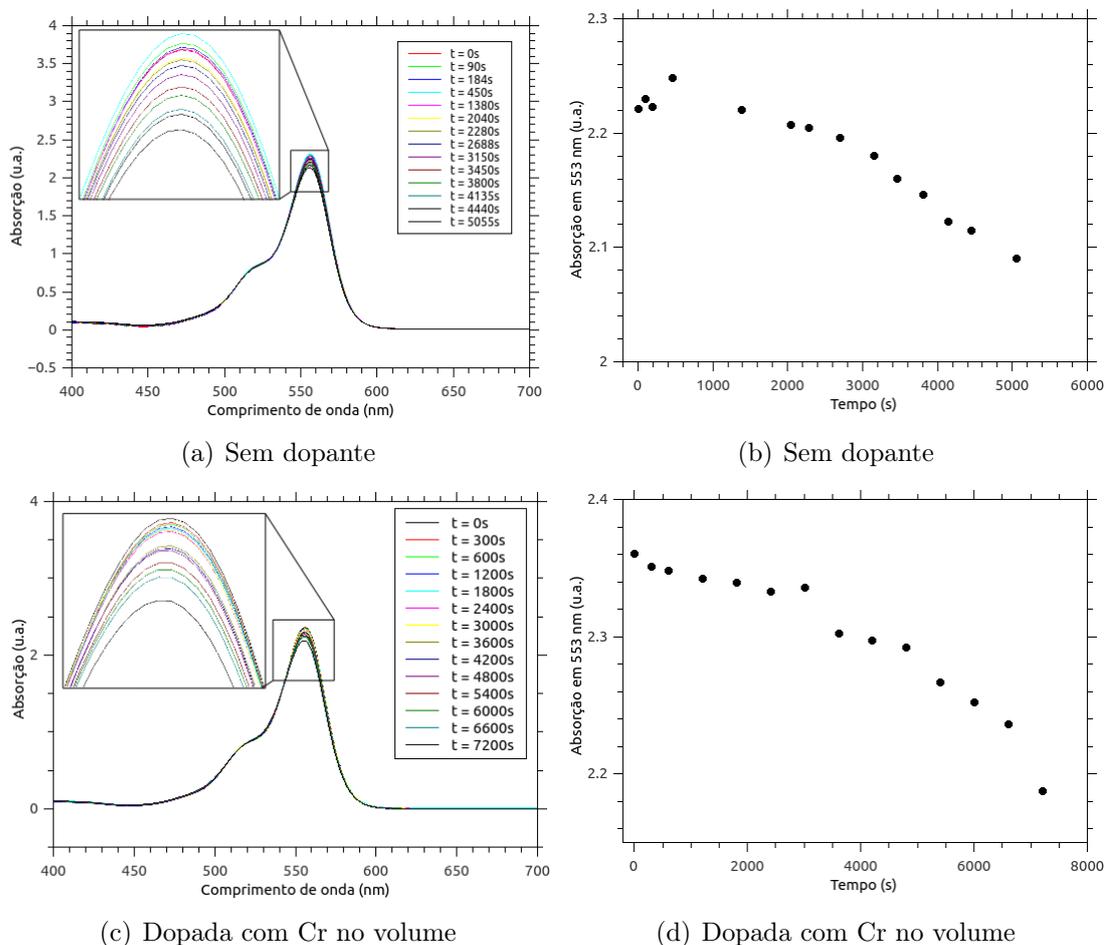


Figura 4.14: Perfil de absorção resultante da fotodegradação de RB empregando TiO_2 sem dopante e dopado com Cr no volume.

