

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PAULO HENRIQUE ELEUTERIO FALSETTI

Desenvolvimento de nanoestruturas de TiO_2 com superfície modificada pela presença de espécies de Fe e a avaliação da sua performance fotocatalítica

São Carlos - SP

2022

PAULO HENRIQUE ELEUTERIO FALSETTI

Desenvolvimento de nanoestruturas de TiO_2 com
superfície modificada pela presença de espécies de Fe e
a avaliação da sua performance fotocatalítica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Departamento de
Física da Universidade Federal de São Carlos
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física aplicada

Orientador: Prof. Dr. Waldir Avansi Junior

São Carlos – SP

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Paulo Henrique Eleuterio Falsetti, realizada em 29/07/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Waldir Avansi Junior (UFSCar)

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi (UNIFAL - MG)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC/USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Dedico este trabalho, antes de tudo, a Deus, O Criador do Universo.

Dedico também aos meus avós, Vera e Fernando, e aos meus pais, Luciene e Renato.

AGRADECIMENTOS

A princípio agradeço a Deus, pela vida e oportunidade. Agradeço a Jesus Cristo pela sua presença em minha vida.

Agradeço aos meus avós, Vera L. M. Alves e José Fernando Alves, aos meus pais, Luciene C. Eleuterio e Renato Falsetti, e a toda a minha família, por todo amparo durante essa minha caminhada.

Agradeço a Idelma A. A. Terra por toda amizade, companhia e perseverança.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Waldir Avansi Junior, pela amizade, oportunidade e orientação.

Agradeço ao Departamento de Física da UFSCar – São Carlos por todo suporte durante esse período.

Agradeço às agências de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da bolsa de pesquisa (Processo 8882.426695/2019-01); à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos equipamentos e insumos de laboratório.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Materiais Multifuncionais Nanoestruturados (LM₂N) da UFSCar: Emerson C. Santos, Allan F. Peterline, Raphaela C. A. Silva, Prof. Dr. Luís F. Silva e Dr. Ariadne C. Catto, esta última, também, pela análise das medidas de XPS.

Agradeço ao Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) – Campus Itapetininga pela sua amizade e por praticamente desempenhar o papel de coorientador; e aos colegas do Laboratório de

Fotocatálise Heterogênea (LaFCah) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) – Campus Itapetininga: Douglas M. S. D. Duque e Fernando C. Soares.

Agradeço aos técnicos de laboratório da UFSCar – São Carlos: Natália A. Z. Neves, Dr. José F. M. Domenegueti, Dr. Antonio S. Santos e Roberto C. Sabadini pela colaboração.

Agradeço ao amigo e técnico de informática, José Orlando Teodosio, por consertar o meu computador às vésperas da minha defesa de dissertação e evitar que eu perdesse a data de apresentação.

Agradeço a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) – Instrumentação de São Carlos por disponibilizar o seu espaço e equipamentos durante o desenvolvimento do presente projeto. Agradeço aos colaboradores da EMBRAPA: Caue Ribeiro, Gelson T. S. T. Silva e Jessica C. Almeida por se desdobrarem durante um período árduo (durante a pandemia de COVID-19) para me auxiliar com análises e experimentos.

Agradeço ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela realização das medidas de XPS do Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), situado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - Universidade de São Paulo (USP).

Agradeço ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química (DQ) da UFSCar pela realização das medidas de Espectroscopia Raman.

Agradeço ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar pela realização das medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para que eu pudesse dar mais esse passo em minha vida e peço perdão caso eu não tenha mencionado aqui.

“E conhecereis a verdade, e a verdade vos libertará.”

(João 8:32)

RESUMO

O desenvolvimento da sociedade tem demandado cada vez mais a evolução tecnológica de modo a suprir suas necessidades, acarretando em custos ambientais que podem levar a severos prejuízos. Dentre estes impactos, destacam-se a poluição de mananciais e do ar atmosférico através da emissão de diferentes compostos químicos residuais provenientes das atividades antrópicas. Diante disso, a fotocatalise heterogênea se apresenta como um método eficaz na remediação de ambos os problemas, sendo necessário o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficazes. Assim, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um fotocatalisador mais eficaz, como as nanoestruturas de TiO_2 com a superfície modificada pela presença de espécies de Fe. O potencial fotocatalítico foi avaliado frente a degradação de dois corantes orgânicos, o azul de metileno e a rodamina B, e, também, na fotorredução de CO_2 , considerado um dos poluentes gasosos mais preocupantes da atualidade. As nanoestruturas de TiO_2 foram obtidas através do método hidrotérmico a partir da degradação do peróxido titanato de amônio (PTA) em diferentes valores de pH do meio reacional (6, 8 e 10) a fim de obter diferentes morfologias da nanoestrutura. Posteriormente, as amostras obtidas, bem como amostras comerciais de TiO_2 , usadas como padrão, foram decoradas com Fe em diferentes proporções de 0,2, 0,8 e 1,6 % de massa de Fe com relação a massa do TiO_2 , sendo as amostras submetidas a tratamento térmico à 400°C por 4 horas. Medidas de Difração de raios X demonstram que todas as amostras preparadas apresentaram a fase cristalina TiO_2 anatase, sendo que as medidas de espectroscopia por reflectância difusa UV-Vis (DRS), mostraram que a presença do Fe nas amostras leva a uma alteração das propriedades óticas das amostras, com ampliação do espectro de absorção para a região visível e alteração da energia de *band-gap* quando comparada com as amostras puras. As análises de microscopia eletrônica demonstraram a formação de nanopartículas com diferentes morfologias quando comparadas às condições de síntese aplicada e também à amostra comercial, sendo que as amostras sintetizadas em pH 8 apresentaram morfologias anisotrópicas com tendência de crescimento de determinados planos cristalinos. As análises de EDX confirmaram a presença de Fe na superfície das nanoestruturas de TiO_2 de maneira bem distribuída nas partículas. Medidas de espectroscopia Raman indicaram que o aumento da presença de Fe leva a formação de defeitos superficiais na estrutura, atribuído ao processo de interdifusão do Fe nas nanoestruturas do TiO_2 . As análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) confirmam a presença de diferentes espécies de Fe na superfície das amostras, bem como alterações do ambiente químico do Ti relacionado a presença destas espécies. O estudo do potencial fotocatalítico das amostras demonstrou que a eficiência fotocatalítica na degradação dos corantes é inversamente proporcional a quantidade de Fe da amostra, sendo este resultado atribuído às alterações superficiais provocadas pela presença de espécies de Fe na superfície das nanoestruturas. Entretanto, as amostras estudadas apresentaram boa capacidade de fotorredução do CO_2 em produtos de maior valor agregado, como o CH_4 e o CO , sendo que a amostra sintetizada em pH 8 e com maior quantidade de Fe apresentou o melhor potencial fotocatalítico, sugerindo que a morfologia do material obtido, bem como a quantidade de Fe presente nas amostras possuem papel importante em sua performance fotocatalítica. Desta forma, os resultados evidenciam que a morfologia do material, bem como a quantidade de Fe podem definir a melhor aplicabilidade da amostra, seja na quebra de ligações químicas (degradação dos corantes) ou na promoção de ligações químicas (fotorredução de CO_2).

Palavras-chaves: Dióxido de titânio. TiO_2 decorado com ferro (Fe). Síntese hidrotérmica. Fotocatálise heterogênea. Fotorredução de CO_2 .

ABSTRACT

The development of society has increasingly demanded technological evolution in order to supply its needs, resulting in environmental costs that can lead to severe damage. Among these impacts, the pollution of springs and atmospheric air through the emission of different residual chemical compounds from human activities stands out. Therefore, heterogeneous photocatalysis presents itself as an effective method for the remediation of both problems, which justifies the current need to develop more effective photocatalysts. Thus, the present work aimed to develop a more effective photocatalyst, such as TiO₂ nanostructures with a surface modified by the presence of Fe species. The photocatalytic potential was evaluated against the degradation of two organic dyes, methylene blue and rhodamine B, as well as for the photoreduction of CO₂, which is considered one of the most worrying gaseous pollutants. The TiO₂ nanostructures were obtained through the hydrothermal method from the degradation of ammonium peroxy titanate (PTA) at different pH values of the reaction medium (equal to 6, 8 and 10). Subsequently, the as-obtained and commercial samples of TiO₂, used as a reference, were decorated with Fe in different proportions (0.2, 0.8 and 1.6 % by mass of Fe) in relation to the mass of TiO₂, followed by heat treatment at 400 °C for 4 hours. X-ray diffraction measurements revealed the same TiO₂ anatase crystalline phase for all samples, while UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) measurements showed that the presence of Fe in the samples leads to a change in their optical properties, with an increase in the absorption spectrum in the visible region and a change in the band gap values compared to pure TiO₂ nanostructures. Electron microscopy analyses evidenced the formation of nanoparticles with different morphologies due to the applied synthetic conditions and compared to commercial sample, where the samples synthesized at pH equal to 8 showed anisotropic morphologies with a tendency to grow in specific crystalline planes. EDX analyses confirmed the presence of Fe on the surface of TiO₂ nanostructures in a well-distributed way in the particles. Raman spectroscopy measurements indicated that the increased presence of Fe results in surface defects in the structure, which can be attributed to an inter-diffusion process of Fe in the TiO₂ nanostructures. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses confirmed the presence of different Fe species on the surface of samples as well as changes in the chemical environment of Ti related to the presence of these species. The photocatalytic performance study of the samples revealed that their photocatalytic efficiency in the degradation of dyes is inversely proportional to the amount of Fe, being this result attributed to the superficial alterations caused by the presence of Fe species in the nanostructures. However, the studied samples showed good capacity for photoreduction of CO₂ in products with higher added value, such as CH₄ and CO, with the sample synthesized at pH 8 and with the highest amount of Fe showing the best photocatalytic potential, evidencing the important role played by the morphology of the material obtained and the amount of Fe in its photocatalytic performance. Therefore, the results demonstrate that the morphology and Fe amount can define the best applicability of the sample to either the deconstruction (dye degradation) or construction of molecules (CO₂ photoreduction).

Keywords: Titanium dioxide. TiO₂ decorated with iron (Fe). Hydrothermal synthesis. Heterogeneous photocatalysis. CO₂ photoreduction.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Uso global de água doce distribuído por setores. Fonte: AQUASTAT, s/d³¹.4
- Figura 2.** Emissão de CO₂ per capita por ano ao longo do tempo. Os dados do “Mundo” é uma média mundial das emissões de CO₂ per capita por ano. Fonte: figura gerada a partir dos dados de Our World in Data (s/d)⁶⁶ 10
- Figura 3.** Dados relativos (percentual) do aumento da emissão de CO₂ por diferentes setores do Brasil e do Mundo. O setor de “energia” compreende as usinas de geração de energia e calor; o setor de “outras indústrias de combustão” compreende a combustão para indústrias de manufatura e produção de combustível; o setor de “construções” compreende a combustão não industrial de pequena escala; o setor de “transporte” compreende os veículos a combustão (dos modais rodoviário, ferroviário, hidroviário e aéreo); os “outros setores” compreendem a emissão por outros processos industriais e setor agrário. Fonte: elaborado pelo autor baseado nos dados apresentados de Crippa e colaboradores (2019).⁷³ 12
- Figura 4.** Princípio da fotocatalise heterogênea. Os números elencados na figura se referem as equações das reações citadas ao longo do texto. Fonte: elaborado pelo próprio autor consultando as informações de Hoffman e colaboradores (1995)⁹⁴ e Chen e colaboradores (2010).³⁷ 17
- Figura 5.** Ilustração das possíveis reações da fotocatalise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos. Os números elencados na figura se referem as equações das reações citadas ao longo do texto. Fonte: elaborado pelo próprio autor consultando as informações de Hoffman e colaboradores (1995)⁹⁴, Chen e colaboradores (2010)³⁷ e Zhang e colaboradores (2018)¹⁰⁵ 22
- Figura 6.** Tipos de interação do CO₂ com a superfície do semicondutor no processo de adsorção. Fonte: elaborado pelo autor consultando as informações de GATTRELL e colaboradores. (2006)¹³⁰ 24

Figura 7. Ilustração das principais reações da fotocatalise heterogênea aplicada na fotorredução de CO ₂ . Os números elencados na figura se referem as equações das reações citadas ao longo do texto. Fonte: elaborado pelo autor consultando as informações de Hoffman e colaboradores (1995) ⁹⁴ , de Chen e colaboradores (2010) ³⁷ e de Silva e colaboradores (2021) ⁷²	26
Figura 8. Energia das bandas BC e BV de alguns semicondutores com relação ao potencial de redução das diferentes espécies químicas medidas em pH 7. Fonte: elaborado pelo autor consultando as informações de Bessekhoud e colaboradores (2005) ¹⁵⁰ , Habisreutinger e colaboradores (2013) ¹⁰ e Tran e colaboradores (2012) ¹⁵¹	28
Figura 9. (a) Octaedro de titânio ligado a seis oxigênios. Células unitárias das fases (b) anatase, (c) rutilo e (d) brookita. Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o <i>software</i> livre Vesta.	31
Figura 10. Diferentes formas de cristais de TiO ₂ na fase anatase através da construção de Wulff. Fonte: Adaptado de Lazzerie e colaboradores. (2001). ¹⁹²	33
Figura 11. Esquema do processo de fotocatalise heterogênea para um semicondutor do tipo-n (como o TiO ₂) com espécies metálicas na sua superfície (decoração). O contato superficial do metal com o semicondutor suprime a recombinação dos elétrons-buracos fotogerados, devido a criação de uma barreira Schottky na interface metal-semicondutor. Assim, o metal atua como uma armadilha para os elétrons fotogerados. Fonte: elaborado pelo próprio autor baseado nas informações de Ola & Maroto-Maler (2015) ⁹⁸ e Sze & Ng (2007) ²⁰³	36
Figura 12. Ilustração da rota de síntese adotada para a preparação do PTA. Fonte: elaborada pelo autor.	39
Figura 13. Ilustração da rota de síntese adotada para a obtenção do TiO ₂ . Fonte: elaborada pelo autor.	41
Figura 14. Sistema hidrotérmico utilizado para as sínteses do TiO ₂ . Fonte: elaborada pelo autor.	41

Figura 15. Ilustração da rota de síntese adotada para a decoração do TiO ₂ com Fe. Fonte: elaborada pelo autor.....	43
Figura 16. Ilustração do processo de difração de raios X em uma rede cristalina de um material genérico para obtenção da Lei de Bragg. Fonte: elaborada pelo autor.....	45
Figura 17. Esquema para definir a transformada de Kubelka-Munk. Fonte: elaborada pelo autor.....	48
Figura 18. (a) Ilustração do volume de interação (denominado como volume de “pera”) mostrando os sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com a amostra. (b) Esquema de geração de elétrons secundários (ES). Fonte: elaborada pelo autor.	50
Figura 19. Ilustração dos sinais gerados a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra na microscopia eletrônica de transmissão (MET). Fonte: elaborada pelo autor.	53
Figura 20. Ilustração do fenômeno de emissão de raios X por meio da interação inelástica de elétrons de alta energia, provenientes do feixe de elétrons, com elétrons de camadas mais internas dos átomos que compõem a amostra. Fonte: elaborada pelo autor.....	55
Figura 21. Tipos de espalhamento da luz pelo material e picos típicos relacionados aos tipos de espalhamentos. Fonte: elaborada pelo autor.	57
Figura 22. Fórmula estrutural dos corantes (a) azul de metileno ²³¹ e (b) rodamina B ²³⁷ . Fonte: elaborado pelo autor utilizando a versão livre do software ChemSketch.....	60
Figura 23. Sistema utilizado no estudo das reações fotocatalíticas de degradação dos corantes: (a) banho termostaticado, utilizado para manter a temperatura do sistema; (b) reator de fotocatalise heterogênea, no qual são colocadas as amostras e submetidas a radiação ultravioleta; (c) Esquema de funcionamento do reator usado na degradação de corante. Fonte: próprio autor.	61
Figura 24. Representação pictórica da lei de Lambert-Beer. Fonte: elaborada pelo autor.	62

Figura 25. (a) Sistema da cápsula para realizações dos ensaios de conversão do CO ₂ . (b) Reator para ensaio fotocatalítico de conversão de CO ₂ . Fonte: elaborada pelo autor.	63
Figura 26. Difratometria de raios X do conjunto de amostras Com (a), pH 6 (b), pH 8 (c) e pH 10 (d). Fonte: elaborada pelo autor.....	66
Figura 27. Gráficos de espectroscopia por reflectância difusa no UV-Vis (DRS) em função do comprimento de onda (λ) e da equação de Tauc em função da energia das amostras Com, pH 6, pH 8 e pH 10, respectivamente. A linha tracejada indica a divisão dos espectros eletromagnéticos em visível e ultravioleta (UV). Fonte: elaborada pelo autor.	68
Figura 28. Gráficos da razão entre concentração do azul de metileno (AM) e a sua concentração inicial e do ajuste da cinética química para reação de 1 ^a ordem dos grupos de amostras Com (a e b), pH 6 (c e d), pH 8 (e e f) e pH 10 (g e h), respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	72
Figura 29. Gráficos da razão entre concentração da rodamina B (RB) e a sua concentração inicial e do ajuste da cinética química para reação de 1 ^a ordem dos grupos de amostras Com (a e b), pH 6 (c e d), pH 8 (e e f) e pH 10 (g e h), respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	75
Figura 30. Quantidade de produtos gasosos, CO e CH ₄ , gerados após as 6 horas de irradiação de UV nos ensaios de fotorredução de CO ₂ . Fonte: elaborada pelo autor.....	78
Figura 31. (a) Gráfico de espectroscopia Raman das amostras Com – 400, Com – 0,8, Com – 1,6, pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6. Gráfico de espectroscopia Raman dos picos de maior intensidade (Eg, em torno de 144 cm ⁻¹) das amostras (b) Com – 400, Com – 0,8, Com – 1,6 e das amostras (c) pH 8 – 400 e pH 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.	80
Figura 32. Imagens de MEV das amostras: Com – 400 (a e b), Com – 0,8 (c e d), Com – 1,6 (e e f), pH 8 – 400 (g e h) e pH 8 – 1,6 (i e j). Nos destaques em vermelho estão localizadas nanopartículas de diferentes morfologias. Os retângulos brancos nas imagens de menor	

magnificação representam a região analisada para gerar as imagens de alta magnificação. Fonte: elaborada pelo autor.....	82
Figura 33. Distribuições dos tamanhos de partículas obtidas a partir das imagens de MEV de alta magnificação das amostras Com - 400, Com - 0,8, Com - 1,6, pH 8 - 400 e pH 1,6 apresentadas na Figura 32. Fonte: elaborada pelo autor.....	82
Figura 34. Imagens de MET das amostras Com - 1,6, (a e b); e pH 8 - 1,6, (c e d). Fonte: elaborada pelo autor.....	84
Figura 35. Imagens de HRTEM da amostra Com - 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.	85
Figura 36. (a) e (b) Imagens de HRTEM das amostras pH 8 - 1,6. (c) Transformada de Fourier (TF) da imagem apresentada em (b). Fonte: elaborada pelo autor.....	85
Figura 37. Gráficos da análise de EDX das amostras: Com - 400 (a), Com - 1,6 (b) e pH 8 - 1,6 (c). Fonte: elaborada pelo autor.....	87
Figura 38. Mapeamento composicional linear realizado através da análise de STEM combinada com EDX das amostras (a) Com - 1,6 e (b) pH 8 - 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.	88
Figura 39. Espectro <i>Survey</i> de XPS das amostras Com - 400, Com - 0,8, Com - 1,6, pH 8 - 400 e pH 8 - 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.....	89
Figura 40. Espectro de XPS do intervalo de 700 a 740 eV das amostras Com - 0,8 (a), Com - 1,6 (b) e pH 8 - 1,6 (c). Fonte: elaborada pelo autor.....	90
Figura 41. Espectro de XPS do intervalo de 455 a 470 eV das amostras Com - 400, Com - 0,8, Com - 1,6, pH 8 - 400 e pH 8 - 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.....	91
Figura 42. Espectro de XPS do intervalo de 526 a 538 eV das amostras Com - 400, Com - 0,8, Com - 1,6, pH 8 - 400 e pH 8 - 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.....	93
Figura 43. Curva Pseudo-Voigt e parâmetros associados. Fonte: elaborada pelo autor.	150
Figura 44. Vista externa (a) e interna (b) do difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD 6100, utilizado nas análises das amostras. Fonte: elaborada pelo autor.....	153

Figura 45. Transformada de Kubelka-Munk dos dados de reflectância próximo da região do ponto de inflexão das curvas e na forma completa do grupo de amostras “Com” (a e b), “pH 6” (c e d), “pH 8” (e e f) e “pH 10” (g e h). Fonte: elaborada pelo autor.	155
Figura 46. Gráfico da equação de Tauc em função da energia das amostras (a) “Com”, (b) “pH 6”, (c) “pH 8” e (d) “pH 10”. Fonte: elaborada pelo autor.	155
Figura 47. Quantidade de produtos gasosos, CO (a) e CH ₄ (b), gerados após as 6 horas de irradiação de UV nos ensaios de fotorredução de CO ₂ , apresentados separadamente. Fonte: elaborada pelo autor.	156
Figura 48. Curva Lorentziana e parâmetros associados. Fonte: elaborada pelo autor.	158
Figura 49. Imagens de MEV do precursor PTA em diferentes magnificações (a, b e c) obtidos com o microscópio JSM-6510 / Jeol. Fonte: elaborada pelo autor.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos propostos para tratar a poluição da água e suas respectivas vantagens e desvantagens.....	7
Tabela 2. Reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO ₂ e redução de prótons com seus correspondentes potenciais de redução vs EPH em pH 7,0.	27
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos três polimorfos de ocorrência natural do TiO ₂ . .	30
Tabela 4. Deslocamento Raman modo vibracional E _g localizado em 144 cm ⁻¹ , conforme Figura 31 b e c.....	80
Tabela 5. Dados obtidos da análise de EDX.....	87
Tabela 6. Composição em percentual atômico das espécies químicas das amostras.	94
Tabela 7. Dados sobre algumas espécies químicas.	149
Tabela 8. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras “Com” obtidos a partir da equação de Scherrer.....	151
Tabela 9. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras pH 6 obtidos a partir da equação de Scherrer.....	151
Tabela 10. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras pH 8 obtidos a partir da equação de Scherrer.....	152
Tabela 11. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras pH 10 obtidos a partir da equação de Scherrer.....	152
Tabela 12. Dados da fotorredução de CO ₂	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de Metileno

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CAC – Captura e armazenamento de carbono

CCD – Dispositivo de carga acoplada (do inglês, *charge-coupled device*)