Conforme explicado na seção 4.2.2, o uso de solvente prótico contribuiu para a formação de outras espécies de RB e estas influenciaram na medida de absorção, que inicialmente demonstrou um pequeno aumento mas que, com o decorrer da reação, decaiu. Para a minimização deste problema, o uso de um solvente aprótico (*e.g.* dimetilsulfóxido) mostra-se interessante. Após a ocorrência deste fenômeno, houve decaimento da absorção, mas este acontecia lentamente. Para minimização deste problema, foi verificado que o uso do surfactante aniônico DBS (dodecilbenzenosulfonato) (Wu et al., 1998). Com isso, houve aumento na produção de radicais hidroxilas na superfície do semicondutor e uma degradação oxidativa do cromóforo da solução. O perfil de absorção resultante é linear, apesar da reação acontecer em mais de 5 horas. Diante disso, o uso de um surfactante no auxílio da fotodegradação da RB promove decaimento linear de absorção do corante em função do tempo.

Conclusão

A síntese *bottom-up* de TiO_2 puro e dopado com Fe e Cr como fotocatalisadores na fotodegradação de corantes mostrou-se interessante por tratar-se de uma técnica simples, acessível e com resultados promissores. Além disso, pelos motivos explicitados na seção 1.1, este semicondutor não oferece risco ao meio ambiente e ao ser humano.

A análise do DRX permitiu verificar que a síntese *bottom-up* utilizada no estudo resultou no coloide de TiO_2 anatase, nanocristalino e com tamanho médio das partículas em 2,8 nm. Este resultado é interessante porque, visto que as atividades fotocatalíticas acontecem na superfície do óxido, é importante uma maximização da área superficial e um controle de tamanho e da morfologia do mesmo. Além disso, as análises de EDX comprovaram a incorporação dos dopantes no coloide de TiO_2 , o que era desejado.

A fotodegradação do azul de bromofenol mostrou-se mais rápida quando o TiO_2 estava com dopagem mista com Cromo. Foram necessários 13,33 minutos de fotodegradação para que, visualmente, a coloração do corante desaparecesse e que o pico de absorção máximo diminuísse significativamente. Apesar da fotodegradação da rodamina B mostrar-se muito lenta, ela acontecia e o pico de absorção máximo sofria um deslocamento para comprimentos de onda menores.

O uso de solvente prótico interferiu na medida de absorção da RB por causa da formação de espécies que absorviam radiação do meio e aumentavam a absorção aparente na região de 550 nm, por isso que o aumento da concentração do corante não apresentou-se linear. Logo, o uso de solvente aprótico para este tipo de análise mostra-se interessante.

Como perspectiva futura, é interessante a realização de um estudo da atividade fotocatalítica em função da concentração, uma vez que a utilizada no presente estudo foi em função do aumento da concentração do dopante. Medidas de EXAFS/XANES mostraram-se úteis na verificação da concentração dos átomos dopantes na amostra, por permitir a

análise dos primeiros vizinhos dos átomos que compõem o fotocatalisador. Também é possível estabelecer melhores parâmetros para fotodegradação da rodamina B acontecer mais rápida, como a adição de surfactantes aniônicos. Além disso, outros elementos podem ser utilizados como dopantes do TiO_2 , visto que o método utilizado para síntese e dopagem mostraram-se eficazes. Após todos os ajustes necessários, será viável a realização de testes fotocatalíticos como medida auxiliar na descontaminação e descoloração de efluentes de indústrias que contém corante na composição. Também é interessante a substituição do método utilizado no estudo, onde o coloide de TiO_2 sintetizado e dopado era adicionado no meio reacional, por um método onde seja utilizado um leito fixo de fotocatalisador, que consiste no filme fino do mesmo suportado em vidro ou em uma matriz. Além disso, os testes poderão ser realizados sob irradiação de luz solar no tratamento de efluentes em tanques expostos (ao "ar livre").

Apêndice A

Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDX-FRX)

● TiO₂ Puro

Sample : A1
Operator : Gabriela e Amanda
Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal
Group : Analise Padrao_5mm
Date : 2016-10-20 11:26:49

Measurement Condition

```
-----  
Instrument : EDX-720   Atmosphere : Vac.   Collimator : 5(mm)   Spin : No  
-----  
Analyte          TG kV   uA      FI   Acq.(keV)  Anal.(keV)  Time(sec)  DT(%)  
-----  
Ti-U             Rh 50   50-Auto  ----  0 - 40     0.0 - 40.0  Live - 100  40  
Na-Sc           Rh 15   225-Auto ----  0 - 20     0.0 - 4.4   Live - 100  39  
-----
```

Peak List

```
-----  
Channel          Line          keV      Net Int.(cps/uA)  
-----  
Ti-U            RhLa          2.74     3.3525  
                TiKbESC       3.18     0.2141  
                CaKa          3.74     0.5053  
                I La         3.96     0.3415  
                CaKb         4.02     0.0780  
                TiKa         4.50    333.6480  
                TiKb         4.92     47.2472  
                ----         6.40     0.1249  
                ZnKa         8.66     0.1912  
                TiKaSUM      9.04     2.1478  
                Ti SUM       9.46     0.6291  
                ZnKb         9.58     0.0287  
                RhKaC       19.26    4.4521  
                RhKa        20.20    6.4741  
                RhKbC       21.48    0.9453  
                RhKb        22.74    1.2236  
-----
```

```

-----
Na-Sc          SiKa          1.75      0.0216
                MoLa          2.23      0.0622
                S Ka          2.36      0.0409
                RhLa          2.72      1.4425
                ----          3.17      0.0686
                TiKa          4.51     88.7173
                TiKb          4.93     12.8733
                TiKaSUM       9.04      0.6094
                Ti  SUM       9.46      0.1594
-----
    
```

Quantitative Result

```

-----
Analyte          Result          Std.Dev. Proc.-Calc. Line   Int.(cps/uA)
-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1          >=====
Layer1           5.000 um        (-----) Fix          -----
C3H6             100.000 %       (-----) Fix          -----
====[No. 2 Layer]====< Base          >=====
Ti               99.714 %        ( 0.076) Quan-FP      TiKa      333.6480
Ca               0.143 %        ( 0.005) Quan-FP      CaKa       0.5053
Si               0.080 %        ( 0.006) Quan-FP      SiKa       0.0216
S                0.033 %        ( 0.003) Quan-FP      S Ka       0.0409
Zn               0.031 %        ( 0.002) Quan-FP      ZnKa       0.1912
    
```

● TiO₂ dopado com Fe no volume

Sample : A2
 Operator : Gabriela e Amanda
 Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal
 Group : Analise Padrao_5mm
 Date : 2016-10-20 11:34:46

Measurement Condition

```

-----
Instrument : EDX-720   Atmosphere : Vac.   Collimator : 5(mm)   Spin : No
-----
Analyte      TG kV   uA      FI   Acq.(keV)  Anal.(keV)  Time(sec)  DT(%)
-----
Ti-U         Rh 50   49-Auto ----  0 - 40     0.0 - 40.0 Live - 100  40
Na-Sc       Rh 15   225-Auto ----  0 - 20     0.0 - 4.4 Live - 100  40
    
```

Peak List

```

-----
Channel      Line      keV      Net Int.(cps/uA)
-----
Ti-U         RhLa      2.74     3.3482
              TiKbESC   3.18     0.2421
              CaKa      3.68     0.3811
              I La      3.92     0.4355
              CaKb      4.02     0.0635
              TiKa      4.50     345.1497
              TiKb      4.94     48.8832
              ZnKa      8.62     0.1797
              TiKaSUM   9.04     2.2468
              Ti SUM    9.46     0.6451
              ZnKb      9.58     0.0244
              ----     18.66     0.4164
              RhKaC    19.20     3.5971
              RhKa     20.20     7.0421
              RhKbC    21.54     0.9106
              RhKb     22.74     1.4137
-----
Na-Sc       ----     0.95     0.0140
              S Ka     2.26     0.0518
              RhLa     2.72     1.1174
              ----     3.19     0.0776
              TiKa     4.51     89.8883
              TiKb     4.94     13.1157
              TiKaSUM  9.04     0.6210
              Ti SUM   9.44     0.1680
    
```

Quantitative Result

```

-----
Analyte      Result      Std.Dev. Proc.-Calc. Line  Int.(cps/uA)
-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====
Layer1      5.000 um   (-----) Fix   -----
C3H6       100.000 % (-----) Fix   -----
    
```