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

ERE – Elétrons retroespalhados

ES – Elétrons secundários

FWHM – Largura à meia altura (do inglês, *full width at half maximum*)

GEEs – Gases de efeito estufa

HOMO – *Highest occupied molecular orbital* (do inglês, orbital molecular ocupado de maior energia)

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital* (do inglês, orbital molecular não ocupado de menor energia)

PFC – Perfluorcarbonos

POAs – Processos oxidativos avançados

PTA – Peroxo titanato de amônio

RB – Rodamina B

LISTA DE SÍMBOLOS

h_{BV}^+ – Buraco na banda de valência

e_{BC}^- – Elétron na banda de condução

[Corante] – Concentração do corante para um determinado tempo t

[Corante]₀ – Concentração inicial do corante

A – Área sob a curva ajustada

A – Constante de proporcionalidade

Abs – Absorbância em um determinado tempo de reação

Abs_0 – Absorbância inicial

Bi_2S_3 – Sulfeto de bismuto (III)

C – Concentração em um determinado tempo

c – Concentração molar da solução

C_0 – Concentração inicial

c_0 – Concentração molar inicial da solução

$Cu - k_\alpha$ – Transição eletrônica característica do elemento cobre.

d – Distância interplanar

D – Tamanho do cristalito na direção perpendicular ao plano cristalográfico analisado

e^- – Elétron

E – Energia

E_{bg} – Energia de *band-gap*

E_F – Energia de Fermi

h – Constante de Planck

h^+ – Buraco ou vacância

$h\nu$ – Fóton ou radiação eletromagnética

I - Intensidade do ponto da curva ajustada ao pico

I_0 – Intensidade relacionada a linha de base da curva

K – Constante de absorção do meio

k – Constante de velocidade da reação

k_s – Constante de Scherrer

l – Caminho óptico na solução

m - Natureza da transição eletrônica da amostra analisada na espectroscopia por reflectância difusa UV-Vis

m_u – Fator de forma do perfil da curva

n - Ordem de reflexão / difração na difratometria de raios X

PbSe – Seleneto de chumbo

Poluente* – Poluente orgânico em estado excitado

q – Carga elétrica

R^\bullet – Radical

R^2 – Coeficiente de determinação

R_{∞} – Reflectância de uma amostra com espessura tão grande (tendendo ao infinito comparada as dimensões das diversas camadas atômicas que compõem a amostra) que uma alteração em sua espessura não alterará a sua reflectância total

S – Constante de espalhamento do meio

t - Tempo

UV – Radiação eletromagnética ultravioleta

ν – Frequência relacionada ao fóton

α – Coeficiente de absorção do meio

β – Largura à meia altura

ε – Coeficiente de absorção molar da espécie em estudo

ϕ – Função trabalho

σ – Desvio padrão

ω_0 – Frequência da onda eletromagnética espalhada

ω – Frequência inicial da luz incidente

$f(R_{\infty})$ – Função ou transformada de Kubelka-Munk

RESUMOS E APRESENTAÇÕES EM EVENTOS

A seguir são apresentados os resumos e apresentações realizados durante o período do desenvolvimento do presente trabalho cujos certificados estão no Apêndice A:

[1] - FALSETTI, Paulo Henrique Eleuterio; SILVA, Gelson T. S. T. da; RIBEIRO, Caue; AVANSI, Waldir Junior. Desenvolvimento de nanoestruturas de TiO₂ decoradas com Fe e avaliação do seu potencial fotocatalítico na conversão do CO₂. Evento: VIII Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais. Instituição: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Sorocaba. Datas do evento: 27 a 28 de outubro de 2021. Tipo de apresentação: oral.

[2] - FALSETTI, Paulo Henrique Eleuterio; SILVA, Gelson T. S. T. da; RIBEIRO, Caue; AVANSI, Waldir Junior. Efeitos da morfologia do TiO₂ e a presença de íons de Fe na conversão de CO₂. Evento: II Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci2). Instituição: Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF). Datas do evento: 9 e 10 de novembro de 2021. Tipo de apresentação: oral.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	POLUIÇÃO DA ÁGUA	2
1.2	POLUIÇÃO DO AR	8
1.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	13
1.4	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	15
1.4.1	<i>Princípios da fotocatalise heterogênea</i>	<i>15</i>
1.4.2	<i>Degradação de poluentes orgânicos</i>	<i>18</i>
1.4.3	<i>Fotorredução de CO₂</i>	<i>23</i>
1.5	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	28
1.5.1	<i>Controle das propriedades físico-químicas.....</i>	<i>31</i>
1.5.2	<i>Síntese Hidrotérmica</i>	<i>33</i>
1.5.3	<i>Decoração do TiO₂ com espécies metálicas.....</i>	<i>34</i>
1.6	OBJETIVOS.....	37
2	MATERIAIS E MÉTODOS	38
2.1	SÍNTESE DO PEROXO TITANATO DE AMÔNIO (PTA).....	38
2.2	SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂).....	39
2.3	DECORAÇÃO COM FE.....	42
2.4	CARACTERIZAÇÕES	43
2.4.1	<i>Difração de raios X (DRX).....</i>	<i>43</i>
2.4.2	<i>Espectroscopia por reflectância difusa UV-Vis</i>	<i>46</i>
2.4.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	<i>48</i>
2.4.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....</i>	<i>51</i>
2.4.5	<i>Espectroscopia por dispersão de raios X (EDX).....</i>	<i>54</i>

2.4.6	<i>Espectroscopia Raman</i>	55
2.4.7	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	58
2.4.8	<i>Reações fotocatalíticas de degradação de corantes</i>	58
2.4.9	<i>Reações fotocatalíticas de conversão de CO₂</i>	63
3	RESULTADOS	64
4	CONCLUSÃO	97
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
6	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICES	145
	APÊNDICE A – CERTIFICADOS	147
	APÊNDICE B – DADOS DE ESPÉCIES QUÍMICAS	149
	APÊNDICE C – TAMANHO DE CRISTALITO	150
	APÊNDICE D – GRÁFICOS ADICIONAIS DE DRS	154
	APÊNDICE E – DADOS DA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂	156
	APÊNDICE F – CURVA LORENTZIANA.....	158
	APÊNDICE G – PRECURSOR DO PTA.....	159

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento tecnológico de forma a suprir as demandas energéticas, bem como os problemas ambientais inerentes aos processos de geração de energia, ocasionada pelo crescimento contínuo da população mundial, têm suscitado grande interesse por parte da comunidade científica¹⁻¹¹. Entre os problemas ambientais, observa-se a contaminação das águas potáveis por poluentes orgânicos persistentes e a intensificação do efeito estufa pela emissão de gases provenientes da combustão de combustíveis fósseis^{8-10; 12}. Por sua vez, a humanidade vive inserida no meio ambiente sendo impactada direta ou indiretamente pelos problemas ambientais e seu bem-estar depende, majoritariamente, do desenvolvimento de alternativas para solucionar esses problemas, onde destaca-se o tratamento de efluentes orgânicos^{7; 12; 13} e a produção de energia limpa^{3; 11}. Desta forma, pesquisas recentes têm buscado o desenvolvimento de estratégias para a descontaminação de água e geração de energia por métodos ambientalmente limpos, tais como: o armazenamento de energia de fontes consideradas intermitentes e sazonais (energia solar, eólica e outras) e a redução de CO₂ em produtos de alto valor agregado, a qual se apresenta como uma estratégia promissora^{4; 10; 11; 14}.

Tendo em vista estes problemas citados, a fotocatalise heterogênea se configura como uma das estratégias promissoras para aplicação tanto na degradação de poluentes orgânicos (pesticidas, corantes, fármacos), quanto na produção de energia renovável (redução de CO₂ a compostos orgânicos de maior valor agregado e produção de H₂)^{1; 7; 14-16}. Este processo se baseia na geração de espécies com alto poder oxidante ou redutor a partir da interação de um semicondutor (fotocatalisador) com radiação eletromagnética (no espectro do infravermelho próximo, visível ou ultravioleta), podendo desencadear as reações químicas de interesse^{8; 9; 16-}

18.

1 INTRODUÇÃO

No processo de fotocatalise heterogênea, as propriedades físico-químicas do fotocatalisador são consideradas importantes para o funcionamento eficaz do mecanismo reacional e o controle dessas propriedades se apresentam como grande desafio, estando diretamente relacionado a metodologia aplicada na obtenção desses materiais.^{19; 20} Logo, faz-se necessário um estudo experimental sistemático dos materiais com maiores potenciais de aplicação nesta área, bem como a investigação do efeito de suas diferentes propriedades (estruturais e eletrônicas) no seu desempenho ao longo do processo de fotocatalise heterogênea.

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os impactos da poluição da água e do ar; os principais aspectos relacionados aos processos oxidativos avançados (POAs) e a fotocatalise heterogênea (aplicada na degradação de compostos orgânicos e na fotorredução de CO₂); e as características e importância do dióxido de titânio (TiO₂).

1.1 Poluição da água

A água (H₂O) é uma substância imprescindível para a manutenção da vida como conhecemos, isto é, a vida baseada em carbono. Desta forma, a sua preservação é de extrema importância, não apenas para vida da espécie *Homo sapiens*, mas para vida como um todo.²¹ Ademais, a água assume o papel de recurso natural mais importante, desempenhando a função de solvente universal, participando e dinamizando todos os ciclos ecológicos.²²

A água está distribuída no mundo da seguinte forma: 97,5 % da água se encontra nos oceanos (água salgada) e não pode ser utilizada para irrigação, uso doméstico e dessedentação;^{22; 23} dos 2,5 % de água restante (água doce), 69 % é considerada de difícil acesso pois é encontrada na forma de gelo, 30 % compreende as águas subterrâneas (armazenadas em aquíferos) e 1 % é a água disponível nos rios.²³

1 INTRODUÇÃO

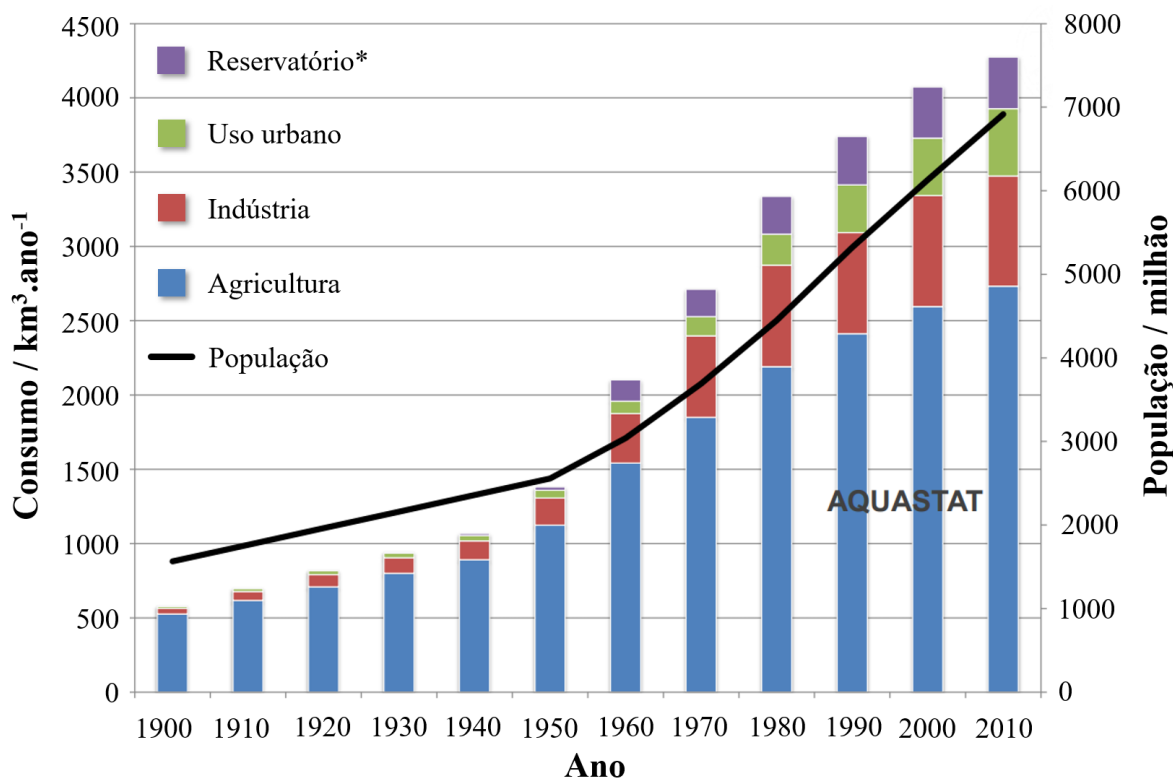
No meio ambiente, a água flui naturalmente de maneira “circular”, também denominado ciclo hidrológico,²² protegendo os recursos hídricos e garantindo a qualidade da água.²⁴ Entretanto, em sistemas que seguem um modelo de crescimento econômico linear geridos por seres humanos, a água sofre sucessivas degradações qualitativas após o uso, tornando-se imprópria tanto para seres humanos quanto em ecossistemas.²⁴

Além da importância para a manutenção da vida, a água está relacionada a diversos aspectos da sociedade humana, tais como: segurança alimentar, saúde humana, assentamentos urbanos e rurais, produção de energia, desenvolvimento industrial e crescimento econômico.²⁵ Nos últimos cem anos, houve um aumento de seis vezes no consumo hídrico mundial e esse consumo continua a crescer constantemente a uma taxa de cerca de 1% ao ano devido ao aumento populacional, ao desenvolvimento econômico e as mudanças nos padrões de consumo.²⁵ A Figura 1 mostra o uso global de água doce distribuído por setores e a população mundial. Desta forma, a manutenção da qualidade da água é de extrema importância para a saúde ambiental e, conseqüentemente, para os seres humanos.

Os principais poluentes presentes em efluentes são fenóis, corantes e hidrocarbonetos provenientes do petróleo.²⁶ Os fenóis são compostos aromáticos com um ou mais grupos hidroxila ligados a um anel aromático sendo prejudiciais e tóxicos para corpos d'água, incluindo rios, lagos e mar. Os compostos fenólicos são liberados como resíduos de atividades domésticas e industriais, tais como: produção de resina fenólica manufaturada; sínteses das indústria de petróleo; síntese de pesticidas e plásticos; operações com coque; processamento de madeira; produção de celulose, têxteis, detergentes e fármacos.^{27; 28} Além do mais, outros compostos fenólicos também podem ser gerados em ambientes aquáticos, através da transformação de lignina, secreção de algas, taninos hidrolisáveis e flavonóides.²⁹ Desta forma, os seres humanos, bem como outras formas de vida, estão expostos a esse risco de toxicidade. Em contato com seres humanos, os fenóis podem afetar os pulmões; causar irritações do trato

1 INTRODUÇÃO

respiratório, olhos e pele; e exposição prolongada a concentrações diluídas de fenóis pode causar queimaduras graves e dermatite.³⁰



* Evaporação da água de lagos artificiais

Figura 1. Uso global de água doce distribuído por setores. Fonte: AQUASTAT, s/d³¹.

Os corantes são poluentes lançados ao meio ambiente principalmente por meio de águas residuais industriais, recebendo muita atenção devido a sua coloração e toxicidade. Uma pequena quantidade de corante (menor que 1 ppm para alguns corantes) é considerada uma quantidade preocupante em águas residuais.³² Existem mais de 10.000 corantes disponíveis comercialmente, sendo utilizados em muitos setores como: na matização de tecidos, papéis, plásticos, borrachas, cosméticos, curtumes, tintas e couro.³³ Além disso, os corantes presentes no meio ambiente podem impactar negativamente na saúde dos seres humanos e animais e o contato com os corantes pode provocar desconforto abdominal, náuseas, vômitos, diarreia e irritação.³²

1 INTRODUÇÃO

Os recursos para geração de energia e matéria-prima obtidos a partir de hidrocarbonetos provenientes do petróleo são essenciais para diversos setores industriais. Nas últimas décadas, a poluição por hidrocarbonetos tem recebido grande atenção devido aos efeitos cataclísmicos provocados por derramamentos de petróleo em ambiente marinho, já que os hidrocarbonetos são compostos recalcitrantes e, por isso, são classificados como poluentes prioritários.³⁴ No entanto, diversos produtos confeccionados a partir de derivados do petróleo ainda não possuem alternativas comercialmente disponíveis, evidenciando uma grande demanda por produtos que podem contaminar, direta ou indiretamente, o meio ambiente com hidrocarbonetos.³⁵ Ademais, os derramamentos de petróleo levam os hidrocarbonetos diretamente para os corpos d'água e, infelizmente, é sabido que os corpos d'água são considerados o maior e último sumidouro de hidrocarbonetos provenientes do petróleo.³⁶

Tendo em vista os principais poluentes em efluentes, diversos métodos convencionais são propostos para tratar a água poluída, tais como: métodos biológicos, precipitação química e filtração por membrana.³⁷

O método biológico é comumente utilizado para o tratamento de água poluída devido a seu caráter econômico, tendo em vista atender os padrões de qualidade exigidos e por ser comprovadamente aceito pela indústria. Vários estudos apontam o cultivo de microalgas para tratar a água poluída.²⁶ No entanto, a utilização de microalgas exige que o efluente de esgoto seja diluído várias vezes antes dos tratamentos biológicos, pois as microalgas são sensíveis a toxicidade concentrada.³⁸ Além do mais, o processo biológico apresenta dificuldade com relação ao seu controle e os operadores precisam lidar com as variabilidades na composição e volumes do efluente.^{39; 40}

O método de precipitação química tem sido utilizado amplamente na remoção de contaminantes de vários tipos de efluentes. De acordo com a composição do efluente, pode-se utilizar diferentes espécies químicas para promover a precipitação, tais como: amônio (NH_4^+),

1 INTRODUÇÃO

fosfato (PO_4^{3-}), entre outros. Porém, a precipitação química apresenta algumas desvantagens, como por exemplo: alto consumo de produtos químicos, como cal, oxidantes ou sulfeto de hidrogênio (H_2S); necessidade de monitores físico-químicos tais como pHmetro; alta geração de lodo;⁴¹ e geralmente, o excesso de produto químico causa um problema de poluição secundária.⁴²

O método de filtração por membrana é um método físico alternativo para o tratamento de efluentes.⁴³ Devido ao seu mecanismo de separação física, a eficiência desse método está relacionada com o tamanho das partículas, a solubilidade, ao poder de difusão e a carga do efluente. Apresenta simples, efetiva e rápida remoção mesmo em altas concentrações de poluentes, tais como: sólidos, microrganismos, matéria inorgânica e fenóis.⁴⁴ Contudo, a maioria das membranas disponíveis comercialmente não são consideradas semipermeáveis, pois as membranas com o menor tamanho de poro e osmose reversa não são capazes de restringir o soluto, especialmente poluentes orgânicos de baixo peso molecular e carga nula.⁴⁵ Ademais, apesar da alta eficiência em escala laboratorial, não é economicamente viável para indústrias de pequeno e médio porte. Outrossim, o baixo rendimento e baixas taxas de fluxo, relacionados a problemas de entupimento e incrustação, podem limitar aplicações em altas concentrações de poluentes.²⁶

Nas últimas décadas, os pesquisadores têm voltado a sua atenção para os processos oxidativos avançados (POAs), os quais se apresentam como uma opção viável e efetiva de atenuação da poluição por compostos orgânicos, principalmente os compostos orgânicos na concentração de traço, também denominados contaminantes emergentes.⁴⁶⁻⁵⁰ Os contaminantes emergentes se referem a uma ampla categoria de produtos antropogênicos, incluindo compostos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, herbicidas, pesticidas, compostos desreguladores endócrinos e entre outros que geralmente não são regulamentados pelas leis ambientais

1 INTRODUÇÃO

atualmente vigentes, sendo encontrados em ambientes aquáticos a níveis muito baixos (traço – concentrações inferiores a $100 \mu\text{g g}^{-1}$)⁵¹ e, ainda assim, impondo riscos aos biotas.^{52; 53}

Entre os tipos de POAs, se enquadra a fotocatalise heterogênea que consiste no uso de semicondutores que desempenham papel de catalisadores no processo de degradação dos poluentes orgânicos por intermédio de interações com a luz incidente no espectro do ultravioleta²⁶ (UV, 8,82 – 390 nm)⁵⁴, visível⁵⁵ (390 – 789 nm)⁵⁴ ou infravermelho próximo¹⁸ (789 – 2500 nm)⁵⁴, também sendo denominados como fotocatalisadores. As vantagens da fotocatalise heterogênea com relação aos outros processos supracitados são a não seletividade na degradação de poluentes orgânicos, a facilidade na execução do processo, o baixo custo e a possibilidade do uso da luz solar.^{26; 56}

A Tabela 1 apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada método utilizado para tratar a poluição da água.

Tabela 1. Métodos propostos para tratar a poluição da água e suas respectivas vantagens e desvantagens.

Método	Vantagens	Desvantagens
Biológico	<ol style="list-style-type: none">1. Custo benefício2. Ambientalmente sustentável;3. Redução excelente do odor e da cor;4. Alto rendimento.	<ol style="list-style-type: none">1. Não tem capacidade suficiente para remover alto nível de concentração de lixo orgânico;2. Difícil controle;3. Não diminui os valores de demanda de oxigênio;4. Baixa biodegradabilidade de alguns tipos de matéria orgânica, como corantes.
Precipitação química	<ol style="list-style-type: none">1. Baixo consumo energético;2. Processo simples;3. Uma ampla variedade de espécies químicas comercialmente disponíveis;4. Remoção eficiente de carbono orgânico e halogênio orgânico	<ol style="list-style-type: none">1. Alto consumo de produtos químicos (tais como: cal, oxidantes, H₂S e etc.);2. O valor do pH precisa ser monitorado;3. Alta geração de lodo;

1 INTRODUÇÃO

	absorvível, especialmente na indústria de celulose e papel.	4. Necessidade de outros produtos químicos não reutilizáveis (coagulantes, floculantes e outros produtos químicos).
Filtração por membrana	<ol style="list-style-type: none">1. Efetivo e rápido;2. Ambientalmente sustentável, não tóxico, não-corrosivo e seguro para plantas e animais;3. Alta remoção dos constituintes.	<ol style="list-style-type: none">1. Custo relativamente alto de manutenção e operação;2. Taxa de alimentação limitada3. O fluxo e a produtividade são diminuídos por causa de incrustação de membrana.
Fotocatálise Heterogênea	<ol style="list-style-type: none">1. Ambientalmente sustentável;2. Processo de baixo custo;3. Fácil reposição do fotocatalisador;4. Alta economia energética (uso da luz solar)⁵⁶	<ol style="list-style-type: none">1. Dificuldade de recuperar e regenerar materiais utilizados;2. A eficácia da degradação é reduzida devido ao excesso de poluente;3. Potenciais perdas materiais do fotocatalisador em operação à longo prazo.