====[No. 2 Layer]====< Base		>=====		
Ti	99.827 %	(0.075) Quan-FP	TiKa	345.1497
Ca	0.104 %	(0.005) Quan-FP	CaKa	0.3811
S	0.040 %	(0.002) Quan-FP	S Ka	0.0518
Zn	0.028 %	(0.002) Quan-FP	ZnKa	0.1797

● TiO₂ dopado com Fe na superfície

Sample : A3
 Operator : Gabriela e Amanda
 Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal
 Group : Analise Padrao_5mm
 Date : 2016-10-20 11:41:33

Measurement Condition

```

-----
Instrument : EDX-720   Atmosphere : Vac.   Collimator : 5(mm)   Spin : No
-----
Analyte      TG kV   uA      FI   Acq.(keV)  Anal.(keV)  Time(sec)  DT(%)
-----
Ti-U         Rh 50   46-Auto ----  0 - 40     0.0 - 40.0 Live - 100  39
Na-Sc       Rh 15   212-Auto ----  0 - 20     0.0 - 4.4 Live - 99  39
    
```

Peak List

```

-----
Channel      Line      keV      Net Int.(cps/uA)
-----
Ti-U         RhLa      2.74     3.4446
              TiKbESC   3.18     0.2528
              CaKa      3.70     0.4691
              I La     3.94     0.4472
              CaKb     4.02     0.0793
              TiKa     4.50    357.5420
              TiKb     4.94    50.5531
              FeKa     6.40     1.5632
              FeKb     7.06     0.2345
              TiKaSUM   9.04     2.4362
              Ti SUM   9.46     0.7068
              RhKaC    19.20    3.4756
              RhKa     20.22    6.8638
              RhKbC    21.46    0.8579
              RhKb     22.74    1.3411
-----
Na-Sc       NbLa      2.21     0.0646
              S Ka     2.36     0.0450
              RhLa     2.72     1.5931
              ----    3.19     0.0718
              TiKa     4.51    93.2375
              TiKb     4.94    13.6415
              ----    6.39     0.2715
              TiKaSUM   9.03     0.6526
              Ti SUM   9.44     0.1770
    
```

Quantitative Result

```

-----
Analyte      Result      Std.Dev. Proc.-Calc. Line  Int.(cps/uA)
-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====
Layer1      5.000 um   (-----) Fix   -----
C3H6       100.000 % (-----) Fix   -----
    
```

====[No. 2 Layer]====< Base		>=====		
Ti	99.276 %	(0.076) Quan-FP	TiKa	357.5420
Fe	0.566 %	(0.007) Quan-FP	FeKa	1.5632
Ca	0.124 %	(0.005) Quan-FP	CaKa	0.4691
S	0.034 %	(0.002) Quan-FP	S Ka	0.0450

● TiO₂ dopado com Fe no volume e na superfície

Sample : A4
 Operator : Gabriela e Amanda
 Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal
 Group : Analise Padrao_5mm
 Date : 2016-10-20 11:48:10

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 5(mm) Spin : No

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Ti-U	Rh 50	50-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	40
Na-Sc	Rh 15	218-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100	39

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)
Ti-U	RhLa	2.74	3.4470
	TiKbESC	3.16	0.2378
	CaKa	3.70	0.3524
	I La	3.88	0.3432
	CaKb	4.02	0.0660
	TiKa	4.50	355.5796
	TiKb	4.94	50.2418
	FeKa	6.40	1.6053
	FeKb	7.04	0.2408
	TiKaSUM	9.04	2.6157
	Ti SUM	9.46	0.7908
	RhKaC	19.20	3.0618
	RhKa	20.18	6.2056
	RhKbC	21.42	0.6487
RhKb	22.76	1.0717	
Na-Sc	NbLa	2.21	0.0635
	S Ka	2.37	0.0466
	RhLa	2.72	1.5665
	----	3.19	0.0760
	TiKa	4.51	92.4206
	TiKb	4.94	13.5491
	----	6.41	0.3007
	TiKaSUM	9.04	0.6293
	Ti SUM	9.44	0.1784