Fonte: Chen e colaboradores (2020).²⁶

Os conceitos a respeito dos POAs, semicondutores e fotocatalise heterogênea serão abordados com maior aprofundamento nas seções seguintes.

1.2 Poluição do ar

O ar atmosférico terrestre é composto pelos seguintes gases: nitrogênio (78,08 %), oxigênio (20,95 %), argônio (0,93 %), dióxido de carbono (0,037 %), ozônio (0,000006 %) e entre outros.⁵⁷ O desequilíbrio nas proporções dos gases que compõem o ar atmosférico pode acarretar em impactos ambientais severos.⁵⁷

Atualmente, as mudanças climáticas estão associadas a emissão de gases de efeito estufa (GEEs), como o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorcarbonetos (HFC), perfluorcarbonos (PFC – compostos completamente fluorados,

1 INTRODUÇÃO

em especial perfluormetano (CF_4) e perfluoretano (C_2F_6)⁵⁸ e hexafluoreto de enxofre (SF_6),⁵⁹ devido as suas capacidades de absorver radiação eletromagnética na faixa espectral correspondente ao infravermelho, provocando o efeito estufa.⁵⁷ Além do mais, o efeito estufa é um processo natural de planetas que possuem uma atmosfera substancial (consideravelmente espessa e com GEEs presentes na sua composição) como a Terra,⁶⁰ sendo importante para a manutenção de diversas formas de vida, especialmente devido a sua contribuição para uma temperatura superficial da Terra adequada.^{61: 62} Naturalmente, o efeito estufa na Terra é resultado da contribuição dos seguintes gases presentes na atmosfera: vapor de água (30 a 70 % de contribuição), CO_2 (9 a 26 %), CH_4 (4 a 9 %) e O_3 (3 a 7 %).⁵⁹

Desde a Revolução industrial (meados do século XVIII⁶³) e o início da exploração de combustíveis fósseis, a emissão de GEEs antropogênicos aumentaram significativamente, sendo o CO_2 o mais preocupante com relação a quantidade emitida⁶⁴. De acordo com o quinto relatório de avaliação do Painel Intergovernamental sobre mudanças Climáticas, “a influência humana no sistema climático é clara, e as recentes emissões dos gases de efeitos estufas antropogênicos são as mais altas em toda a história.”⁶⁵, como está ilustrado na Figura 2, que mostra o aumento da emissão de CO_2 per capita ao longo dos anos desde a Primeira Revolução Industrial ocorrida em meados do séc. XVIII.

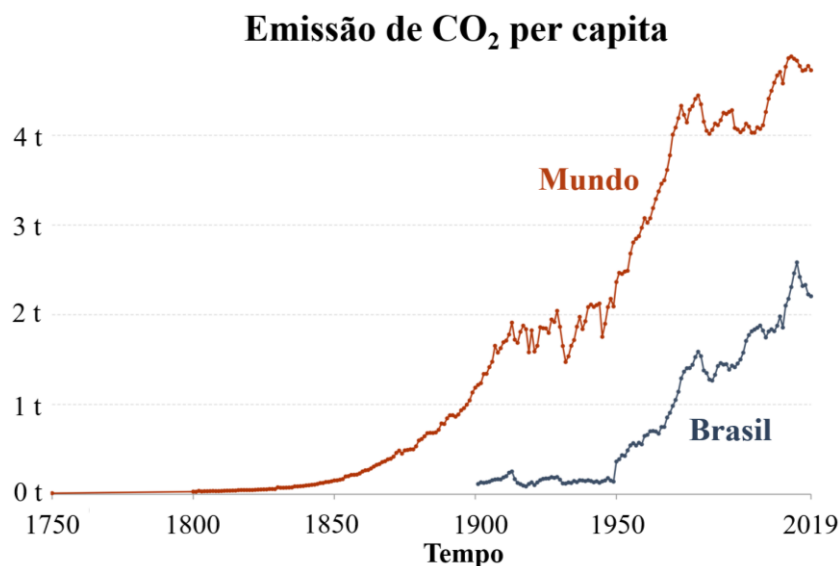


Figura 2. Emissão de CO₂ per capita por ano ao longo do tempo. Os dados do “Mundo” é uma média mundial das emissões de CO₂ per capita por ano. Fonte: figura gerada a partir dos dados de Our World in Data (s/d)⁶⁶

O CO₂ é um dos principais componentes do planeta Terra, estando presente no núcleo, na crosta e na atmosfera. Esta substância pode estar dissolvida em água, ligada quimicamente com outras substâncias, solidificada em pedras de carbono ou livremente na atmosfera.⁶⁷ Além do mais, participa de processos bioquímicos fundamentais para a vida, tais como: a respiração e a fotossíntese.⁶⁸

O ciclo do carbono no meio ambiente permaneceu em equilíbrio por milhões de anos até o início da era da Revolução Industrial.⁶⁷ No entanto, a elevada taxa de crescimento populacional, a qual acarreta no aumento exponencial da demanda energética mundial, tem impactado significativamente na taxa de emissão de CO₂ na atmosfera (Figura 2) e, conseqüentemente, desequilibrado o ciclo do carbono, gerando problemas ambientais, devido ao uso de combustíveis fósseis como fonte energética, os quais por sua vez, são não-renováveis.^{69; 70}

1 INTRODUÇÃO

Com o intuito de minimizar os problemas relacionados ao acúmulo de CO₂ na atmosfera, organizações governamentais têm imposto leis direcionadas ao controle de emissão de gases na atmosfera, por exemplo, o Protocolo de Quioto, protocolo ambiental firmado na 3ª Conferência das Partes, realizada em Quioto – Japão em 1997 no qual “os países desenvolvidos aceitaram compromissos diferenciados de redução ou limitação de emissões entre 2008 e 2012”;⁵⁸ e o Acordo de Paris, protocolo ambiental firmado na 21ª Conferência das Partes, realizada em Paris – França em 2015 com o objetivo de implementar estratégias direcionadas a manter o aumento médio da temperatura global bem abaixo de 2°C e prosseguir nos esforços para limitar o aquecimento global em 1,5°C.^{71; 72}

Entre os anos de 1990 a 2018, houve um aumento mundial de aproximadamente 17 % na emissão de CO₂ per capita anual, enquanto que no Brasil esse aumento foi de aproximadamente 55 %⁷³. A Figura 3 apresenta a evolução da emissão de CO₂ por setor no Brasil comparada com o restante do mundo no período de 1990 a 2018.

1 INTRODUÇÃO

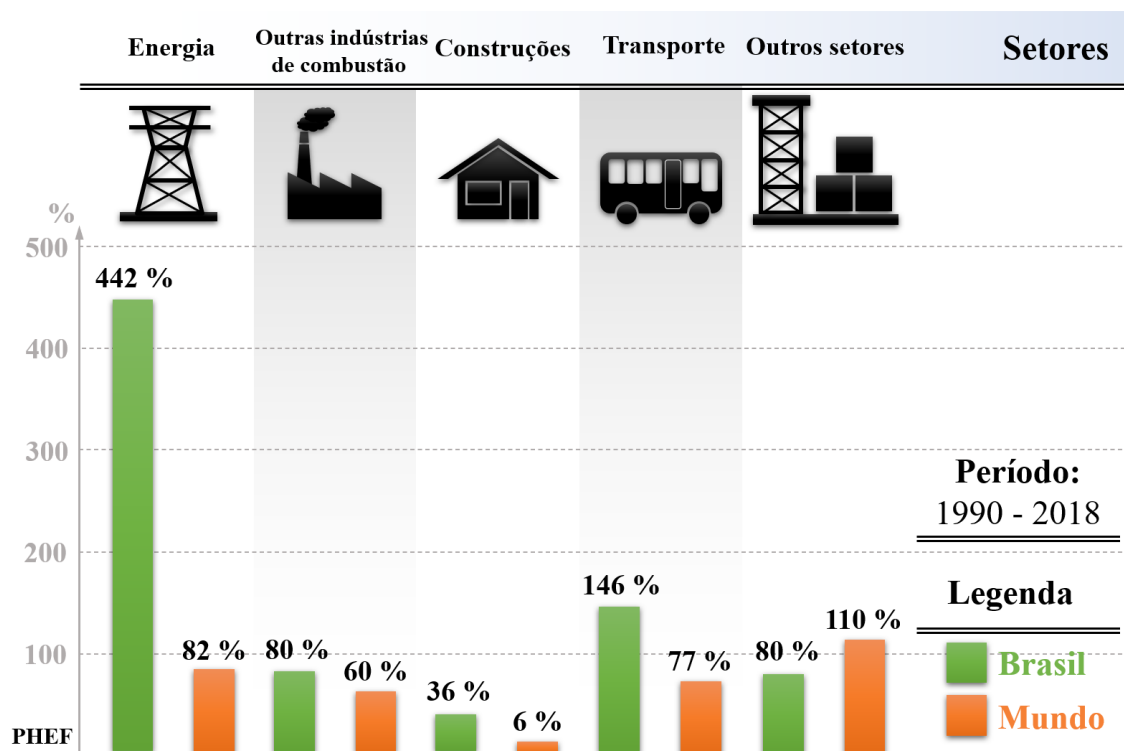


Figura 3. Dados relativos (percentual) do aumento da emissão de CO₂ por diferentes setores do Brasil e do Mundo. O setor de “energia” compreende as usinas de geração de energia e calor; o setor de “outras indústrias de combustão” compreende a combustão para indústrias de manufatura e produção de combustível; o setor de “construções” compreende a combustão não industrial de pequena escala; o setor de “transporte” compreende os veículos a combustão (dos modais rodoviário, ferroviário, hidroviário e aéreo); os “outros setores” compreendem a emissão por outros processos industriais e setor agrário. Fonte: elaborado pelo autor baseado nos dados apresentados de Crippa e colaboradores (2019).⁷³

A redução fotocatalítica de CO₂ consiste no uso de um fotocatalisador para a conversão de CO₂ e água em combustíveis solares, como CH₄, CO, metanol (CH₃OH), ácido fórmico (HCOOH) e formaldeídos sob irradiação de onda eletromagnética, como a luz solar. Entre os processos apresentados, se configura como o melhor processo devido aos reagentes econômicos (água), a disponibilidade abundante de energia solar, a não geração de produtos tóxicos ou resíduos e a emissão nula de carbono.⁷⁴ Assim, a geração de CO₂ através deste processo,

1 INTRODUÇÃO

também denominado como fotossíntese artificial, é considerado o processo mais econômico e ambientalmente sustentável.⁹

Além do mais, vale ressaltar que um dos principais combustíveis líquidos no Brasil é o etanol, proveniente da cana-de-açúcar,⁷⁵ que, apesar de renovável e com “pegada de carbono”ⁱ inferior aos combustíveis fósseis, como gasolina, diesel e querosene, a cada 789 kg de etanol produzido gera-se como produto em torno de 461 a 572 kg de CO₂ de alta pureza durante o processo de fermentação.⁷⁸ Desta forma, esse setor pode se beneficiar com a aplicação da conversão fotocatalítica do CO₂, agregando maior valor aos subprodutos das reações, através da produção de combustíveis solares e reduzindo o impacto ambiental desse biocombustível.⁷²

Ainda, uma vantagem da conversão de CO₂ em combustíveis solares em relação a outras matrizes energéticas renováveis, como a energia solar e eólica, é o fato destas estarem relacionadas a intermitência e/ou sazonalidade do período diário ou anual.⁷⁹ Portanto, a conversão de CO₂ em combustíveis solares, como o CH₄, CH₃OH e outras moléculas orgânicas possibilita uma outra maneira de estocagem de energia, podendo ampliar a matriz energética de maneira estratégica.^{80; 81}

Nas seções seguintes, serão abordados os mecanismos reacionais do processo de fotorredução de CO₂ por meio da fotocatalise heterogênea.

1.3 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos caracterizados pela geração *in situ* de fortes oxidantes para a oxidação de compostos orgânicos, como processos baseados na geração de radicais hidroxila (OH[•]), que constitui a maioria dos POAs disponíveis, e processos

ⁱ Pegada de carbono ou, do inglês, *Carbon Footprint* (CFP) é um indicador de desempenho que mede o impacto ambiental do montante total de CO₂ gerado direta e indiretamente por uma atividade antropogênica ou que é acumulado ao longo da vida útil de um produto.^{76; 77}

baseados no uso de outras espécies oxidantes, como os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet -}$) e cloro (Cl^{\bullet}).^{82;}

83

Em um período de 19 anos, entre 2000 e 2018, houve um aumento de 4 vezes na publicação de trabalhos relacionados aos POAs, evidenciando o crescimento no interesse da pesquisa desses processos na remoção de contaminantes emergentes, provenientes de águas residuais urbanas e poluentes recalcitrantes industriais.⁸⁴ Além disso, a aplicação dos POAs se apresenta como um processo viável e eficiente devido a oxidação de uma ampla variedade de contaminantes emergentes.^{46 – 50}

As tecnologias envolvendo POAs possuem uma grande variedade de métodos de ativação bem como a geração do agente oxidante. De maneira geral, os métodos de POAs podem ser categorizados como processos baseados em ozônio (O_3), baseados em radiação eletromagnética, ultravioleta²⁶ (UV, 8,82 – 390 nm)⁵⁴, visível⁵⁵ (390 – 789 nm)⁵⁴ ou infravermelho próximo¹⁸ (789 – 2500 nm)⁵⁴, eletroquímicos, catalíticos e físicos. Contudo, todos os POAs abrangem dois passos: a formação *in situ* de uma espécie oxidante e a reação do oxidante com contaminante alvo.⁸⁵ O potencial de oxidação das espécies oxidantes relacionadas aos POAs são geralmente classificados da seguinte forma: $\text{SO}_4^{\bullet -}$ (3,1 eV) > OH^{\bullet} (2,7 eV) > Cl^{\bullet} (2,4 eV) > O_3 (2,07 eV) > H_2O_2 (1,78 eV).^{86 – 88}

Na categoria de POAs catalítico, se enquadram os processos do tipo Fenton e fotocatalítico (fotocatálise homogênea de foto-Fenton e fotocatalise heterogênea).⁸⁵ O processo do tipo Fenton consiste na combinação de íons de ferro (Fe(II)) com o H_2O_2 em meio ácido resultando na formação de OH^{\bullet} , na qual o ferro atua como catalisador.⁸⁹ O uso de catalisadores fotoativos, ou também denominados fotocatalisadores, sendo ativados pela interação com a radiação eletromagnética (fótons), em processos oxidativos no tratamento de água tem sido investigado intensamente ao longo das últimas décadas.^{90 – 92} As pesquisas têm se concentrado principalmente em dois tipos de reações baseadas na solubilidade do catalisador no meio: o

1 INTRODUÇÃO

processo de fotocatalise homogênea de foto-Fenton, que consiste na interação do $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ com a radiação eletromagnética e posterior geração do íon Fe^{2+} e OH^{\cdot} ;⁹³ e a fotocatalise heterogêneaⁱⁱ utilizando semicondutores (fotocatalisador), a qual consiste, de maneira simplificada, na interação de radiação eletromagnética com um semicondutor gerando OH^{\cdot} a partir de reações com espécies presentes na água⁸⁵, que será explicada no próximo tópico em maiores detalhes.

Em comparação com outros POAs, a fotocatalise heterogênea apresenta vantagens significativas, como o seu uso na degradação e/ou mineralização completa de compostos orgânicos que não podem ser facilmente removidos e seus produtos químicos em CO_2 e H_2O , como citado na tabela anterior. Além do mais, pode ser realizada em condições de temperatura e pressão ambiente; não necessita de suplemento especial de oxigênio e apresenta baixos custos comparado a outros POAs.⁹⁴

1.4 Fotocatálise Heterogênea

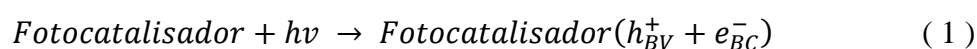
1.4.1 Princípios da fotocatalise heterogênea

Os semicondutores são materiais caracterizados pela existência de bandas de energia, relacionadas a distribuição eletrônica, separadas por um “gap” energético. Em um semicondutor em seu estado fundamental, a banda ocupada por elétrons de mais alta energia é denominada de banda de valência (BV) e a banda vazia de menor energia é denominada de banda de condução (BC). A região entre as duas bandas se trata de uma “região proibida” ou “gap” entre bandas na qual os elétrons não podem ser encontrados, isto é, não há estados permitidos para os elétrons nesse intervalo energético. A diferença de energia entre a BV e a BC é denominada energia de *band-gap* (E_{bg}), a qual é a energia mínima para que ocorra uma transição eletrônica

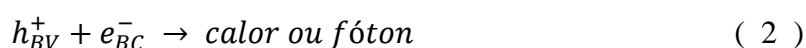
ⁱⁱ Os termos homogêneos e heterogêneos se referem a diferença de fase entre os constituintes do processo (fotocatalisador e contaminante).

1 INTRODUÇÃO

entre as bandas. Os elétrons presentes na banda de valência podem ser excitados para a banda de condução através do fornecimento de energia, podendo ser de natureza térmica ou luminosa. A energia luminosa associada a uma radiação eletromagnética, também denominada como fóton, interage com o semicondutor e, caso possua energia igual ou superior a E_{bg} , possibilita a excitação de elétrons para a BC, conseqüentemente, deixando um estado vazio na BV, o qual pode ser interpretado como um buraco (h^+).⁹⁵ Desta forma, cria-se um par de elétron-buraco (e^- / h^+) (Equação 1).^{94; 95}



em que h é a constante de Planck, ν é a frequência relacionada ao fóton incidente e o produto de h e ν fornece a energia do fóton de acordo com a relação de Einstein;⁹⁶ h_{BV}^+ é o buraco gerado na banda de valência e e_{BC}^- é o elétron excitado para a banda de condução após a interação com o fóton incidente.²⁰ Após a excitação, pode ocorrer a recombinação das cargas fotogeradas no *bulk* ou na superfície do semicondutor (Equação 2),²⁰ fenômeno que pode ocorrer na ordem de 10 a 100 nanossegundos, gerando energia térmica (calor) ou energia luminosa (emissão de um fóton), sendo um efeito deletério para a sua aplicação como fotocatalisador.^{20; 94} A recombinação das cargas fotogeradas provoca a baixa eficiência quântica da fotocatalise heterogênea.²⁰



A recombinação das cargas fotogeradas ocorre principalmente no *bulk* dos fotocatalisadores. Se o tempo de vida das cargas fotogeradas, isto é, o tempo até a recombinação, for suficientemente longa, as cargas podem migrar para a superfície do semicondutor e participar de reações de oxirredução com espécies químicas presentes no meio

1 INTRODUÇÃO

(redutores e oxidantes). O h_{BV}^+ possui um forte poder de oxidação com potencial de redução entre + 1,0 e + 3,5 V (versus eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) em temperatura ambiente) dependendo do semicondutor e do pH do meio.²⁰ Uma ilustração dos diferentes processos que podem ocorrer na fotocatalise heterogênea está apresentado na Figura 4.

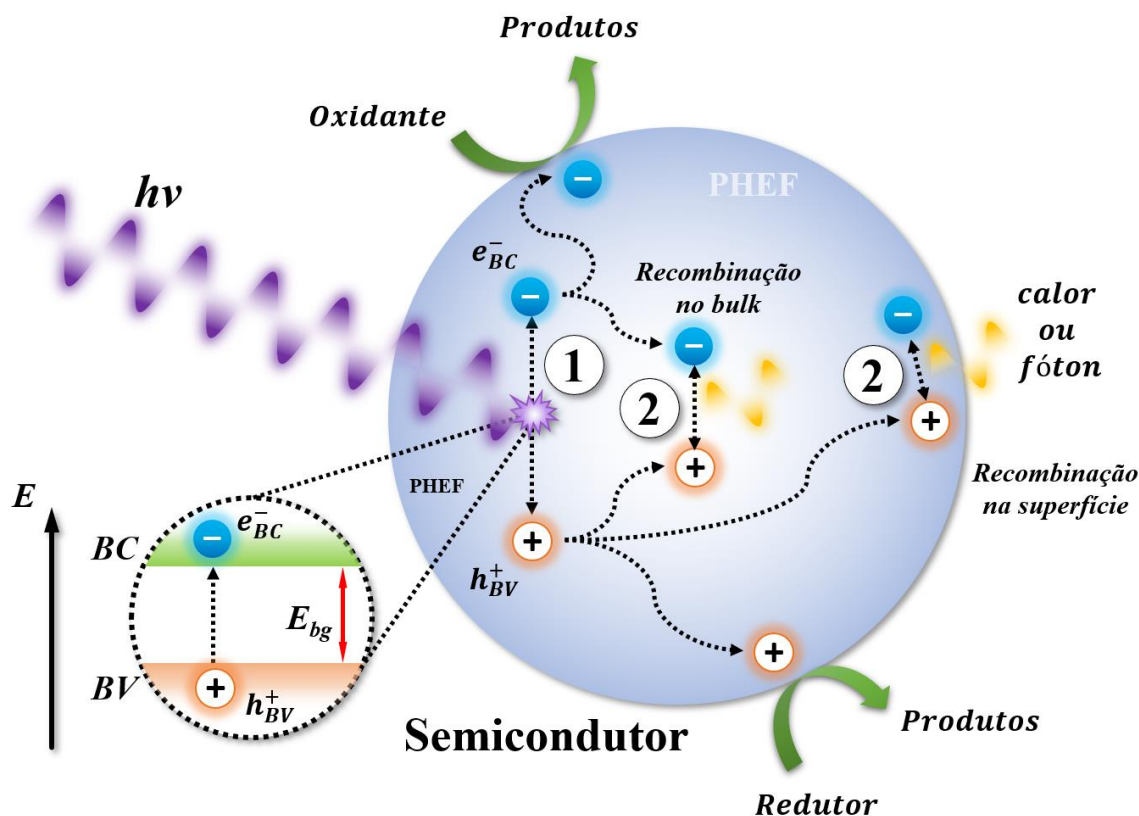


Figura 4. Princípio da fotocatalise heterogênea. Os números elencados na figura se referem as equações das reações citadas ao longo do texto. Fonte: elaborado pelo próprio autor consultando as informações de Hoffman e colaboradores (1995)⁹⁴ e Chen e colaboradores (2010).³⁷

Na nanoescala (1 – 100 nm), os materiais demonstram diferenças significativas em suas propriedades físico-químicas quando comparadas com o *bulk*. Além do mais, materiais nanométricos conseguem diminuir a quantidade de substâncias tóxicas a um nível sub-ppb (menor que uma parte por bilhão) possibilitando atingir um padrão de qualidade para a água e reduzindo assim os problemas de saúde.¹⁹

Embora a fotocatalise heterogênea apresente grande potencial, ainda há uma gama de desafios que precisa ser superada tendo em vista a viabilização deste processo em larga escala tais como: baixa estabilidade, baixo desempenho catalítico, falta de compreensão dos mecanismos reacionais e do efeito da natureza de diferentes eletrólitos no processo^{1; 8; 9; 14; 16; 97; 98}.