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====					
Layer1	5.000 um	(-----)	Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----	-----

====[No. 2 Layer]====< Base		>=====		
Ti	99.286 %	(0.073) Quan-FP	TiKa	355.5796
Fe	0.585 %	(0.007) Quan-FP	FeKa	1.6053
Ca	0.094 %	(0.005) Quan-FP	CaKa	0.3524
S	0.035 %	(0.002) Quan-FP	S Ka	0.0466

● TiO₂ dopado com Cr no volume

Sample : A5
 Operator : Gabriela e Amanda
 Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal
 Group : Analise Padrao_5mm
 Date : 2016-10-20 11:55:01

Measurement Condition

```

-----
Instrument : EDX-720   Atmosphere : Vac.   Collimator : 5(mm)   Spin : No
-----
Analyte      TG kV   uA      FI   Acq.(keV)  Anal.(keV)  Time(sec)  DT(%)
-----
Ti-U         Rh 50   47-Auto  ----  0 - 40     0.0 - 40.0  Live -    99   39
Na-Sc       Rh 15   218-Auto ----  0 - 20     0.0 - 4.4   Live -   100   39
    
```

Peak List

```

-----
Channel      Line      keV      Net Int.(cps/uA)
-----
Ti-U
    RhLa      2.74      3.3064
    K Ka      3.30      3.1197
    K Kb      3.58      0.4260
    I La      3.92      0.4779
    TiKa      4.50      340.6509
    TiKb      4.92      48.1228
    CrKa      5.40      2.0466
    CrKb      5.96      0.3085
    TiKaSUM    9.04      2.2470
    Ti SUM    9.46      0.6428
    RhKaC     19.18     3.5786
    RhKa      20.22     6.8528
    RhKbC     21.52     0.8038
    RhKb      22.74     1.2990
-----
Na-Sc
    ----      1.55      0.0196
    NbLa      2.21      0.0563
    RhLa      2.72      1.1029
    K Ka      3.31      1.2397
    K Kb      3.59      0.1736
    TiKa      4.51      91.3473
    TiKb      4.94      13.2624
    CrKa      5.41      0.5168
    CrKb      5.94      0.0909
    TiKaSUM    9.03      0.6175
    Ti SUM    9.45      0.1863
    
```

Quantitative Result

```

-----
Analyte      Result      Std.Dev. Proc.-Calc. Line  Int.(cps/uA)
-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1      >=====
Layer1      5.000 um   (-----) Fix      -----
    
```

```

C3H6                100.000 %      (-----) Fix      -----
====[No. 2 Layer]====< Base      >=====
Ti                   97.306 %      ( 0.076) Quan-FP   TiKa      340.6509
K                     1.420 %      ( 0.010) Quan-FP   K Ka      1.2397
Cr                     1.274 %      ( 0.014) Quan-FP   CrKa      2.0466
    
```

● TiO₂ dopado com Cr na superfície

Sample : A6
 Operator : Gabriela e Amanda
 Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal
 Group : Analise Padrao_5mm
 Date : 2016-10-20 12:01:39

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 5(mm) Spin : No

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Ti-U	Rh 50	51-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	40
Na-Sc	Rh 15	225-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100	40

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)
Ti-U	RhLa	2.74	3.3022
	K Ka	3.30	6.0312
	K Kb	3.60	0.8533
	I La	3.98	0.5142
	TiKa	4.50	318.6545
	TiKb	4.94	45.1993
	CrKa	5.42	4.1534
	CrKb	5.96	0.6265
	CuKa	8.04	0.4696
	CuKb	8.90	0.0704
	TiKaSUM	9.04	2.1751
	Ti SUM	9.48	0.6633
	RhKaC	19.24	3.4515
	RhKa	20.22	6.4781
	RhKbC	21.46	0.7635
	RhKb	22.74	1.2493
Na-Sc	----	1.56	0.0319
	SiKa	1.73	0.0287
	MoLa	2.24	0.0576
	RhLa	2.73	1.1531
	K Ka	3.31	2.3627
	K Kb	3.60	0.3308
	TiKa	4.51	86.9513
	TiKb	4.94	12.6164
	CrKa	5.41	1.0586
	CrKb	5.95	0.1673
	TiKaSUM	9.03	0.6018
	Ti SUM	9.47	0.1723

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
---------	--------	----------	-------------	------	--------------

```

-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1                >=====
Layer1                5.000 um                (-----) Fix                -----
C3H6                  100.000 %              (-----) Fix                -----
====[No. 2 Layer]====< Base                    >=====
Ti                    94.465 %                ( 0.073) Quan-FP            TiKa                318.6545
K                     2.787 %                ( 0.013) Quan-FP            K Ka                 2.3627
Cr                    2.567 %                ( 0.018) Quan-FP            CrKa                 4.1534
Si                    0.099 %                ( 0.006) Quan-FP            SiKa                 0.0287
Cu                    0.082 %                ( 0.002) Quan-FP            CuKa                 0.4696
    
```

● TiO₂ dopado com Cr no volume e na superfície

Sample : A7
 Operator : Gabriela e Amanda
 Comment : 5mm_5um PP_Vac_Metal
 Group : Analise Padrao_5mm
 Date : 2016-10-20 12:08:28

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 5(mm) Spin : No

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Ti-U	Rh 50	55-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 99	41
Na-Sc	Rh 15	224-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 99	39

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)
Ti-U	RhLa	2.74	3.2862
	K Ka	3.30	9.0754
	K Kb	3.58	1.1850
	SbLb1	3.92	0.3680
	TiKa	4.50	309.2397
	TiKb	4.94	43.9388
	CrKa	5.42	5.3731
	CrKb	5.94	0.8407
	HfLa	7.86	0.2440
	HfLb1	9.02	0.1602
	TiKaSUM	9.04	2.3107
	Ti SUM	9.46	0.6917
	RhKaC	19.18	2.8307
	RhKa	20.22	5.6239
	RhKbC	21.40	0.5783
	RhKb	22.70	0.9390
Na-Sc	----	1.55	0.0425
	MoLa	2.23	0.0606
	RhLa	2.72	1.1731
	K Ka	3.31	3.5711
	K Kb	3.59	0.5000
	TiKa	4.51	83.8681
	TiKb	4.94	12.3458
	CrKa	5.42	1.3277
	CrKb	5.95	0.2251
	HfLa	7.85	0.0467
	HfLb1	9.02	0.0262
	TiKaSUM	9.03	0.5220
	Ti SUM	9.45	0.1542

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)

====[No. 1 Layer]====<	Layer1	>=====			
Layer1	5.000 um	(-----)	Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----)	Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====<	Base	>=====			
Ti	92.480 %	(0.070)	Quan-FP	TiKa	309.2397
K	4.200 %	(0.016)	Quan-FP	K Ka	3.5711
Cr	3.222 %	(0.019)	Quan-FP	CrKa	5.3731
Hf	0.098 %	(0.004)	Quan-FP	HfLa	0.2440

Referências Bibliográficas

- Alivisatos, A. P. (1996). Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13226–13239.
- Anpo, M. and Takeuchi, M. (2003). The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of catalysis*, 216(1):505–516.
- Armstrong, G., Armstrong, A. R., Canales, J., and Bruce, P. G. (2005). Nanotubes with the tio 2-b structure. *Chemical Communications*, (19):2454–2456.
- Avnir, D., Levy, D., and Reisfeld, R. (1984). The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6g. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(24):5956–5959.
- Bakker, H., Zhou, G., and Yang, H. (1995). Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. *Progress in materials science*, 39(3):159–241.
- Barbosa, D. L. (2004). Aplicação de catalisadores à base de nióbio na fotocatalise visando a degradação de corantes da indústria têxtil. *Monografia*.
- Bergamini, R. (2007). *Degradação de corantes têxteis ácidos reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO2 como fotocatalisador*. PhD thesis, Dissertação (Mestrado em Química)–Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 82p.
- Bloss, F. D. et al. (1971). Crystallography and crystal chemistry.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., and El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical reviews*, 105(4):1025–1102.