De maneira geral, algumas características são essenciais para os semicondutores melhorarem a sua performance no processo de fotocatalise heterogênea, tais como: tempo de vida dos portadores de carga; o grau de cristalinidade / defeito do material; energia de *band-gap*; posição relativa das bandas; área superficial específica, natureza e quantidade de sítios ativos na superfície do semicondutor; e exposição de planos cristalinos de maior energia (mais reativo).^{1; 4; 8; 9; 16; 97; 99} Desta forma, o uso dessa classe de materiais está diretamente relacionada ao seu processo de obtenção, os quais têm sido reportados em grande variedade de metodologias.^{1; 4; 8; 9; 16; 97; 99 – 103}

A seguir serão explicados os mecanismos relacionados as duas aplicações da fotocatalise heterogênea: degradação de poluentes orgânicos e fotorredução de CO₂.

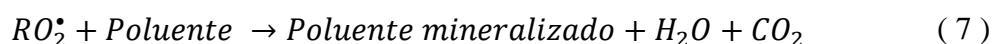
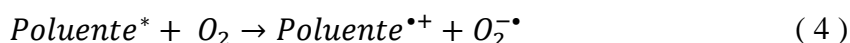
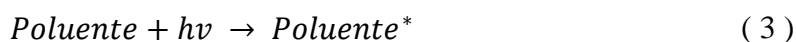
1.4.2 Degradação de poluentes orgânicos

Desde o trabalho de Fujishima e Honda¹⁰⁴ reportado em 1972, no qual foi apresentada a propriedade fotocatalítica do TiO₂ na hidrólise da água, várias pesquisas tem se concentrado na compreensão dos mecanismos fundamentais e parâmetros relacionados a fotocatalise heterogênea no tratamento da água e esgoto e na busca por semicondutores com propriedades fotocatalíticas mais eficientes na degradação de poluentes orgânicos que apresentam maior dificuldade de remoção por outros meios.^{19; 105}

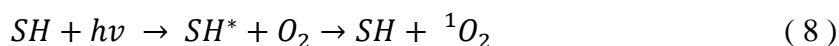
A interação direta da radiação eletromagnética com o poluente orgânico pode promover a sua degradação por intermédio da excitação eletrônica (Equação 3), sendo esse processo

1 INTRODUÇÃO

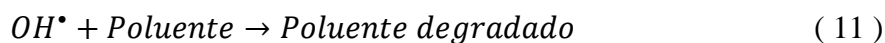
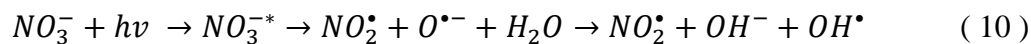
denominado como fotólise direta. Nesse processo, ocorre transferência eletrônica do poluente no estado excitado (Poluente^*) para uma molécula receptora, geralmente o oxigênio molecular (O_2) em solução (Equação 4). Desta forma, formam-se radicais catiônicos e aniônicos, os quais podem sofrer subsequente recombinações, inibindo reações posteriores; ou pode ocorrer a hidrólise do radical catiônico, o qual é responsável por reações subsequentes. Outra possibilidade, é a quebra de ligações químicas do composto orgânico devido a interação com a radiação eletromagnética incidente, formando radicais (R^*) (Equação 5) que reagem com o oxigênio dissolvido, produzindo radicais orgânicos peroxil (RO_2^*) (Equação 6). Os radicais RO_2^* são responsáveis por propagar reações sucessivas, podendo resultar na completa mineralização do poluente orgânico (Equação 7).¹⁰⁶



A fotólise indireta consiste na absorção da radiação eletromagnética por espécies presentes no meio aquoso, tais como: substâncias húmicas (SH) e íons nitratos, resultando na formação de espécies excitadas, como SH^* e $\text{NO}_3^{\bullet-}$ (Equação 8 e 10), as quais podem possibilitar a formação de espécies reativas como oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e radicais hidroxilas (OH^*), substâncias responsáveis pela degradação do poluente (Equação 9 e 11).¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Alguns estudos demonstram que em condições específicas, a fotólise direta é mais eficiente que os processos indiretos.^{110; 111}



1 INTRODUÇÃO

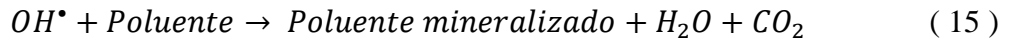
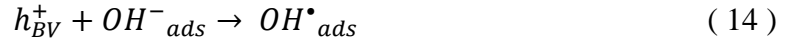
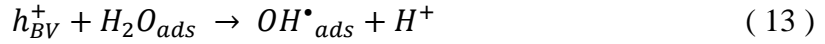
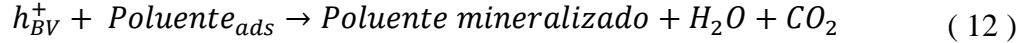


Geralmente, a fotólise direta não é capaz de fotodegradar completamente o poluente orgânico, provocando apenas algumas modificações na sua estrutura. Contudo, a utilização desse método pode ser eficiente quando a degradação por meio do radical hidroxila (OH^{\bullet}) não é eficiente.¹⁰⁶ Na degradação de pesticidas, por exemplo, há a necessidade de vários processos fotoquímicos dependentes de uma fonte de luz artificial ou natural, no entanto, a maioria destes processos exigem longos períodos de tratamento com incidência de fótons de alta energia, dificilmente resultando na degradação completa do poluente. A maioria dos resíduos não pode ser tratada com fótons de baixa energia, como os provenientes da luz solar, sendo necessário fótons de maior energia, em torno da região do UVC ($\lambda = 100 - 290 \text{ nm}$)¹¹² no espectro eletromagnético.¹¹³ Desta forma, deve-se associar outros métodos de fotodegradação à fotólise direta a fim de melhorar a eficiência do processo de degradação de poluentes,¹¹⁴ tais como os POAs que se apresentam como métodos mais eficientes na degradação do poluente orgânico,^{115;}¹¹⁶ nos quais se enquadra a fotocatalise heterogênea que utiliza um semiconductor como fotocatalisador.⁸⁵

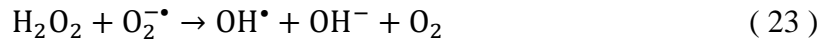
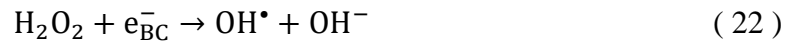
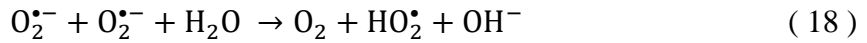
Conforme os princípios da fotocatalise heterogênea abordados na seção anterior, a interação com a radiação eletromagnética incidente, sendo luz UV, visível ou infravermelho próximo, pode gerar o par e^- / h^+ . Os buracos, na banda de valência h_{BV}^+ , podem reagir diretamente com os poluentes adsorvidos diretamente em sua superfície através de reações de oxidação (Equação 12). De outra forma, os buracos podem provocar a oxidação de grupos hidroxilas (OH_{ads}^-) ou água (H_2O_{ads}) adsorvidos na superfície do semiconductor formando radicais hidroxila adsorvidos (OH^{\bullet}_{ads}) (Equação 13 e 14), os quais possuem grande poder de oxidação, degradando os poluentes em compostos intermediários (poluente mineralizado),

1 INTRODUÇÃO

reação esta que continua até a sua completa degradação, gerando água e gás carbônico (Equação 15).^{19; 20}



Na BC, o elétron (e_{BC}^-) pode reagir com o oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor gerando o superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Equação 16). As sucessivas reações que podem ocorrer são descritas nas demais equações (Equações 17 a 18), as quais culminam na formação do OH^* , que, por sua vez, degrada o poluente orgânico (Equação 15).^{19; 20}



A Figura 5 ilustra as possíveis reações da fotocatalise heterogêneas aplicada na degradação de poluentes orgânicos.

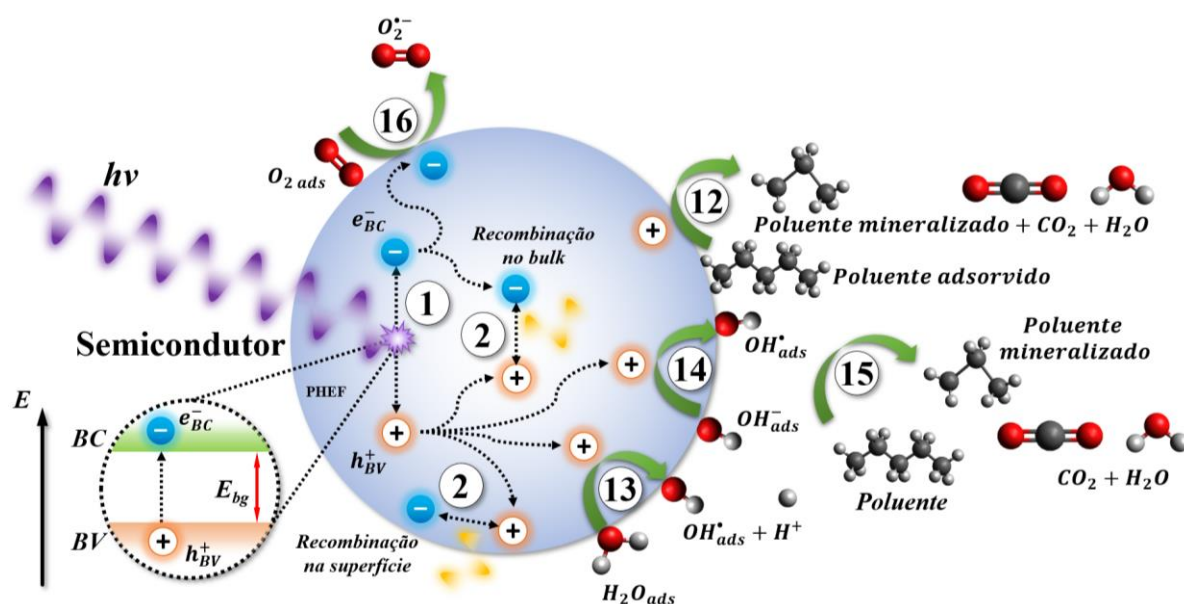


Figura 5. Ilustração das possíveis reações da fotocatalise heterogenea aplicada na degradacao de poluentes orgânicos. Os números elencados na figura se referem as equações das reações citadas ao longo do texto. Fonte: elaborado pelo próprio autor consultando as informações de Hoffman e colaboradores (1995)⁹⁴, Chen e colaboradores (2010)³⁷ e Zhang e colaboradores (2018)¹⁰⁵.

A degradacao de poluentes orgânicos através da fotocatalise heterogenea é influenciada principalmente pelos seguintes parâmetros: pH do meio reacional; característica estrutural e eletrônica do fotocatalisador; morfologia do fotocatalisador, em especial em relação a sua quantidade de sítios e faces ativas e a sua capacidade de adsorcao-dessorcao; concentração de contaminantes e fotocatalisador; tempo de reação; comprimento de onda e intensidade da radiação eletromagnética incidente; e temperatura.¹⁹

De modo geral, um fotocatalisador ideal deve possuir algumas propriedades básicas, tais como: boa eficiência na absorcao de luz; posição das bandas de energia; estabilidade química; resistência à fotocorrosão; ser não-tóxico; ser de baixo custo; e fácil disponibilidade.¹¹⁷ Desta forma, um grande número de semicondutores têm sido estudados como fotocatalisadores para a degradacao de diferentes poluentes orgânicos, tais como TiO_2 ^{19; 20; 26}, óxido de zinco (ZnO)¹¹⁸;

¹¹⁹, óxido de tungstênio (VI) ou trióxido de tungstênio (WO₃)^{120; 121}, Óxido de ferro (III) ou óxido férrico (Fe₂O₃)¹²², Seleneto de cádmio (CdSe)¹²³ e Titanato de estrôncio (SrTiO₃).¹²⁴

1.4.3 Fotorredução de CO₂

O dióxido de carbono (CO₂) é uma molécula estável ($\Delta G^\circ = -400 \text{ kJ mol}^{-1}$) com estrutura linear possuindo duas ligações duplas com átomos de oxigênio, sendo a sua conversão em compostos químicos de valor agregado (combustíveis solares) impossível sem a utilização de catalisadores ou energias de ativação.¹²⁵ Além das limitações termodinâmicas e cinéticas, o alto valor da energia de *band-gap* entre o HOMO (*highest occupied molecular orbital*, do inglês, orbital molecular ocupado de maior energia) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*, do inglês, orbital molecular não ocupado de menor energia), de 13,7 eV, bem como a sua afinidade eletrônica, de $(-0,6 \pm 0,2) \text{ eV}$, fazem do CO₂ uma molécula inativa.^{126; 127}

No entanto, a fotocatalise heterogênea têm se apresentado como um método eficaz para ativação e conversão do CO₂ em combustíveis solares, fenômeno denominado como fotorredução do CO₂.⁷⁴ O processo de adsorção do CO₂ sobre a superfície do semicondutor é a melhor maneira de promover a diminuição da sua barreira energética, devido a transformação da sua estrutura linear para uma estrutura dobrada.^{128; 129} O processo de adsorção do CO₂ na superfície do semicondutor pode ocorrer de três maneiras diferentes: pelos átomos de oxigênio, pelo átomo de carbono ou pelo átomo de oxigênio e carbono (interação mista), como ilustrado na Figura 6.

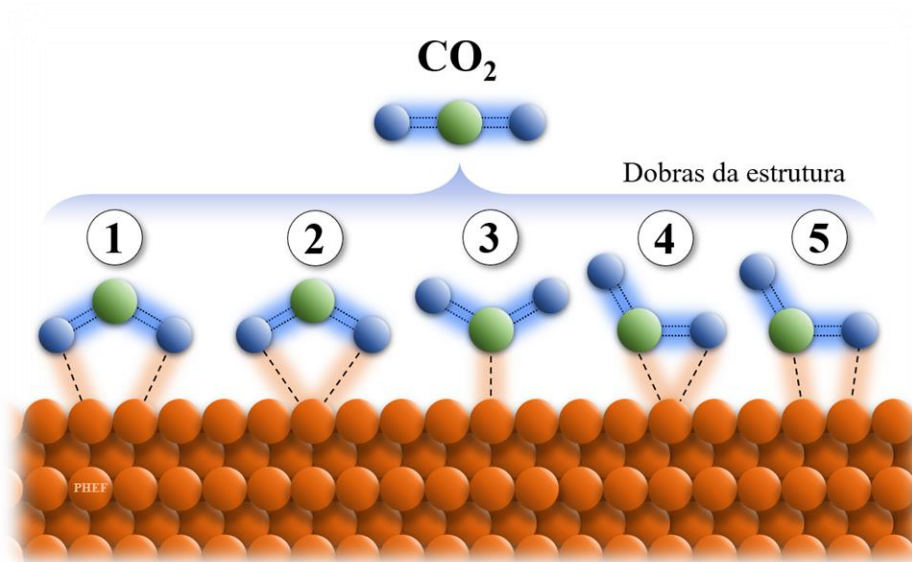


Figura 6. Tipos de interação do CO₂ com a superfície do semicondutor no processo de adsorção. Fonte: elaborado pelo autor consultando as informações de GATTRELL e colaboradores. (2006)¹³⁰.

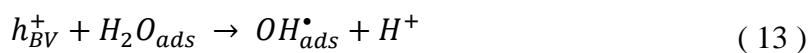
Quando a adsorção ocorre por meio dos átomos de oxigênio (Figura 6, ligação 1 e 2), os quais doam seus pares de elétrons livres para os centros ácidos de Lewis na superfície do fotocatalisador, há a formação do radical CO₂^{•-}, espécie parcialmente carregada e essencial nas reações intermediárias da conversão do CO₂ em combustíveis. Quando a adsorção ocorre por meio do átomo de carbono (Figura 6, ligação 3), o CO₂ desempenha o papel de ácido de Lewis, adquirindo elétrons dos sítios de base de Lewis na superfície do fotocatalisador, formando uma estrutura semelhante a um carbonato. Quando ocorre uma interação mista do CO₂ com a superfície do fotocatalisador, isto é, por meio da interação dos átomos de carbono e oxigênio (Figura 6, ligações 4 e 5), o CO₂ atua como doador e receptor de elétrons simultaneamente.¹³⁰ A energia do nível LUMO diminui à medida que a estrutura do CO₂ dobra. A transferência de um elétron do fotocatalisador para o CO₂ adsorvido promove as sequências de reações químicas, a qual provoca a quebra de ligação C=O e cria novas ligações do C–H. A distribuição dos diferentes produtos finais depende da quantidade e energia das cargas (elétron excitado);

1 INTRODUÇÃO

das condições operacionais; do tipo de redutor utilizado e da posição das bandas de condução dos semicondutores utilizados como fotocatalisadores.^{128; 129}

Os principais agentes redutores utilizados são H₂O, H₂, CH₄ e CH₃OH.¹³¹ De acordo com a literatura, a redução fotocatalítica de CO₂ também depende dos tipos de redutores e dos diferentes mecanismos reacionais que podem ocorrer. De maneira geral, pode-se dizer que os redutores livres de carbono, tais como a H₂O e H₂, formam produtos do tipo C₁, tais como CO, CH₄, HCOOH, CH₃OH, HCHO. Por outro lado, os redutores que possuem carbono em sua composição, tais como o CH₄ e CH₃OH, podem formar produtos do tipo C₂ e C₃, onde CH₂CH₂, C₂H₅OH, CH₃COOH (atribuídos aos compostos do tipo C₂); e C₃H₇OH (composto do tipo C₃).¹³²

Considerando a água no meio como o agente redutor, a qual se apresenta como a maior fonte de hidrogênio para as reações, sendo um reagente barato e abundantemente disponível, os primeiros passos para a redução do CO₂ consistem na reação da água adsorvida na superfície do fotocatalisador com o buraco na banda de valência do fotocatalisador (h_{BV}^+) gerando grupos hidroxilas e íons hidrogênio (Equação 13), os quais reagem com o elétron na banda de valência gerando radicais hidrogênio (Equação 24). Os radicais hidrogênios podem participar em reações para a geração de compostos orgânicos de maior complexidade ou reagirem entre si, formando o hidrogênio molecular (Equação 25).^{133; 134} O CO₂ reage com o elétron na banda de condução formando o ânion radical carbonato (Equação 26), o qual participar de reações posteriores com o radical hidrogênio possibilitando a formação de compostos orgânicos de maior complexidade.¹³² Independente dos tipos de redutores, alguns dos produtos finais da oxidação dos redutores serão H[•] e H₂.⁹





O mecanismo reacional da redução do CO_2 ocorre em várias etapas, envolvendo a participação de vários elétrons e prótons (H^+). Desta forma, a cinética do mecanismo apresenta alta complexidade e relativa lentidão. Uma série de produtos podem ser gerados como os compostos do tipo C_1 , C_2 e C_3 , sendo que esta diversidade de produtos dificultam a seletividade.¹³⁵ A Figura 7 apresenta uma ilustração das principais etapas que podem ocorrer na fotorredução do CO_2 para a formação dos compostos químicos considerados de alto valor agregado (combustíveis solares).

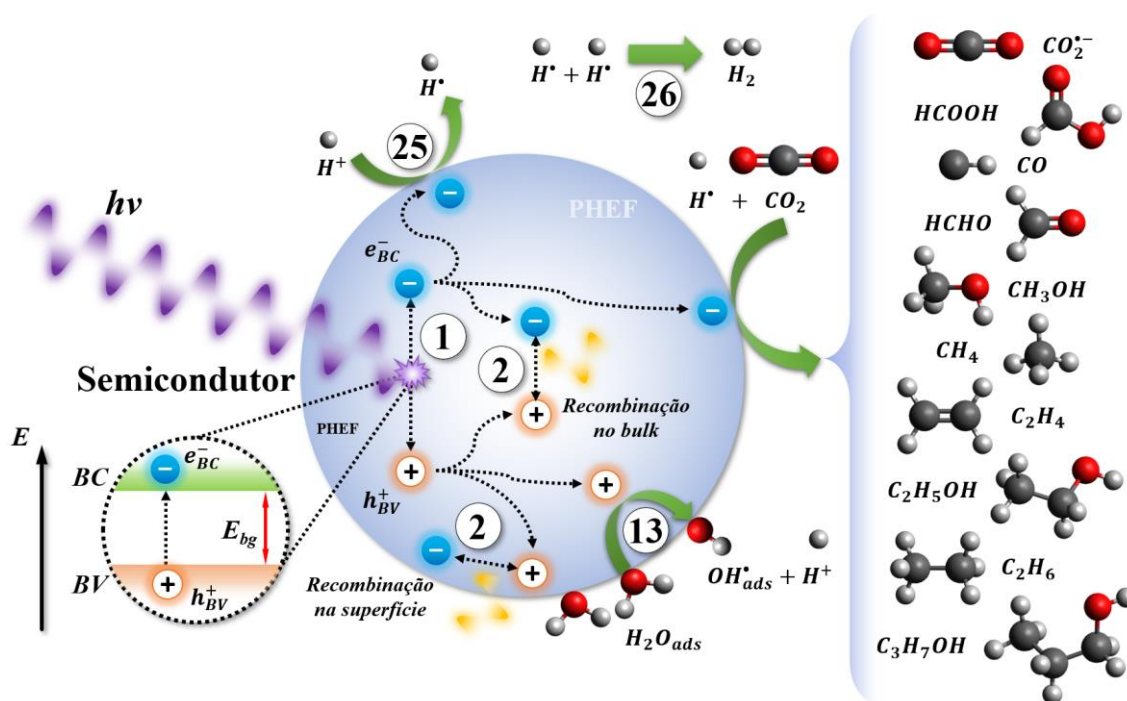


Figura 7. Ilustração das principais reações da fotorredução de CO_2 . Os números elencados na figura se referem as equações das reações citadas ao longo do texto. Fonte: elaborado pelo autor consultando as informações de Hoffman e colaboradores (1995)⁹⁴, de Chen e colaboradores (2010)³⁷ e de Silva e colaboradores (2021)⁷².

Além disso, a Tabela 2 apresenta as equações gerais para a geração dos diferentes produtos da fotorredução do CO_2 em combustíveis solares.