- Carp, O., Huisman, C. L., and Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1):33–177.
- Chen, X., Lou, Y., Dayal, S., Qiu, X., Krolicki, R., Burda, C., Zhao, C., and Becker, J. (2005). Doped semiconductor nanomaterials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(9):1408–1420.
- Chen, X. and Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev*, 107(7):2891–2959.
- Choi, W., Termin, A., and Hoffmann, M. R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized tio₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51):13669–13679.
- CONAMA, R. N. (2011). 430, de 13 de maio de 2011. *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil*.
- Dachille, F., Simons, P., and Roy, R. (1968). Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and tio₂-ii. *Am Mineral*, 53:1929–1939.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5):53–229.
- Doodeve, C. and Kitchener, J. (1938). The mechanism of photosensitization by solids trans. *Faraday Soc*, 34:902–912.
- Efros, A. L. and Rosen, M. (2000). The electronic structure of semiconductor nanocrystals 1. *Annual Review of Materials Science*, 30(1):475–521.
- El-Sayed, M. A. (2004). Small is different: shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals. *Accounts of chemical research*, 37(5):326–333.
- Fan, Y., Chen, G., Li, D., Luo, Y., Lock, N., Jensen, A. P., Mamakhel, A., Mi, J., Iversen, S. B., Meng, Q., et al. (2011). Highly selective deethylation of rhodamine b on prepared in supercritical fluids. *International Journal of Photoenergy*, 2012.

- Ferreira, B. R., Correa, D. N., Eberlin, M. N., and Vendramini, P. H. (2017). Fragmentation reactions of rhodamine b and 6g as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(1):136–142.
- Freire, R. S., Pelegrini, R., Kubota, L. T., Durán, N., Peralta-Zamora, P., et al. (2000). Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química nova*, 23(4):504–511.
- Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238:37–38.
- Gerischer, H., Michel-Beyerle, M., Rebentrost, F., and Tributsch, H. (1968). Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochimica Acta*, 13(6):1509–1515.
- Gomes, L. (2009). *Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos*. PhD thesis, Instituto de Química de São Carlos.
- Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861):338–344.
- Greenwood, N. and Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements 2nd Edition*. Butterworth-Heinemann.
- Guaratini, C. C. and Zanoni, M. V. B. (2000). Corantes têxteis. *Química nova*, 23(1):71–78.
- Hanaor, D. A. and Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4):855–874.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1):69–96.
- Ibaldo, A. P. (2010). *Estudos de materiais, estruturas de dispositivos e fenômenos de transporte em sistemas fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânico*. PhD thesis, Tese de Doutorado (Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo, São Carlos.

- Kato, S. and Mashio, F. (1956). Autooxidation by tio 2 as a photocatalyst. *Abtr Book Annu Meet Chemical Society of Japan*, 223.
- Kato, S. and Mashio, F. (1964). Tio 2 photocatalyzed oxidation of tetraline in liquid phase. *Kogyo Kagaku Zasshi (Jpn. Ind. Chem.)*, 67:1136–1140.
- Kim, C.-S., Moon, B. K., Park, J.-H., Chung, S. T., and Son, S.-M. (2003). Synthesis of nanocrystalline tio 2 in toluene by a solvothermal route. *Journal of crystal growth*, 254(3):405–410.
- Klabunde, K. J. and Richards, R. (2001). *Nanoscale materials in chemistry*, volume 1035. Wiley Online Library.
- Kon, A. (1998). *Tecnologia e trabalho no cenário da globalização Primeira Edição*. Desafios da globalização.
- Kon, A. and Coan, D. C. (2009). Transformações da indústria têxtil brasileira: a transição para a modernização. *Revista de economia Mackenzie*, 3(3).
- Krýsa, J., Waldner, G., Měšt'ánková, H., Jirkovský, J., and Grabner, G. (2006). Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate tio 2 layer: Roles of adsorption processes and mechanistic complexity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(3):290–301.
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., de Moraes, S. G., and Durán, N. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química nova*, 25(1):78–82.
- Lan, Y., Lu, Y., and Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2(5):1031–1045.
- Landmann, M., Rauls, E., and Schmidt, W. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite tio2. *Journal of physics: condensed matter*, 24(19):195503.
- Leite, E., Santos, L., Carreno, N., Longo, E., Paskocimas, C., Varela, J. A., Lanciotti Jr, F., Campos, C., and Pizani, P. (2001). Photoluminescence of nanostructured pbtio 3 processed by high-energy mechanical milling. *Applied physics letters*, 78(15):2148–2150.