1 INTRODUÇÃO

Tabela 2. Reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO₂ e redução de prótons com seus correspondentes potenciais de redução vs EPH em pH 7,0.

Produtos	Equação	vs EPH
Ânion radical carbonato	$CO_2 + e_{BC}^- \rightarrow CO_2^{\bullet-}$	- 1,85
Ácido fórmico	$CO_2 + 2 H^+ + 2 e_{BC}^- \rightarrow HCOOH$	- 0,61
Monóxido de carbono	$CO_2 + 2 H^+ + 2 e_{BC}^- \rightarrow CO + H_2O$	- 0,53
Formaldeído	$CO_2 + 4 H^+ + 4 e_{BC}^- \rightarrow HCHO + H_2O$	- 0,48
Metanol	$CO_2 + 6 H^+ + 6 e_{BC}^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	- 0,38
Metano	$CO_2 + 8 H^+ + 8 e_{BC}^- \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	- 0,24
Etileno	$2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e_{BC}^- \rightarrow C_2H_4 + 4 H_2O$	- 0,34
Etanol	$2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e_{BC}^- \rightarrow C_2H_5OH + 4 H_2O$	- 0,33
Etano	$2 CO_2 + 14 H^+ + 14 e_{BC}^- \rightarrow C_2H_6 + 4 H_2O$	- 0,27
Propanol	$3 CO_2 + 18 H^+ + 18 e_{BC}^- \rightarrow C_3H_7OH + 5 H_2O$	- 0,32

Fonte: Shen e colaboradores (2020)¹³⁵

Desde a publicação de Inoue e colaboradores (1979),¹³⁶ que mostrou o uso de semicondutores na conversão fotocatalítica de CO₂, vários semicondutores têm sido empregado como fotocatalisadores na conversão de CO₂; ZnO¹³⁷; WO₃¹³⁸; fosfato de gálio (GaP)¹³⁹; óxido de zircônio (ZrO₂)¹⁴⁰; sulfato de zinco (ZnS)¹⁴¹; sulfato de cádmio (CdS)¹⁴²; sulfeto de bismuto (III) (Bi₂S₃);¹⁴³ seleneto de chumbo (PbSe)¹⁴⁴; nitrato de carbono grafítico (g-C₃N₄)¹⁴⁵ e TiO₂¹⁴⁶. A Figura 8 apresenta a posição das BV e BC de diferentes semicondutores com relação aos potenciais de diferentes espécies químicas e o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) em pH 7,0. Nesta figura, observa-se quem nem todos os fotocatalisadores usados em diversos estudos possuem posição energética da BC que possibilite a redução do CO₂ em espécies como CH₃OH ou CH₄. Portanto, há a necessidade de utilização de diferentes metodologias para o controle das propriedades físico-químicas desta classe de materiais, tendo em vista melhorar a eficiência no processo de fotocatalise e fotorredução do CO₂.^{9; 147-149}

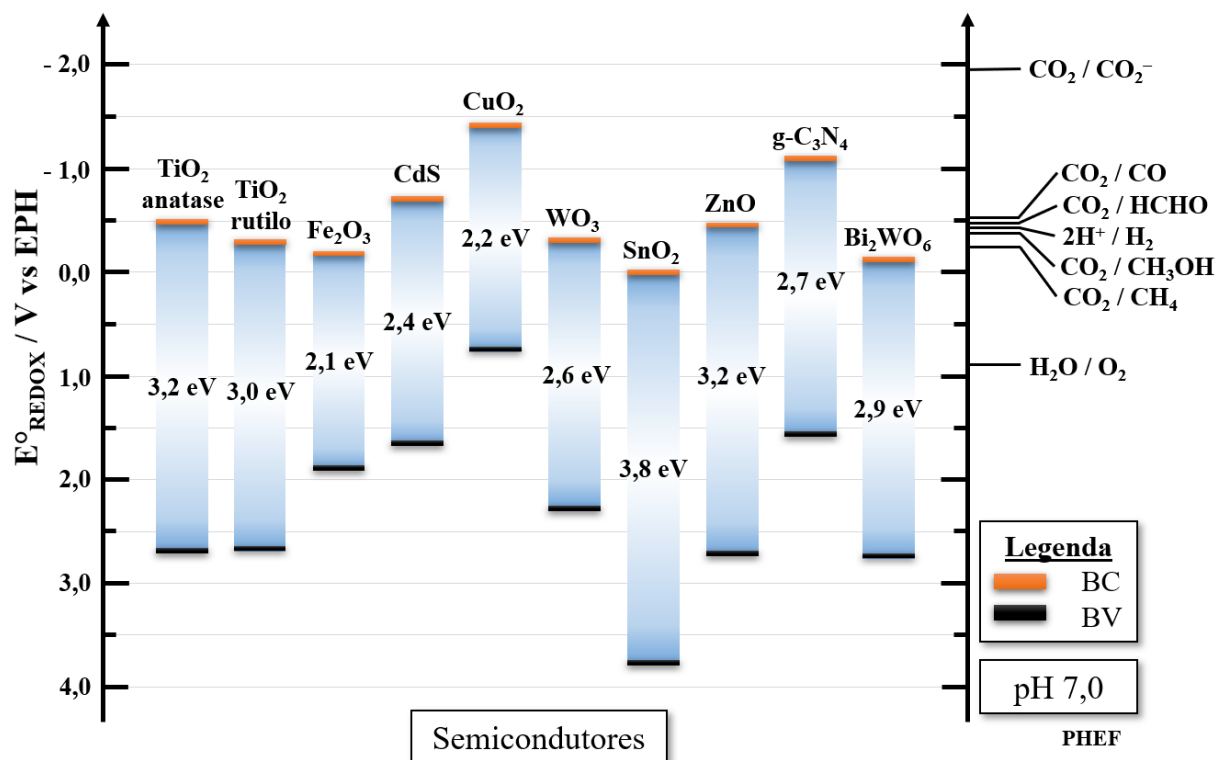


Figura 8. Energia das bandas BC e BV de alguns semicondutores com relação ao potencial de redução das diferentes espécies químicas medidas em pH 7. Fonte: elaborado pelo autor consultando as informações de Bessekhoud e colaboradores (2005)¹⁵⁰, Habisreutinger e colaboradores (2013)¹⁰ e Tran e colaboradores (2012)¹⁵¹.

1.5 Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um composto extraído dos minérios de ilmenita (FeTiO_2), perovskita (CaTiO_3) e titanita (CaTiSiO_5).²⁰ Além do mais, apresenta alta estabilidade mecânica; térmica, com ponto de fusão de 1855°C ; e química, sendo insolúvel em água, HNO_3 , HCl e solúvel em H_2SO_4 e HF .¹⁵²

Este material desperta a atenção de muitos grupos de pesquisa pois apresenta diversas aplicações, tais como: insumo na produção comercial de tintas, plásticos e papéis como alvejante;¹⁵³ na produção de pigmentos para tintas brancas;¹⁵³ em materiais de revestimento;¹⁵³ em processos de vitrificação de cerâmicas;¹⁵³ material fotoluminescente;¹⁵⁴ catalisador;¹⁵⁵ fotocatalisador;²⁰ produção de hidrogênio molecular;^{156;} ¹⁵⁷ filtro absorvedor de radiação

1 INTRODUÇÃO

ultravioleta (como os protetores solares);¹⁵⁸ células solares sensibilizadas por corantes;^{159; 160;}¹⁶¹ sensores químicos para gases;¹⁶² e aplicações biomédicas¹⁶³, entre outros.

As primeiras evidências do uso do TiO₂ como fotocatalisador remontam ao ano de 1921, quando Renz¹⁶⁴, da Universidade de Lugano, Suíça, reportou a redução parcial do TiO₂ pelo glicerol presente no meio reacional sob radiação solar. Ademais, Keidel¹⁶⁵, no ano de 1929, descobriu que corantes altamente estáveis à luz e difíceis de degradar, eram degradados quando adsorvidos em litopones ou chumbo branco em contato com TiO₂.¹⁶⁶ Décadas mais tarde, os trabalhos de Fujishima & Honda (1972)¹⁰⁴ e Inoue e colaboradores (1979)¹³⁶ demonstraram a aplicabilidade do TiO₂ como fotocatalisador em processos de degradação de poluentes orgânicos e na fotorredução do CO₂, respectivamente, conforme mencionado anteriormente.

O TiO₂ possui 8 polimorfos sendo eles: rutilo, brookita, anatase, srilankita (polimorfo ortorrômbico da estrutura de óxido de chumbo), fluorita-cúbica, pirita, monoclinico do tipo baddeleyita e cotunita.¹⁶⁷ Entre os polimorfos, as fases cristalinas rutilo, brookita e anatase tem sido pesquisadas extensivamente devido as suas ocorrências naturais sob condições de pressão atmosférica.^{168; 169} As outras fases também tem sido alvo de investigação, no entanto, exigem altas pressões para serem formadas, havendo menor vantagens para pesquisas práticas e aplicações.^{170 - 173} Desta forma, a seguir serão abordadas apenas as fases que ocorrem naturalmente, isto é, rutilo, brookita e anatase, cujas células unitárias estão apresentadas na Figura 9 b, c e d. Basicamente essas estruturas cristalinas são formadas por um octaedro de titânio (Ti) ligado a seis oxigênios (O), cujos ângulos e comprimentos de ligações são diferentes entre os polimorfos (Figura 9 a). O TiO₂ é um semicondutor do tipo-n intrínseco,¹⁷⁴ e de transição eletrônica indireta.^{175; 176} As propriedades físico-químicas das fases rutilo, brookita e anatase estão demonstradas na Tabela 3.

Entre os três polimorfos de ocorrência natural (anatase, rutilo e brookita), a fase anatase apresenta maior atividade fotocatalítica devido a três principais aspectos: os elétron e buraco

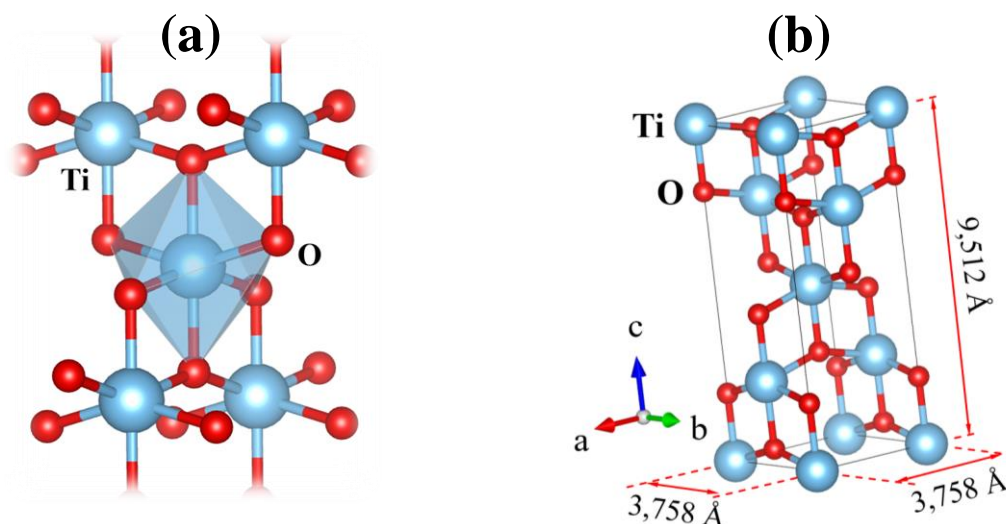
1 INTRODUÇÃO

gerados no processo de excitação do material possuem um potencial mais negativo e positivo respectivamente, melhorando a capacidade de oxidação, apesar da fase anatase apresentar maior energia de *band-gap* (3,19 eV);¹⁷¹ e a superfície do TiO₂ anatase possui uma habilidade de forte adsorção de H₂O, O₂ e grupos hidroxila (OH), espécies químicas importantes para o processo de fotocatalise heterogênea.²⁰

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos três polimorfos de ocorrência natural do TiO₂.

Propriedade		Estrutura Cristalina		
		Rutilo	Anatase	Brookita
Densidade (g/cm ³) ¹⁰		4,240	3,830	4,170
Energia de <i>band-gap</i> do <i>bulk</i> (eV)		3,11 ¹⁷⁷	3,19 ¹⁷⁷	3,0 ¹⁷⁸
Simetria de rede ¹⁷⁹		Tetragonal	Tetragonal	Romboédrica
Grupo espacial ¹⁷⁹		D _{4h} [14]-P4 ₂ /mmn	D _{4a} [19]-I4 ₁ /amd	D _{2h} [15]-Pbca
Parâmetros de rede	a ¹⁷⁹	4,584 Å	3,758 Å	9,166 Å
	b ¹⁷⁹	4,584 Å	3,758 Å	5,436 Å
	c ¹⁷⁹	2,953 Å	9,514 Å	5,135 Å

Fonte: Habisreutinger e colaboradores (2013)¹⁰, Bailey (2002)¹⁷⁷, Wunderlich e colaboradores (2004)¹⁷⁸ e Diebold (2003).¹⁷⁹



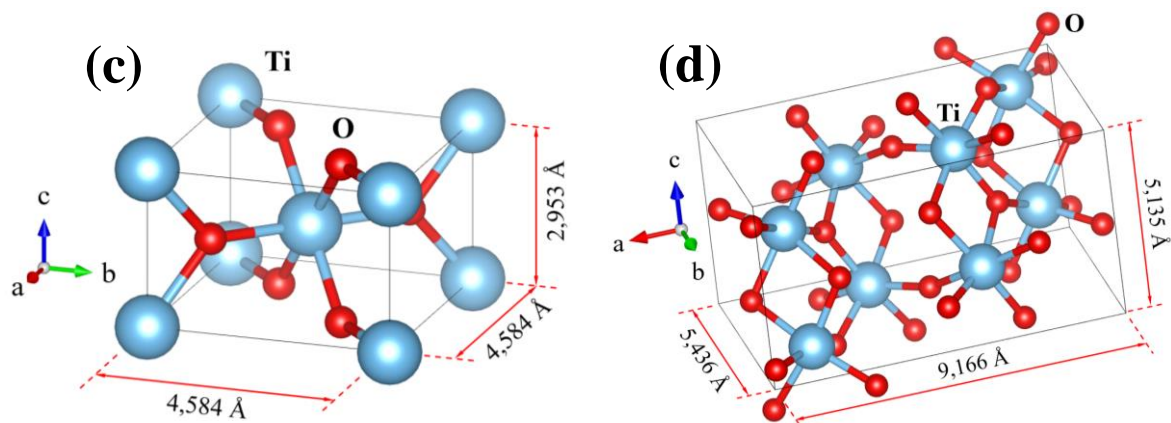


Figura 9. (a) Octaedro de titânio ligado a seis oxigênios. Células unitárias das fases (b) anatase, (c) rutilo e (d) brookita. Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o *software* livre Vesta.

1.5.1 Controle das propriedades físico-químicas

Recentemente, vários trabalhos têm focado em diversas metodologias para o controle das propriedades físico-químicas do TiO₂, tendo em vista melhorar a eficiência no processo de fotocatalise através de diversas técnicas como: geração de defeitos, modificação alcalina superficial, dopagem com impurezas, produção de heteroestruturas, produção de compósitos com materiais a base de carbono, controle de morfologia / engenharia de faces e decoração com metais.^{9; 147 – 149}

Como mencionado anteriormente, na área de fotocatalise heterogênea, o cristal de TiO₂ é um dos semicondutores mais estudados, em especial na fase anatase, a qual possui três faces cristalinas, (001), (101) e (010), que possuem diferenças relacionadas a estrutura de banda, a energia superficial e a características físico-químicas superficiais^{8; 180}. A Figura 10 ilustra as possíveis morfologias do cristal de TiO₂, na fase anatase, de acordo com a construção de Wulff.¹⁸⁰ Entre as faces cristalinas mencionadas, a face cristalina (010) possui maior energia superficial e, desta forma, apresenta melhor performance fotocatalítica, tanto na fotodegradação de compostos orgânicos como na fotorredução de CO₂⁸. Ademais, alguns trabalhos têm demonstrado que a coexistência de faces cristalinas pode potencializar a performance

1 INTRODUÇÃO

fotocatalítica devido a formação de uma heterojunção “superficial” localizada, promovendo um aumento na eficiência quântica⁸. Também é reportado na literatura, que outras características podem influenciar positivamente na fotocatalise heterogênea, como a existência de deficiência de oxigênio devido a presença de Ti^{3+} .^{8; 12; 181}

Entre essas diferentes rotas de síntese reportadas, há, por exemplo, rotas que possibilitam: a obtenção de materiais com planos cristalográficos preferencialmente expostos numa determinada morfologia; o aumento da área superficial do material ou mesmo obter nanoestruturas com diferentes tipos de sítios ativos^{100 – 103}. Entretanto, muitas vezes essas rotas necessitam de determinados aditivos, como íons ou moléculas, configurando uma rota de síntese de maior complexidade e, desta forma, resultando na presença de impurezas no material obtido, promovendo a contaminação de sítios ativos e, conseqüentemente, prejudicando a sua eficiência fotocatalítica^{4; 8; 16; 97; 101}. Por exemplo, pode-se citar diversas metodologias fundamentadas em rotas orgânicas para a obtenção de semicondutores nanoestruturados^{3; 8; 9; 16; 101; 182 – 184}, que, no entanto, costumam apresentar resíduos de carbono na superfície dos catalisadores obtidos, impactando negativamente a atividade fotocatalítica. Logo, há a necessidade de promover a remoção do carbono remanescente, processo que pode ser realizado em temperaturas relativamente altas^{3; 8; 9; 182; 183}. Assim, o método de síntese hidrotérmico se configura como uma metodologia de síntese interessante e promissora, pois pode-se controlar propriedades físico-químicas do material resultante através de variáveis como o tempo, a temperatura, o pH e o uso de surfactantes.^{101; 185 – 191}

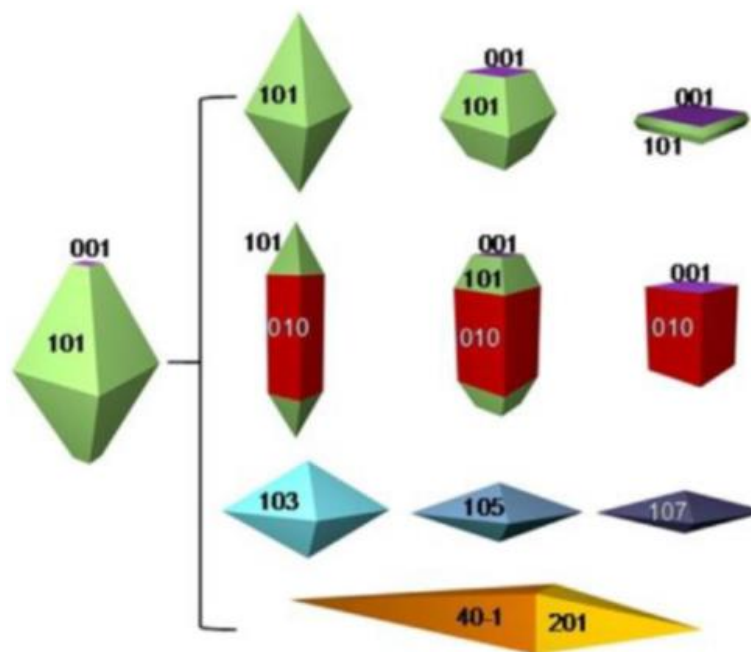


Figura 10. Diferentes formas de cristais de TiO_2 na fase anatase através da construção de Wulff. Fonte: Adaptado de Lazzerie e colaboradores. (2001).¹⁹²

1.5.2 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica consiste no uso de uma solução aquosa como um sistema de reação selada em um reator hermeticamente fechado, para, desta forma, gerar um meio reacional com alta temperatura e pressão, devido ao próprio vapor gerado no processo de aquecimento. O termo hidrotérmico originou-se na geologia, em meados do século XIX, quando geólogos estudavam a formação de certos minerais e rochas por meio de simulações hidrotérmicas. Tendo em vista essa ideia, foi desenvolvida a síntese hidrotérmica para a obtenção de cristais, a qual, basicamente, consiste na dissolução e recristalização de uma solução pouco solúvel ou insolúvel em temperatura e pressão ambiente.^{193; 194}

Nos últimos anos, a síntese hidrotérmica de peroxo-complexos possibilitou a obtenção de diversos óxidos semicondutores nanoestruturados com diferentes morfologias e estruturas cristalinas, por intermédio de mudanças nas condições de síntese como temperatura, tempo de tratamento e pH, dispensando a adição de aditivos orgânicos, os quais poderiam interferir nas

1 INTRODUÇÃO

propriedades superficiais do material^{188–191; 195; 196}. Desta forma, os aspectos dessa metodologia tornam-na promissora na obtenção de nanoestruturas aplicadas em fotocatalise heterogênea, dado que possíveis presenças e, conseqüentemente, influências de aditivos possam ser descartadas.

Mendonça & Ribeiro (2011)¹⁹⁰ obtiveram cristais de TiO₂ anatase com diferentes morfologias por meio da síntese hidrotérmica do peroxo titanato de amônio (PTA), em diferentes pH's. Posteriormente, a performance fotocatalítica dos cristais de TiO₂ anatase com diferentes morfologias foi avaliada frente a fotodegradação do corante Rodamina B. De acordo com os resultados deste trabalho, a fotoatividade mostrou-se dependente do pH do meio reacional da síntese hidrotérmica, principalmente no que diz respeito ao processo de hidroxilação da superfície, não apresentando dependência com relação as faces cristalinas expostas, ou mesmo da área superficial específica dos cristais.

Assim, neste trabalho, utilizou-se o método de síntese utilizado por Mendonça & Ribeiro (2011)¹⁹⁰, tendo em vista obter cristais com diferentes morfologias e, conseqüentemente, diferentes faces cristalinas expostas. Além disso, o método é considerado simples e “limpo”, devido a síntese hidrotérmica se tratar de um método com poucas etapas¹⁹⁷ e a utilização do PTA, precursor obtido a partir da degradação do peroxo-complexo de titânio, o qual foi obtido pelo método do peróxido oxidante (do inglês, *oxidant peroxide method*, OPM). Este método é livre de íons contaminantes ou ligantes orgânicos, os quais frequentemente não são facilmente eliminados mesmo com tratamentos térmicos posteriores; e também um método relativamente barato quando comparado com métodos que utilizam alcóxidos.¹⁰¹

1.5.3 Decoração do TiO₂ com espécies metálicas

Apesar de alguns trabalhos mostrarem bom desempenho de cristais facetados de TiO₂ na decomposição de contaminantes orgânicos e, também, na redução fotocatalítica de CO₂, não

1 INTRODUÇÃO

obstante, suas atividades fotocatalíticas ainda são consideradas baixas para sua aplicação prática, especialmente quanto à baixa utilização de irradiação solar e à rápida taxa de recombinação de pares de elétrons e buracos fotoexcitados^{3; 8; 9}. Desta forma, muitos trabalhos tem como objetivo promover modificações nas características eletrônicas e superficiais do TiO₂, com o intuito, principalmente, de melhorar sua absorção de luz no espectro visível e promover a separação de cargas fotogeradas. Nos últimos anos, diversas metodologias, incluindo a introdução de defeitos de oxigênio, a dopagem por íons metálicos e não-metálicos, e a construção de heteroestruturas foram realizadas para melhorar o desempenho fotocatalítico dos cristais de TiO₂ nanoestruturados^{1; 3; 8; 9; 16; 97; 198 – 202}.