- Luo, Z. and Gao, Q.-H. (1992). Decrease in the photoactivity of tio₂ pigment on doping with transition metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 63(3):367–375.
- Memming, R. (1984). Electron transfer processes with excited molecules at semiconductor electrodes. *Progress in surface science*, 17(1):7–73.
- Memming, R. (1988). Photoelectrochemical solar energy conversion. *Electrochemistry II*, pages 79–112.
- Mogilevsky, G., Chen, Q., Kleinhammes, A., and Wu, Y. (2008). The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase. *Chemical Physics Letters*, 460(4):517–520.
- Nascimento, K. N. d. S. (2015). Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos. *Dissertação de Mestrado*.
- O'Regan, B. and Graetzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *nature*, 353(6346):737–740.
- Poudel, B., Wang, W., Dames, C., Huang, J., Kunwar, S., Wang, D., Banerjee, D., Chen, G., and Ren, Z. (2005). Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology*, 16(9):1935.
- Pozzo, R. L., Baltanas, M. A., and Cassano, A. E. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catalysis Today*, 39(3):219–231.
- Qu, P., Zhao, J., Shen, T., and Hidaka, H. (1998). Tio₂-assisted photodegradation of dyes: a study of two competitive primary processes in the degradation of rb in an aqueous tio₂ colloidal solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 129(2):257–268.
- Salem, I. A. (2000). Kinetics of the oxidative color removal and degradation of bromophenol blue with hydrogen peroxide catalyzed by copper (ii)-supported alumina and zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(3):153–162.
- Sánchez, J. C., Valldeperas, J., and Puente, P. (1981). *Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles*. Universidad Politécnica de Barcelona.

- Santana, V. (2004). *Estudo da descoloração de efluentes de indústrias têxteis, sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores. Maringá. UEM.* PhD thesis, Dissertação Mestrado.
- Santana, V. S. and Machado, N. R. C. F. (2008). Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando tio 2 e nb 2 o 5, sob irradiação visível. *Acta Scientiarum. Technology*, 24:1681–1686.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., and Bahnemann, D. W. (2014). Understanding tio2 photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 114(19):9919–9986.
- Silva, R. d. A., Petter, C. O., and Schneider, I. A. H. (2007). Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. *Rem: revista escola de minas. Ouro Preto, Mg. Vol. 60, n. 3 (jul./set. 2007), p. 477-482.*
- Silva, W. L. d. (2013). Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de tio2 dopados com metais. *Química Nova.*
- Skoog, D. A. and Leary, J. J. (1994). Principles of instrumental analysis. *Clinical Chemistry-Reference Edition*, 40(8):1612.
- Suzuki, A. and Tukuda, R. (1969). Kinetics of the transition of titanium dioxide prepared by sulfate process and chloride process. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 42(7):1853–1857.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., and Asai, K. (2002). Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped tio 2 based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(10):1909–1920.
- Vandevivere, P. C., Bianchi, R., and Verstraete, W. (1998). Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72(4):289–302.
- Wang, Y., Cheng, H., Hao, Y., Ma, J., Li, W., and Cai, S. (1999). Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of fe (iii)-doped tio2 nanoparticles. *Journal of materials science*, 34(15):3721–3729.

- Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H., and Serpone, N. (1998). Photoassisted degradation of dye pollutants. v. self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine b under visible light irradiation in aqueous tio₂ dispersions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(30):5845–5851.