Dentre as metodologias utilizadas por pesquisadores destaca-se a decoração da superfície do TiO₂ com nanopartículas de espécies metálicas, como Ag, Pt e entre outros.^{98 3} De acordo com os resultados desses trabalhos, as nanopartículas metálicas presentes na superfície promovem um aumento na eficiência fotocatalítica, dado que os elétrons na banda de condução fotogerados podem ser capturados, desta forma, inibindo a recombinação de pares de buracos e elétrons fotogerados, aumentando o tempo de vida das cargas fotogeradas, fenômeno relacionado à maior função trabalho do metal em comparação com o TiO₂^{3; 8; 9; 15}.

A Figura 11 ilustra o efeito relacionado a separação espacial das cargas fotogeradas devido a migração de elétrons para as espécies metálicas presentes na superfície do semicondutor. Na interface de contato semicondutor-metal é criada uma barreira Schottky, a qual provoca a supressão de recombinação dos portadores de cargas fotogerados (e⁻ e h⁺). Desta forma, os elétrons fotogerados se difundem para a superfície possibilitando a redução de espécies adsorvidas. Entretanto, esta classe de materiais tem sua performance fotocatalítica relacionada a otimização da concentração e distribuição das espécies metálicas na superfície, as quais podem impactar no processo de absorção da radiação incidente pelo semicondutor⁹⁸.

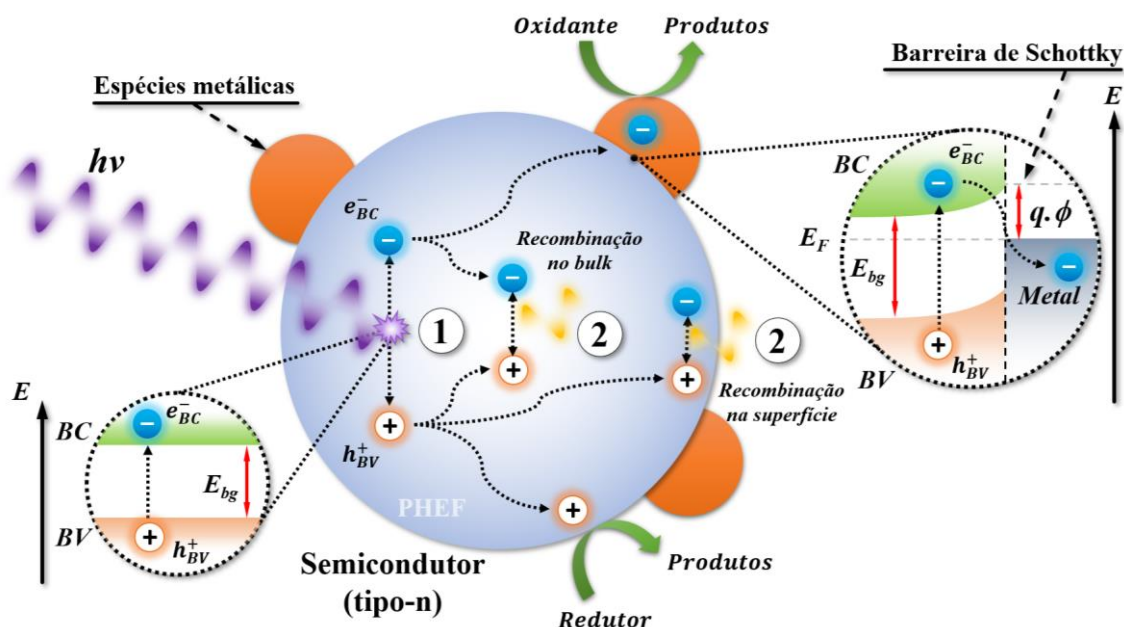


Figura 11. Esquema do processo de fotocatalise heterogênea para um semicondutor do tipo-n (como o TiO_2) com espécies metálicas na sua superfície (decoreção). O contato superficial do metal com o semicondutor suprime a recombinação dos elétrons-buracos foto gerados, devido a criação de uma barreira Schottky na interface metal-semicondutor. Assim, o metal atua como uma armadilha para os elétrons foto gerados. Fonte: elaborado pelo próprio autor baseado nas informações de Ola & Maroto-Maler (2015)⁹⁸ e Sze & Ng (2007)²⁰³.

Xie e colaboradores (2018)³ mostraram que a decoreção do TiO_2 comercial (Millennium PC 50) com espécies metálicas por meio de um método de impregnação resulta na formação de óxidos metálicos na superfície de TiO_2 os quais melhoraram sua performance fotocatalítica, resultando em um fotocatalisador com alta seletividade na fotoconversão de metano em metanol na presença de H_2O_2 , em condições consideradas brandas de operação, como temperatura ambiente e pressão de gás igual a 1 bar (0,986 atm). Adicionalmente, cristais de TiO_2 decorados com óxido de ferro já demonstraram maior atividade fotocatalítica nesse processo em comparação com outros metais nobres ou aglomerados de metais de transição³.

1 INTRODUÇÃO

1.6 Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi estudar os efeitos da presença de Fe em nanocristais de TiO₂ na fase anatase bem como, avaliar a correlação entre os parâmetros da síntese com as propriedades eletrônicas, estruturais e a performance fotocatalítica destes materiais frente a degradação de corantes (azul de metileno e rodamina B) e na fotorredução de CO₂ em produtos de alto valor agregado como CO e CH₄.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente seção foi dividida em 4 subseções, na qual as 3 primeiras versam sobre as metodologias de síntese utilizadas para obter o precursor do TiO₂, peroxo titanato de amônio (denominado PTA), o TiO₂ cristalino com diferentes morfologias e o TiO₂ decorado com Fe, respectivamente. A última subseção aborda as caracterizações utilizadas no estudo das amostras obtidas.

2.1 Síntese do peroxo titanato de amônio (PTA)

O peroxo titanato de amônio (PTA) foi obtido pelo método de peroxo-oxidante (do inglês, *oxidant peroxo method*, OPM) a partir de uma adaptação da síntese proposta por Ribeiro e colaboradores (2009)²⁰⁴ a qual consistiu na dispersão de 500 mg de Ti metálico em uma solução de 80 mL de uma mistura de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ – Synth – 29,0 %) e hidróxido de amônio (NH₄OH – Synth – 27,0 %) na proporção volumétrica de 1 : 3, NH₄OH : H₂O₂, sem correção de pureza. A mistura permaneceu em banho de gelo por aproximadamente 7 horas até a formação de uma solução de íon peroxotitanato ([Ti(OH)₃O₂]⁻),²⁰⁵ a qual possui coloração amarelada. O H₂O₂ é responsável pela oxidação do metal de Ti e formação do [Ti(OH)₃O₂]⁻,²⁰⁵ enquanto que o NH₄OH desempenha a função de catalisador durante o processo. Em seguida, a solução amarelada foi separada do corpo de fundo do Ti metálico remanescente e submetida ao aquecimento até a sua fervura (100 – 150 °C) a fim de promover a degradação do composto, sendo imediatamente imersa em banho de gelo. O processo de aquecimento-resfriamento foi repetido até a precipitação de um gel de cor amarela. O gel precipitado permaneceu em agitação por 12 h sem aquecimento a fim de promover a liberação do excesso de H₂O₂ e NH₃.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Posteriormente, o gel amarelo foi lavado e centrifugado 3 vezes com água destilada e 1 vez com acetona. A centrifugação foi realizada a uma rotação de 4000 rpm por um tempo de 20 min para a água e 5 minutos para a acetona. Subseqüentemente, foi submetido a um processo de secagem em estufa por 24 h à 60°C até a obtenção de aglomerados de cor laranja. Em seguida, esse aglomerado foi moído em um almofariz de ágata até a obtenção de um pó de coloração amarela. A rota de síntese está ilustrada na Figura 12.

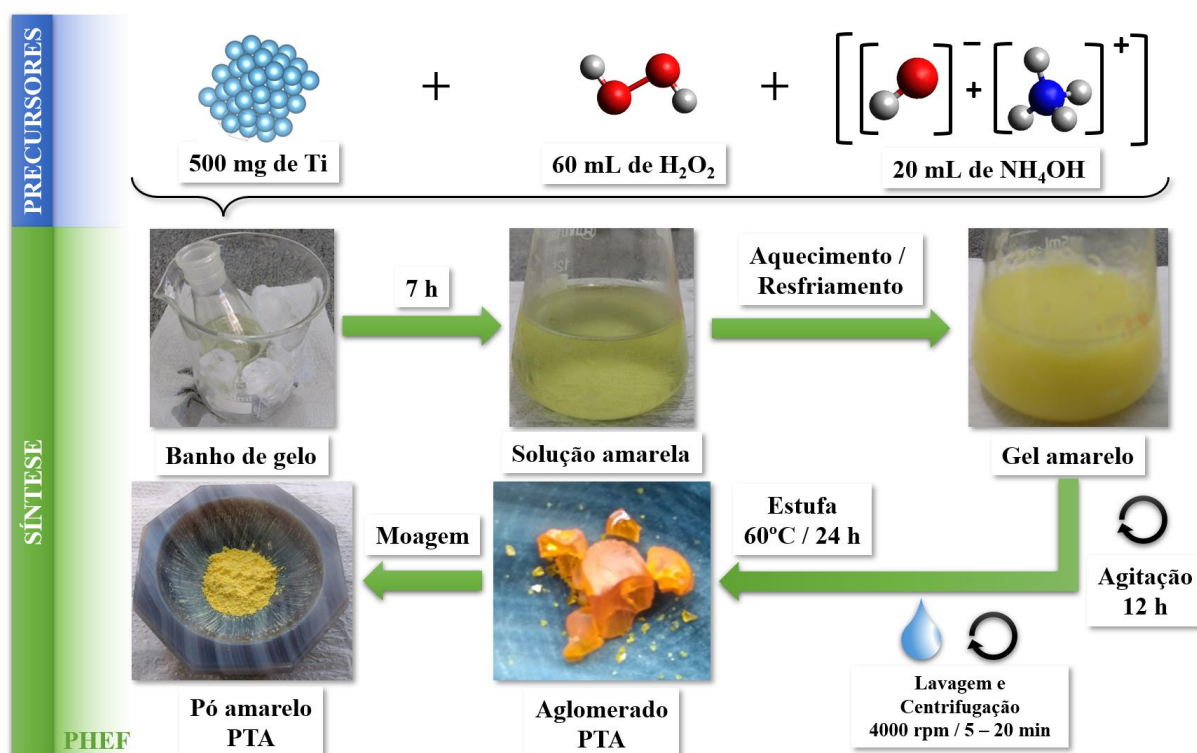


Figura 12. Ilustração da rota de síntese adotada para a preparação do PTA. Fonte: elaborada pelo autor.

2.2 Síntese hidrotérmica do dióxido de titânio (TiO₂)

A síntese hidrotérmica do TiO₂ foi realizada de acordo com a síntese descrita por Mendonça & Ribeiro (2011)¹⁹⁰. Inicialmente, 200 mg de PTA (obtido conforme descrito na seção anterior) foram dispersados em 100 mL de água deionizada em um copo de Teflon[®].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Posteriormente, o pH da dispersão foi ajustado nos valores de 6, 8 e 10, com soluções de KOH e HNO₃ nas concentrações de 0,01 M e 0,1 M com auxílio do pHmetro SP 3611 da Hipperquímica. A rota de síntese adotada está ilustrada na Figura 13. A escolha dessa base e ácido está relacionada ao fato de seus contraíons (K⁺ e NO₃⁻) possuírem tamanho maior do que as espécies químicas que compõem a rede cristalina do TiO₂ anatase (alguns dados sobre as espécies químicas se encontram no Apêndice B), evitando possíveis impurezas como dopantes na estrutura do cristal²⁰⁴ e, desta forma, não afetando a fotoatividade do material.^{179; 206} Estudos apontam que outros íons como Na⁺, Li⁺ ou Cl⁻ provenientes do NaOH, LiOH, HCl, respectivamente, podem ser prejudiciais, devido a maior facilidade de seus contraíons serem inseridos na rede cristalina do material ou mesmo contaminar sítios ativos.^{179; 206 – 208} Após o ajuste do pH, a dispersão foi levada ao reator hidrotérmico disponível no Laboratório de Materiais Multifuncionais Nanoestruturados (LM₂N) (ilustrado na Figura 14) e submetida a um aquecimento de 200°C por 2 h, sob uma pressão autogerada de 13 a 14 atm.²⁰⁴ O sistema hidrotérmico (Figura 14) é composto por uma estrutura em aço inox dentro da qual é inserido um copo de Teflon[®] contendo a mistura reacional. Acoplado a tampa do reator estão o termopar conectado ao controlador de temperatura (CNT 120 - Incon), no qual é feito o controle do tempo e temperatura reacional; a válvula de escape que permite a despressurização do sistema interno do reator; e um manômetro para monitorar a pressão interna do sistema. Para promover o aquecimento do sistema são utilizados em conjunto um agitador magnético com aquecimento, que também promove a agitação do sistema, e uma resistência do tipo coleira conectada ao CNT 120 – Incon.

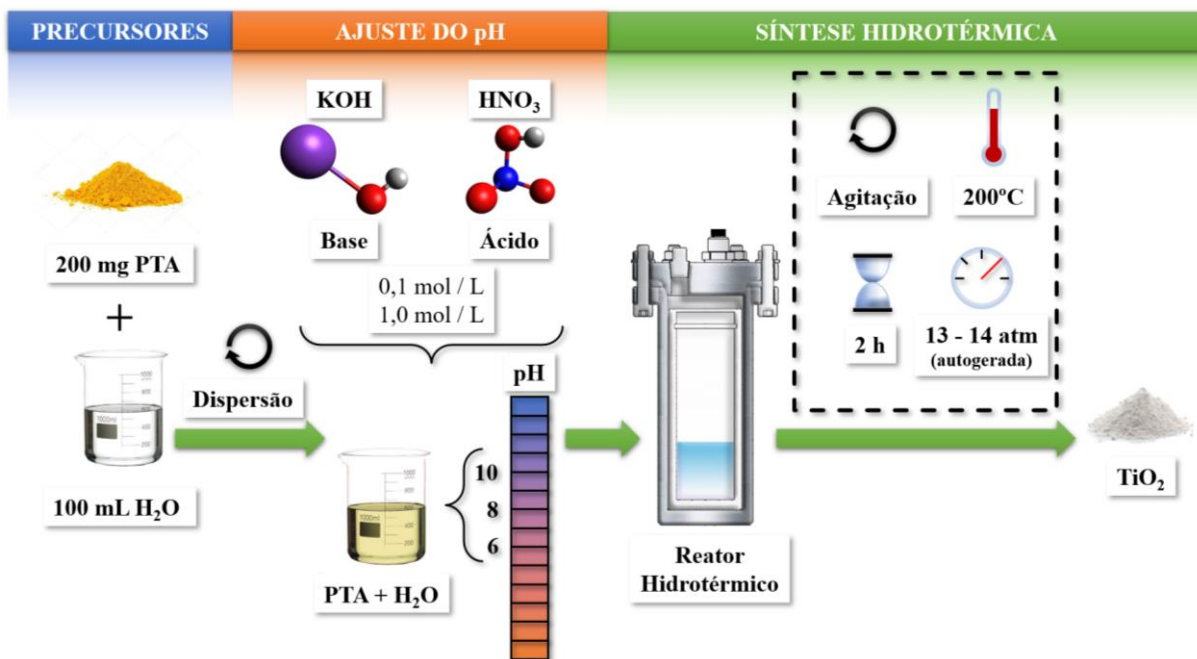


Figura 13. Ilustração da rota de síntese adotada para a obtenção do TiO_2 . Fonte: elaborada pelo autor.

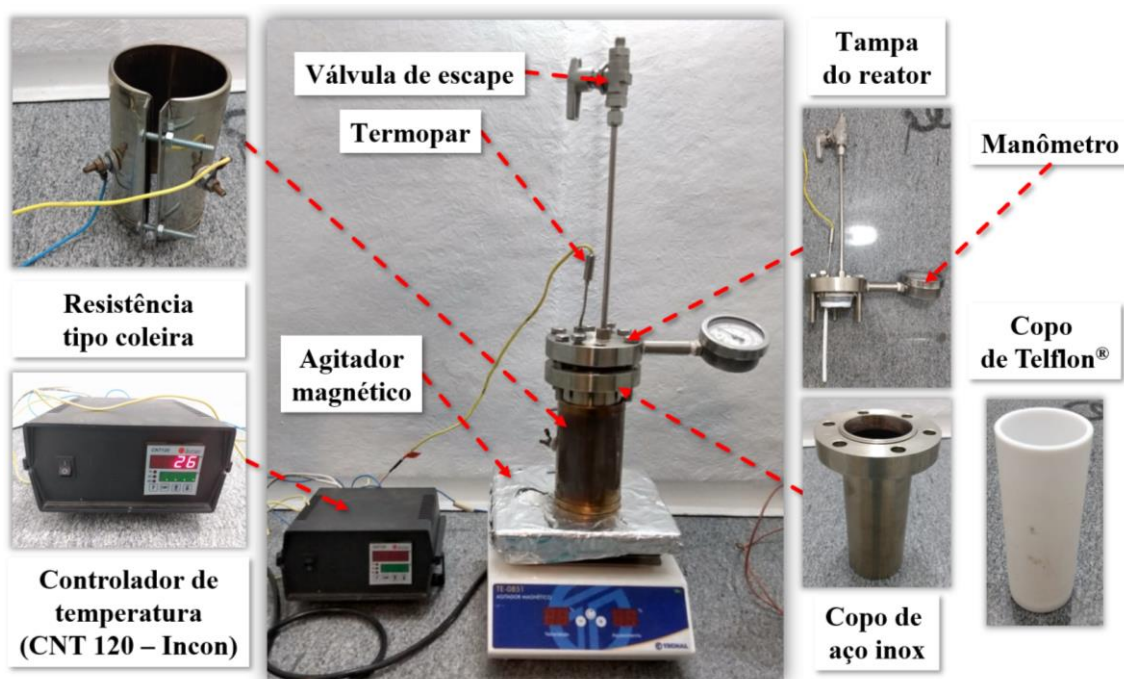


Figura 14. Sistema hidrotérmico utilizado para as sínteses do TiO_2 . Fonte: elaborada pelo autor.

2.3 Decoração com Fe

As amostras de TiO_2 foram decoradas com Fe através do método de impregnação adaptado de Xie e colaboradores (2018)²⁰⁹. As proporções preparadas foram de 0,2 %, 0,8 % e 1,6 % de massa do Fe com relação a massa do TiO_2 , a qual foi padronizada em 100 mg. Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de FeCl_3 (Sigma Aldrich – 98 %) como fonte de Fe na concentração de 484,02 g / L. Essa concentração foi escolhida tendo em vista deixar a solução na concentração de 1 g de Fe / L (ou 1 mg de Fe / 1 mL). Em seguida, acrescentou-se 100 mg de TiO_2 e despejou-se o volume da solução conforme a proporção de Fe desejada em um cadinho de 5 mL, no qual o volume completo utilizado foi de 1,6 mL, sendo preenchido até esse valor com água destilada quando necessário. Posteriormente, a mistura permaneceu em agitação por 1 hora a fim de promover a sua homogeneização e dispersão dos íons de Fe sobre a superfície do TiO_2 . Em seguida, as amostras foram submetidas a um aquecimento de 100°C com agitação até a completa secagem da mistura. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em mufla à uma temperatura de 400°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C / min, a fim de promover a ligação química entre os íons de Fe^{3+} com a superfície do TiO_2 . As etapas desta rota de síntese estão ilustradas na Figura 15.

As amostras foram identificadas da seguinte forma: pH x – y, em que x representa o valor do pH na qual a amostra foi sintetizada no reator hidrotérmico, isto é, 6, 8 ou 10; e y podendo ser 400, representando a amostra pura calcinada à 400°C / 4 h; 0,2, 0,8 e 1,6, representando as respectivas relações percentuais de massa do Fe com relação à massa do TiO_2 . O mesmo procedimento de decoração foi realizado com amostras nanométricas comerciais do TiO_2 na fase anatase (Sigma -Aldrich, 99,7 %) para efeito comparativo, sendo identificadas como Com – y, em que “Com” significa que a amostra é comercial e y tem o mesmo significado das amostras anteriores.

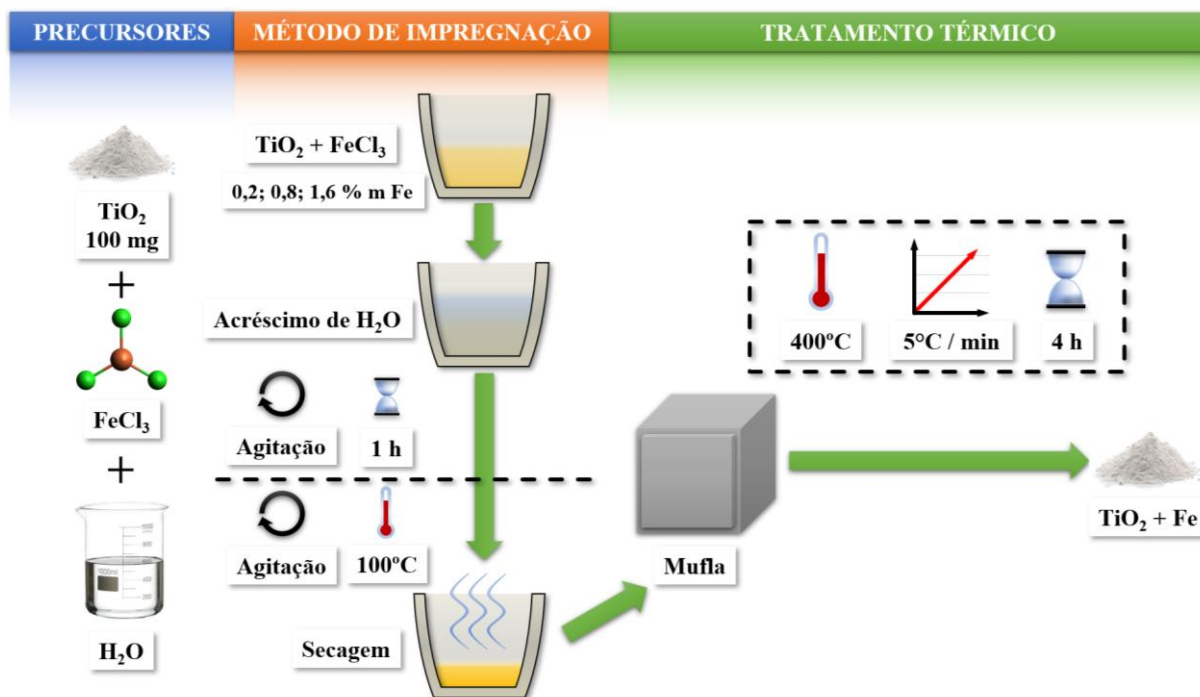


Figura 15. Ilustração da rota de síntese adotada para a decoração do TiO_2 com Fe. Fonte: elaborada pelo autor.

2.4 Caracterizações

A seguir serão descritas de maneira resumida as principais características das técnicas e dos equipamentos utilizados.

2.4.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para a obtenção das estruturas cristalinas das amostras, bem como, para a obtenção dos tamanhos dos cristalitos.

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda (λ) em torno de 10^{-10} m ou 1 \AA .²¹⁰ Como toda onda, ao encontrar fendas de tamanho comparável ao seu λ , os raios X são difratados, fenômeno no qual a fenda se torna uma fonte secundária da onda incidente, de acordo com o princípio de Huygens, permitindo a onda contornar o obstáculo (fenda).²¹¹ As fendas naturais que possuem tamanho comparável ao λ dos raios X são as distâncias

2 MATERIAIS E MÉTODOS

interatômicas, fato que permite estudar propriedades estruturais da matéria a nível atômico por intermédio da difração dos raios X nessas pequenas estruturas. Os raios X difratados em múltiplas distâncias interatômicas, como em uma estrutura cristalina de átomos, se interferem entre si, podendo se anular (interferência totalmente destrutiva), se somarem parcialmente (interferência parcialmente construtiva) ou se somarem completamente (interferência totalmente construtiva). Tendo em vista essa fenomenologia da difração e interferência de ondas, William Lawrence Bragg (1890 - 1971) formulou o que é conhecida como Lei de Difração de Bragg ou Lei de Reflexão de Braggⁱⁱⁱ, também ilustrada na Figura 16.²¹⁰ A equação desta lei, a qual pode ser obtida a partir da análise geométrica desta ilustração, é descrita da seguinte forma:²¹⁰

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (27)$$

em que n é a ordem de reflexão / difração e, geralmente, utiliza-se $n = 1$; λ é o comprimento de onda do raio X incidente; d é a distância interplanar dos planos formados pelos átomos e θ é o ângulo de incidência e, conseqüentemente, de reflexão / difração das ondas incidentes.

Os picos de difração característicos do material analisado não são detectados de maneira discreta, isto é, em um determinado ângulo θ exato, conhecido como ângulo de Bragg, mas sim de acordo com uma distribuição de intensidades em torno do pico devido a presença de interferências parcialmente construtivas que ocorrem em torno do ângulo de Bragg.²¹⁰ Desta forma, essa distribuição de intensidade em torno do ângulo de Bragg pode ser ajustada por uma curva do tipo pseudo-voigt,²¹² permitindo o cálculo do tamanho de cristalito da nanopartícula a partir da Equação de Scherrer.²¹⁰ Além do mais, pode-se analisar a sua coerência cristalográfica,

ⁱⁱⁱ Lei de Reflexão de Bragg devido ao fenômeno de difração descrito pela lei se assemelhar a uma reflexão especular sobre uma superfície, isto é, o ângulo de incidência e reflexão / difração são iguais.

isto é, em qual direção cristalográfica o cristal poderia ter uma tendência de crescimento. A Equação de Scherrer é descrita por:²¹⁰

$$D = \frac{k_s \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (28)$$

em que D é o tamanho do cristalito na direção perpendicular ao plano cristalográfico analisado, k_s é a constante de Scherrer relacionada a morfologia da nanopartícula; λ é o comprimento de onda do raio X incidente; β é a largura à meia altura (do inglês, *full width at half maximum*, FWHM); e θ é o ângulo para o qual a interferência dos raios X difratados é totalmente construtiva. O valor de k_s a ser adotado é de 0,9, sendo uma boa aproximação na ausência de informações a respeito da morfologia do cristalito.^{210; 213} O valor de λ adotado corresponde ao λ do fóton emitido na transição eletrônica do alvo metálico utilizado na fonte de raios X do difratômetro.

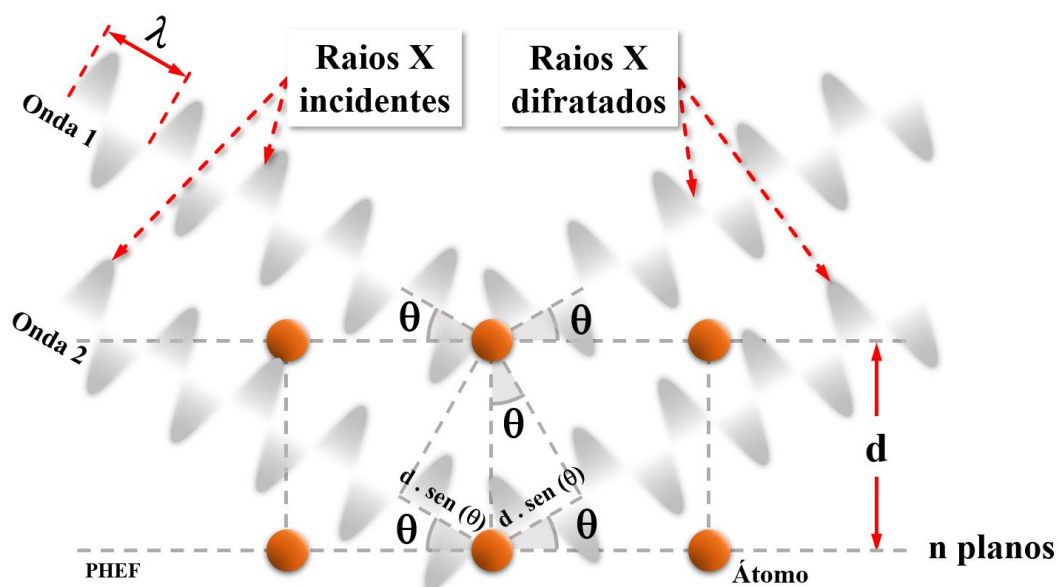


Figura 16. Ilustração do processo de difração de raios X em uma rede cristalina de um material genérico para obtenção da Lei de Bragg. Fonte: elaborada pelo autor.

Para as análises das amostras utilizou-se o difratômetro de raios X - Shimadzu, modelo XRD 6100 disponível no Departamento de Física (DF) da UFSCar de São Carlos (Apêndice C – Figura 44). O difratômetro é composto por uma fonte de raios X, que possui um alvo metálico do tipo Cu – k_{α} com o qual elétrons com energia cinética suficiente interagem, criando buracos nos níveis de energia do átomo que constitui o alvo metálico as quais são preenchidas por elétrons de níveis superiores, que por sua vez, durante a transição eletrônica emitem os raios X de λ específico, neste caso igual a 0,154 nm.²¹⁰ A taxa de varredura utilizada foi de 1,2° / min varrendo um intervalo angular de 5 a 75°.

2.4.2 Espectroscopia por refletância difusa UV-Vis

A espectroscopia por refletância difusa no UV-Vis (faixa do espectro eletromagnético correspondente ao ultravioleta e visível) é uma técnica de caracterização ótica que consiste na análise da luz refletida difusamente pela amostra a fim de obter a energia de *band-gap* do material analisado por meio da transformada de Kubelka-Munk e pela teoria proposta por TAUC, GRIGOROVICI & VANCU (1966).^{214; 215}

A luz incidente sobre um determinado material pode ser transmitida, refletida e absorvida. Ao ser transmitida pelo meio, sofre processos de espalhamento, retransmissão, reflexão interna, e absorção a cada interação com cada camada que compõe o meio de propagação. A teoria de Kubelka-Munk se baseia na análise do fluxo luminoso de dois feixes, transmitidos e refletidos internamente na amostra se propagando em diferentes sentidos, um no sentido interno da amostra, isto é, no mesmo sentido da luz incidente; e outro no sentido da superfície da amostra que seria a luz refletida pelo material (Figura 17).²¹⁶ A função ou transformada de Kubelka-Munk ($f(R_{\infty})$) pode ser descrita da seguinte forma²¹⁶

2 MATERIAIS E MÉTODOS

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (29)$$

em que R_{∞} é a reflectância de uma amostra com espessura tão grande (tendendo ao infinito comparada as dimensões das diversas camadas atômicas que compõem a amostra) que uma alteração em sua espessura não alterará a sua reflectância total, que está relacionada as constantes fenomenológicas de absorção (K) e espalhamento (S) do meio material de propagação.

O modelo para obtenção da medida de energia de *band-gap* por meio da reflectância de uma amostra proposto por TAUC, GRIGOROVICI & VANCU (1966),²¹⁵ e, também, independentemente por DAVIS & MOTT (1970),²¹⁷ é descrito pela seguinte equação:^{214; 218}

$$(h \cdot \nu \cdot \alpha)^{\frac{1}{m}} = A \cdot (h \cdot \nu - E_{bg}) \quad (30)$$

em que h é a constante de Plank, ν é frequência do fóton incidente no detector, sendo o produto $h \cdot \nu$ a energia do fóton detectado; α é o coeficiente de absorção do meio; E_{bg} é a energia de *band-gap*; e A é uma constante de proporcionalidade. O valor do expoente m está relacionado a natureza da transição eletrônica da amostra analisada podendo ser 1/2, 3/2, 2 e 3 para transição permitida direta, transição proibida direta, transição permitida indireta e transição proibida indireta, respectivamente.

Por sua vez, o coeficiente de absorção (α) é proporcional a função de transformada de Kubelk-Munk. Desta forma, a Equação 30 se torna:²¹⁴

$$(h \cdot \nu \cdot f(R_{\infty}))^{\frac{1}{m}} = A \cdot (h \cdot \nu - E_{bg}) \quad (31)$$

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Logo, esta equação possibilita obter a energia de *band-gap* a partir da análise da intersecção de uma reta com o eixo x (neste caso os valores de energia, $h\nu$) que pode ser ajustada ao intervalo no qual o gráfico, plotado por meio desta equação, apresenta linearidade característica.²¹⁴

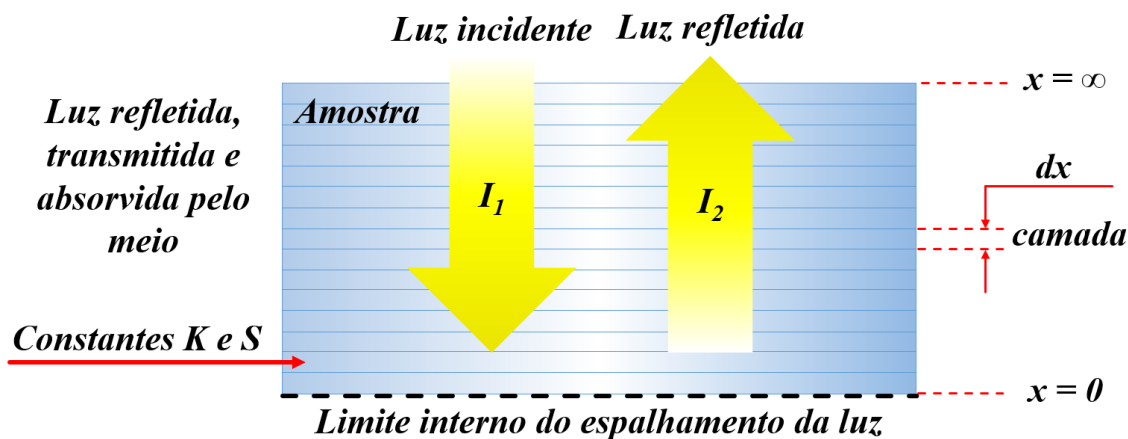


Figura 17. Esquema para definir a transformada de Kubelka-Munk. Fonte: elaborada pelo autor.

As medidas de reflectância das amostras foram obtidas através do espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV 2600 utilizando o módulo de esfera integradora, analisando o intervalo de comprimento de onda de 200 – 800 nm, com resolução de 0,5 nm. O espectrofotômetro está disponível no Laboratório de Materiais Multifuncionais Nanoestruturados (LM₂N) do DF na UFSCar, campus São Carlos.

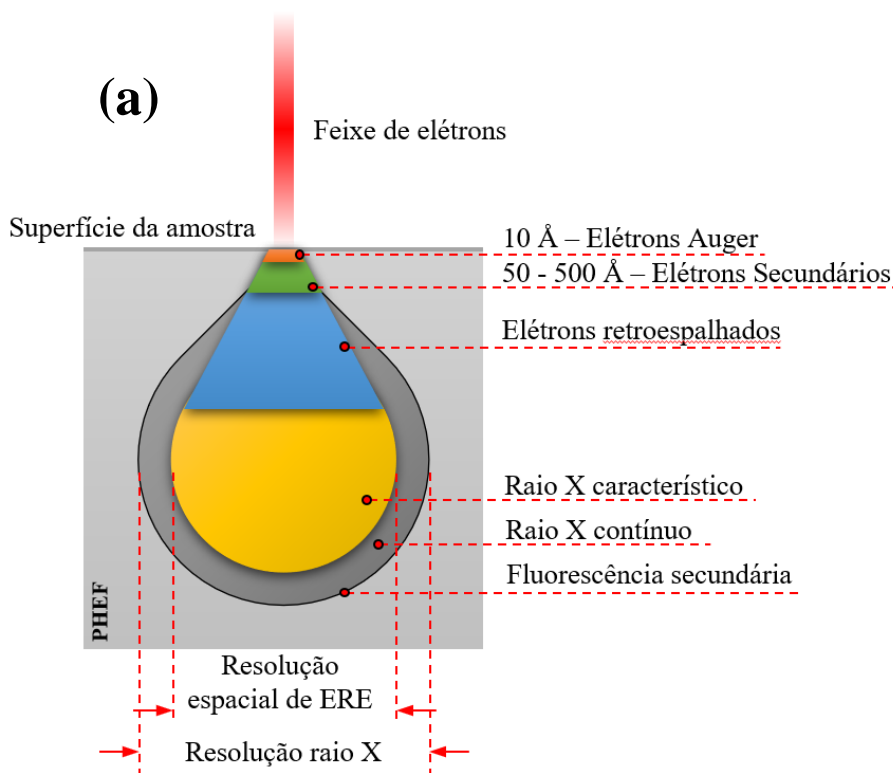
2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização utilizada para analisar microestruturas (inclusive de ordem nanométrica), identificar regiões com diferentes fases e composição química de materiais sólidos, com seu princípio baseado na

2 MATERIAIS E MÉTODOS

interação de um feixe de elétrons de alta energia com a amostra em análise, gerando diversos tipos de sinais a partir de interações que podem ser elásticas ou inelásticas.²¹⁹

As interações elásticas geram elétrons retroespalhados (ERE) através da interação dos elétrons de alta energia majoritariamente com o núcleo atômico e, em menor frequência, com os elétrons ao redor dos átomos que compõem a amostra através de forças Coulombianas. As interações inelásticas resultam na transferência energética entre o feixe de elétrons incidente e os átomos que compõem a amostra gerando sinais como raios X, elétrons Auger, elétrons secundários (ES), fônons ou plasmons. A interação do feixe de elétrons com a amostra gera um volume de interação, também conhecido como volume “pera” devido a sua semelhança com o formato desta fruta, como ilustrado na Figura 18 a.²¹⁹



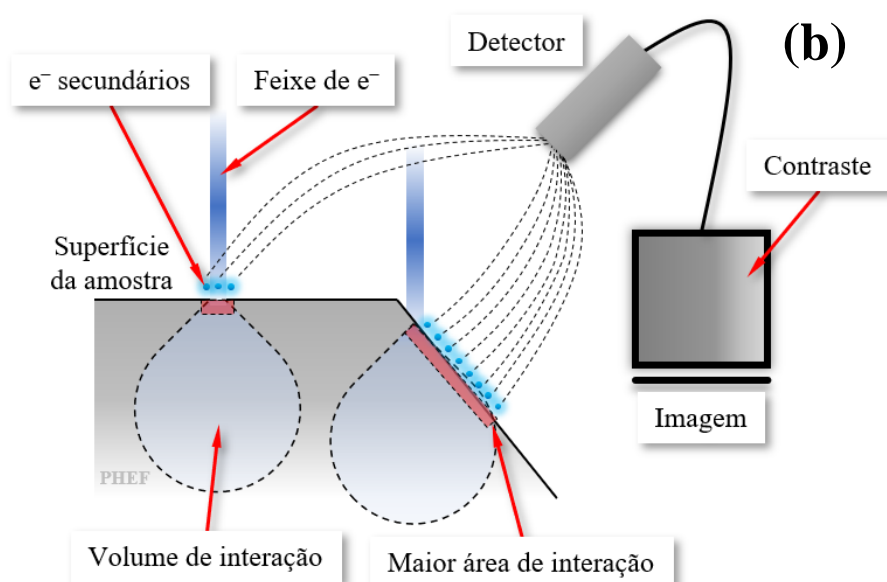


Figura 18. (a) Ilustração do volume de interação (denominado como volume de “pera”) mostrando os sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com a amostra. (b) Esquema de geração de elétrons secundários (ES). Fonte: elaborada pelo autor.

Os ES são utilizados para produzir imagens tridimensionais da superfície da amostra apresentando baixa energia (inferior a 50 eV) sendo formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo ao interagirem com elétrons primários ou elétrons espalhados de alta energia, de qualquer tipo, passando nas proximidades da superfície da amostra. A coleta desses elétrons com um detector apropriado, como ilustrado na Figura 18 b, permite obter informações da topografia da amostra, podendo analisar a morfologia e tamanho de partículas.²¹⁹

As interações entre os elétrons do feixe principal com a amostra produzem ES em todo o volume de interação, no entanto, apenas os gerados superficialmente (em torno de 10 nm de profundidade) “escaparão” da amostra e contribuirão para o sinal, por isso trata-se do sinal que permite análises superficiais com maior resolução. Os ES são atraídos pelo detector presente na câmera de amostra do microscópio (Figura 18 b) o qual possui uma grade com potencial elétrico de + 300 V promovendo atração dos elétrons para o detector.²²⁰

As imagens tridimensionais (contraste) geradas na análise são formadas a partir da quantidade de elétrons emitidos após a interação com o feixe a qual possui dependência com a inclinação na topografia das amostras. Ao incidir em uma superfície inclinada, o feixe de elétrons gera um volume de interação que atinge uma maior região superficial da amostra gerando mais ES proporcionalmente ao ângulo de inclinação da superfície da amostra com relação ao feixe incidente (Figura 18 b).²²⁰

A obtenção de imagens a partir de elétrons secundários foi realizada no microscópio eletrônico de varredura JSM – 6510 / Jeol e o JEOL JSM – 6701F com canhão de emissão de campo (do inglês, field emission gun, FEG) disponibilizado pela EMBRAPA Instrumentação de São Carlos. A partir das imagens de alta magnificação foi possível obter a distribuição do tamanho das nanopartículas, medindo-as em sua direção de maior comprimento utilizando o *software* livre *ImageJ*, nas quais realizou-se um ajuste de uma curva do tipo gaussiana, possibilitando obter valores estatísticos como média, desvio padrão (σ) e coeficiente de determinação (R^2) do ajuste.

A preparação das amostras consistiu em dispersar uma pequena quantidade (aproximadamente 8 mg) da amostra em álcool isopropílico utilizando um sonificador ultrassônico. Em seguida, gotas da suspensão são adicionadas a uma placa de silício, que posteriormente foi fixado com uma fita dupla face de carbono em um suporte de alumínio (denominado em inglês como “*stub*”).

2.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de caracterização destinada ao imageamento da amostra permitindo análise microestrutural com resoluções em torno de alguns angstroms (Å) e, em aparelhos com maior poder de resolução, possibilitando até mesmo a visualização de arranjos atômicos bem definidos através da microscopia eletrônica

2 MATERIAIS E MÉTODOS

de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês, *high resolution transmission electronic microscopy*). A técnica de MET consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia na amostra, gerando os mesmos sinais da MEV (Figura 18 b) e, além do mais, outros sinais transmitidos pela amostra (Figura 19). Na MET, os sinais transmitidos são utilizados para a geração de imagem, desta forma, usualmente as amostras devem ter espessura menores do que 100 nm a fim de que o sinal possa atravessar a amostra e ser coletado adequadamente. Os sinais transmitidos pela amostra são os elétrons que atravessam a amostra e sofrem pouco espalhamento, também denominados como feixe direto, e geralmente, são esses elétrons que são utilizados para a formação da maioria das imagens, as quais são denominadas como *bright field* (BF, do inglês, campo claro); os elétrons de baixo espalhamento, com ângulos em torno de 3° são utilizados para gerar imagens denominadas como *dark field* (DF, do inglês, campo escuro); e os elétrons espalhados em grandes ângulos utilizados em geração de imagens são denominados como *high angle anular dark field* (HAADF, do inglês, campo escuro anular de ângulos grandes).²²¹ A Figura 19 mostra os sinais utilizados na MET gerados a partir da interação entre o feixe de elétrons e a amostra.

Realizou-se também imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (do inglês, *Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM) que consiste na formação de uma sonda eletrônica de resolução atômica que possibilita a obtenção simultânea de imagens e informação composicional da amostra analisada.²²²

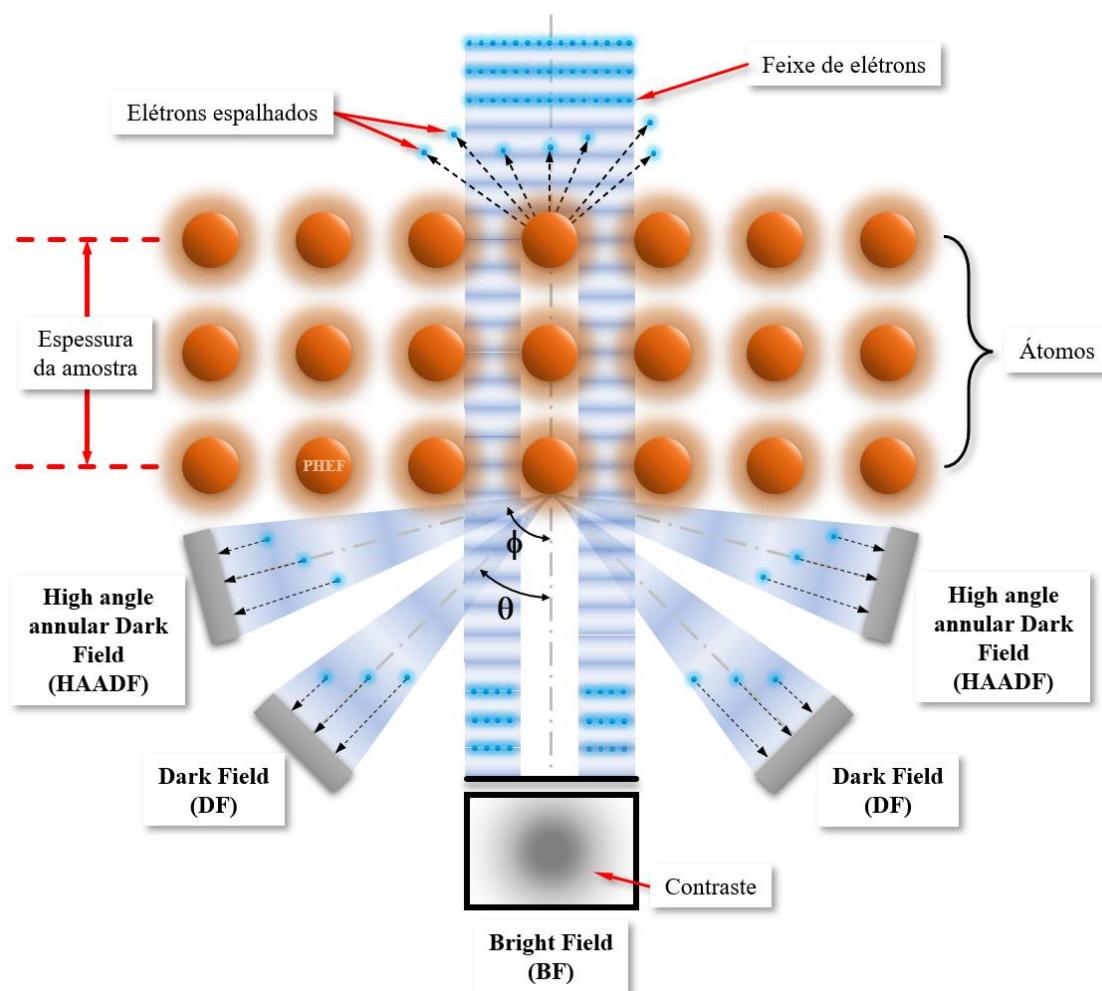


Figura 19. Ilustração dos sinais gerados a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra na microscopia eletrônica de transmissão (MET). Fonte: elaborada pelo autor.

As imagens de MET foram obtidas a partir dos elétrons do feixe direto (*Bright Field*) em um microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai G² F20, operando em uma tensão de 200 kV, situado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, campus São Carlos.

De maneira similar à suspensão preparada para MEV, a preparação das amostras consistiu em dispersar uma pequena quantidade (aproximadamente 8 mg) da amostra em álcool isopropílico utilizando um sonicador ultrassônico e, posteriormente, despejar duas gotas de 20

μL da suspensão sobre a grade de cobre (Cu) e filme de carbono (C) próprio para microscopia eletrônica.

2.4.5 Espectroscopia por dispersão de raios X (EDX)

A espectroscopia por dispersão de raios X (EDX) é uma técnica geralmente, combinada com a análise de microscopia eletrônica, através de um detector específico acoplado ao interior da câmara do microscópio eletrônico. A emissão de raios X característicos pelos átomos que compõem a região da amostra está relacionada as interações inelásticas dos elétrons de alta energia (geralmente acima de 20 keV), do feixe incidente, com os elétrons dos átomos que compõem a amostra. O elétron de alta energia pode penetrar as camadas externas dos átomos e colidir com elétrons em camadas mais internas com subsequente ejeção, gerando uma vacância. Desta forma, o átomo assume um estado excitado devido a um aumento de energia no sistema atômico pelo processo de ionização. O átomo em estado excitado pode retornar a seu estado fundamental com a transição de um elétron de camadas mais externas acompanhada da emissão de raios X característicos, fótons de alta energia, devido a transição eletrônica ou emissão de elétrons Auger. A Figura 20 ilustra a geração de raios X característicos. Desta forma, em ambas as emissões, as energias são características do tipo de elemento químico presente na amostra, permitindo a identificação dos elementos químicos, bem como, uma análise semiquantitativa da composição por meio de um detector capaz de medir as energias dessas emissões com posteriormente tratamento de dados.²²¹

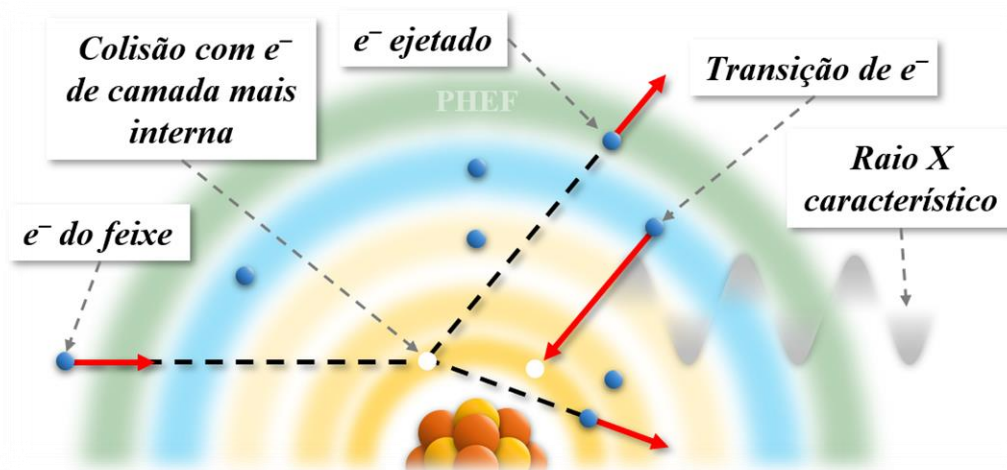


Figura 20. Ilustração do fenômeno de emissão de raios X por meio da interação inelástica de elétrons de alta energia, provenientes do feixe de elétrons, com elétrons de camadas mais internas dos átomos que compõem a amostra. Fonte: elaborada pelo autor.

As análises de EDX foram realizadas conjuntamente as análises de imageamento por MET, através de detectores acoplados ao FEI Tecnai G² F20.

2.4.6 Espectroscopia Raman

Ao incidir uma onda eletromagnética sobre a superfície de um material, parte desta será refletida e parte será transmitida para o interior do material. Uma fração da onda eletromagnética transmitida para o interior do material, será absorvida pelo mesmo na forma de calor enquanto a outra fração será retransmitida na forma de luz espalhada. Ao atingir a outra extremidade do meio material, uma fração da onda eletromagnética espalhada é refletida internamente e outra fração é transmitida para a parte externa do material. No entanto, uma parcela da luz espalhada e transmitida para a parte externa do meio material apresenta frequências diferentes com relação a frequência inicial da luz incidente (ω). Esse fenômeno é denominado como espalhamento Raman.²²³

A fenomenologia envolvendo o espalhamento Raman em meios materiais pode ser explicada do ponto de vista quântico, no qual há aniquilação de um fóton incidente e criação simultânea de um fóton espalhado. Se a frequência do fóton (ondas eletromagnética) espalhado for igual a frequência do fóton incidente, logo este fenômeno corresponde a interações elásticas ocorridas no processo de espalhamento, também denominado espalhamento Rayleigh, no qual um fóton excita o elétron de um nível energético inferior para um nível energético maior virtual com subsequente decaimento do elétron para o mesmo nível inicial, com emissão de um fóton de mesma energia do fóton inicial ($\hbar.\omega$), Figura 21. As diferenças na frequência da onda eletromagnética espalhada (ω_0) estão relacionadas ao espalhamento inelástico que ocorre no meio material, podendo ser classificadas de duas formas diferentes: espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes, ilustrado na Figura 21. O espalhamento Stokes está relacionado a excitação de um elétron pelo fóton incidente de um nível menos energético para um nível virtual mais energético, com posterior decaimento desse elétron para um nível energético intermediário com a emissão de um fóton de menor energia com relação ao fóton incidente ($\hbar.(\omega - \omega_0)$). O espalhamento anti-Stokes consiste na excitação de um elétron em um nível intermediário de energia, mediante o fóton incidente, para um nível mais energético virtual com posterior decaimento desse elétron para um nível energético inferior ao nível intermediário inicial acompanhado da emissão de um fóton de energia maior do que o fóton inicial ($\hbar.(\omega + \omega_0)$), Figura 21.²²⁴

Assim, a espectroscopia Raman consiste em gerar um espectro através da medição do espalhamento de luz no material analisado, o qual fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação, relacionadas ao espalhamento da luz, que dependem da constituição atômica. Desta forma, o espectro Raman de um determinado material pode ser modificado significativamente devido a alterações estruturais relacionadas as alterações composicionais, interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamento quântico.²²³ Contudo,

o espectro Raman pode ser considerado uma “impressão digital” do material analisado,²²⁵ podendo ser utilizado em análises qualitativas de substâncias desconhecidas ou mistura de componentes.²²⁶

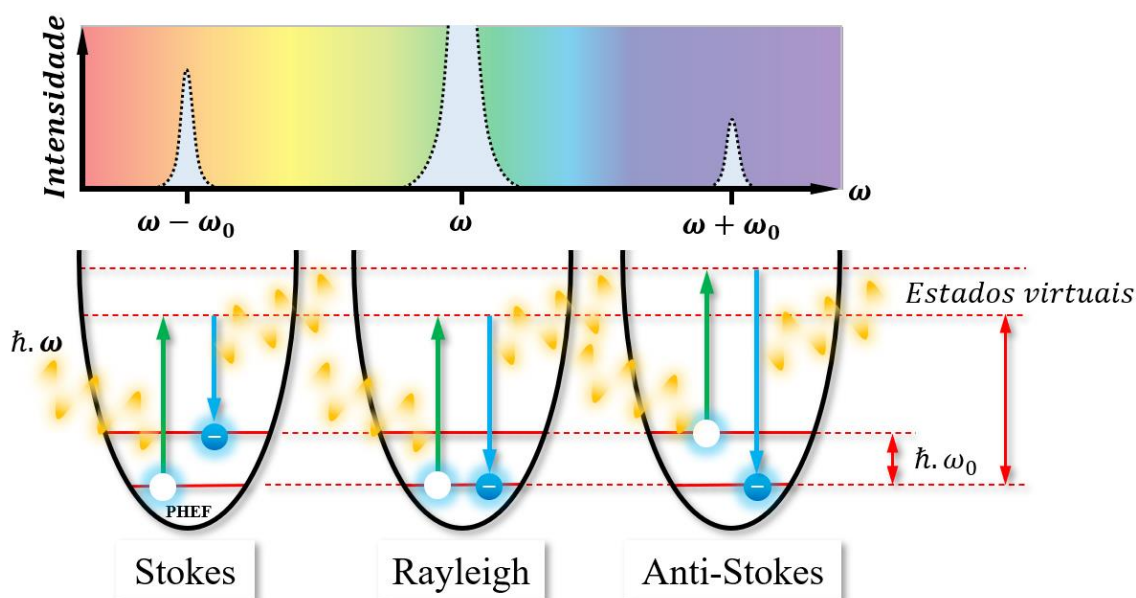


Figura 21. Tipos de espalhamento da luz pelo material e picos típicos relacionados aos tipos de espalhamentos. Fonte: elaborada pelo autor.

O espectro de micro-Raman foi obtido usando o espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin-Yvon - Japão) equipado com um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês, *charge-coupled device*) e um laser de íon argônio (Melles Griot) operando no comprimento de onda de 514,5 nm com potência máxima de 200 mW, analisando o intervalo de deslocamento Raman de 50 a 800 cm^{-1} , de distinção de pontos de 0,01 cm^{-1} , com auxílio de uma fibra microscópica. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar, campus São Carlos.

2.4.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, também abreviada pelo acrônimo XPS (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*), é uma técnica de caracterização que consiste na irradiação de um sólido em ambiente a vácuo com raios X monocromático, promovendo, desta forma, a ejeção de fotoelétrons do material, devido ao efeito fotoelétrico, os quais possuem energias cinéticas características relacionadas a energia de ligação no átomo do qual o fotoelétron foi ejetado. Assim, pode-se obter um espectro característico relacionando a quantidade de fotoelétrons detectados em função da energia cinética desses fotoelétrons. Devido ao pequeno livre caminho médio característico dos sólidos, os fotoelétrons ejetados provêm de camadas atômicas superficiais (em torno de 10 Å), tornando o XPS uma técnica única de caracterização eletrônica e composicional de superfícies. Dados quantitativos podem ser extraídos do espectro, a partir da análise da altura e área dos picos e, também, bem como a identificação dos estados químicos dos elementos presentes na amostra.²²⁷

Os dados de XPS foram coletados no espectrofotômetro Scienta Omicron ESCA com raios X monocromático proveniente de uma fonte do tipo Al – K α , disponível no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - USP. Os dados foram analisados usando o *software* Casa XPS (Casa Software Ltda., Reino Unido) e os espectros obtidos foram calibrados usando a linha C 1s (284,8 eV) do carbono adsorvido na superfície da amostra.

2.4.8 Reações fotocatalíticas de degradação de corantes

Os testes de fotocatalise heterogênea foram realizados com os corantes azul de metileno (AM) e Rodamina B (RB) ambos nas concentrações de 10 mg / L utilizando metodologia adotada pelo LM₂N^{181; 187; 228}. O teste consistiu em preparar béqueres contendo 20 mL da solução com o corante a ser estudado e adicionar 10 mg das amostras (concentração do pó de

2 MATERIAIS E MÉTODOS

500 mg / L). Em um dos béqueres não foi adicionado nenhuma quantidade de amostra a fim de analisar a degradação do corante por fotólise, sendo esse béquer denominado como “Branco”. Antes dos testes, as amostras permaneceram no escuro (luz desligada) por 30 min a fim de promover a adsorção.

O AM é um corante de caráter catiônico amplamente empregado em processos de colorização nas indústrias têxtil e farmacêutica.^{229; 230} No entanto, possui efeitos nocivos ao meio ambiente e, conseqüentemente, ao ser humano, tais como, aumento da pressão sanguínea; irritação da pele, garganta, boca, esôfago e estômago; dor gastrointestinal; náusea; vômito; diarreia; tontura; dor de cabeça e febre.²³⁰ A fórmula molecular do AM é $C_{16}H_{18}ClN_3S$, possuindo massa molecular de $319,9 \text{ g mol}^{-1}$ e λ de máxima absorção em 665 nm.^{229; 231} A fórmula estrutural do AM é demonstrada na Figura 22 a.

A RB também é de grande valor para a indústria têxtil como um corante de tecido devido a sua alta estabilidade e por ser não biodegradável.^{232; 233} No entanto, a RB é considerada um dos corantes mais tóxicos presentes em efluentes emitidos pela indústria têxtil, sendo classificada como carcinogênica e neurotóxica, causando infecção do trato respiratório; irritação na pele e do trato gastrointestinal; e infecção ocular.²³² Além do mais, o contato a longo prazo com a RB pode provocar danos aos pulmões e a tireoide.²³⁴ A fórmula molecular da RB é $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$,²³⁵ possuindo massa molecular de $479,02 \text{ g mol}^{-1}$ e λ de máxima absorção em 554 nm.²³⁶ A fórmula estrutural da RB é demonstrada na Figura 22 b.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

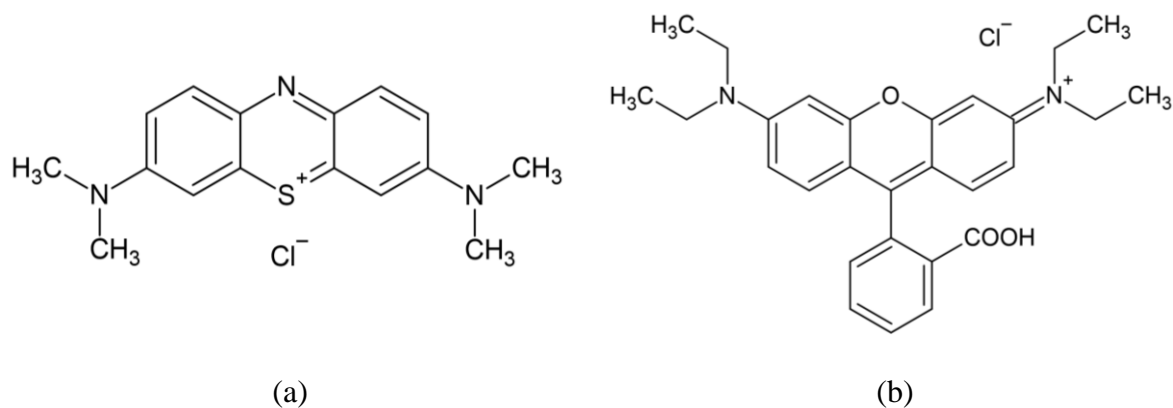


Figura 22. Fórmula estrutural dos corantes (a) azul de metileno²³¹ e (b) rodamina B²³⁷. Fonte: elaborado pelo autor utilizando a versão livre do software ChemSketch.

Os testes foram realizados sob radiação de 6 lâmpadas ultravioleta do tipo UVC de 15 W (Osram) no reator de fotocatalise heterogênea disponível em nosso laboratório, ilustrado na Figura 23a e b, que possui controle de temperatura em 25°C por meio do uso de um banho termostaticado ligado a uma estrutura de serpentinas envolvendo o reator fotocatalítico e, também, com auxílio de uma ventoinha acoplada ao reator. A Figura 23 c ilustra o funcionamento do reator usado no estudo das reações fotocatalíticas para a degradação dos corantes.



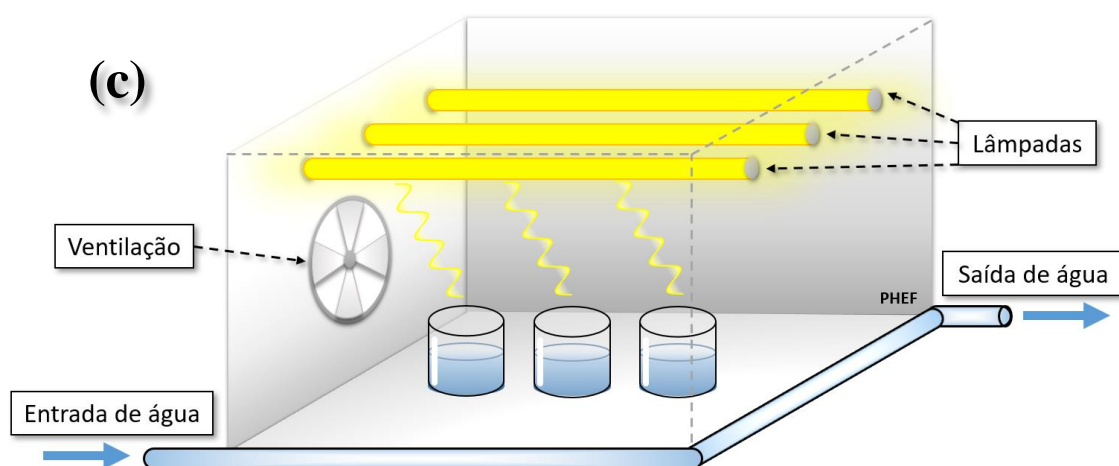


Figura 23. Sistema utilizado no estudo das reações fotocatalíticas de degradação dos corantes: (a) banho termostaticado, utilizado para manter a temperatura do sistema; (b) reator de fotocatalise heterogênea, no qual são colocadas as amostras e submetidas a radiação ultravioleta; (c) Esquema de funcionamento do reator usado na degradação de corante. Fonte: próprio autor.

A cinética química da reação de fotocatalise no processo de degradação foi monitorada por meio da absorbância da solução medida pelo espectrofotômetro UV – VIS Shimadzu UV - 2600, obtendo alíquotas em determinados intervalos de tempos. A associação entre a concentração inicial e concentração para um determinado tempo de reação pode ser obtida por meio da Lei de Lambert-Beer. Como mencionado anteriormente a concentração foi analisada nos comprimentos de ondas de máxima absorção de 665 e 554 nm para o AM e a RB, respectivamente.

A absorbância (*Abs*) é a quantidade de luz absorvida pela solução, podendo ser definida em regimes de baixa concentração conforme a Lei de Lambert-Beer:²³⁸

$$Abs = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (32)$$

em que ε é o coeficiente de absorção molar da espécie em estudo, l é o caminho óptico na solução e c é a concentração molar da solução. As medidas são realizadas com auxílio de uma

2 MATERIAIS E MÉTODOS

cubeta de quartzo cujo caminho óptico é constante. Uma representação pictórica da lei de Lambert - Beer é mostrada na Figura 24.

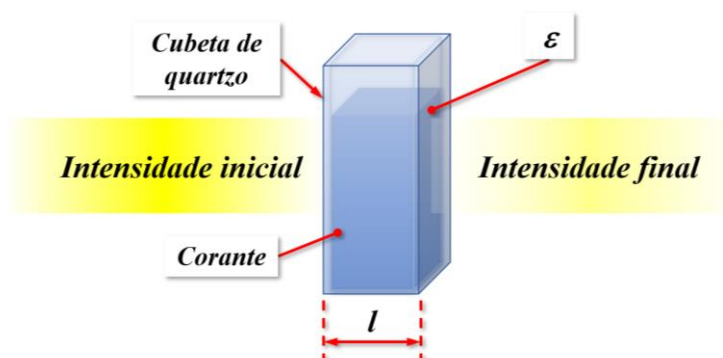


Figura 24. Representação pictórica da lei de Lambert-Beer. Fonte: elaborada pelo autor.

Além do mais, pode-se fazer a seguinte razão:

$$\frac{Abs}{Abs_0} = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot c}{\varepsilon \cdot l \cdot c_0} \quad (33)$$

em que Abs é a absorbância em um determinado tempo de reação, Abs_0 é a absorbância inicial e c_0 é a concentração molar inicial da solução. Os parâmetros ε e l são constantes, portanto, são simplificados na equação. As concentrações molares possuem relações diretas com as concentrações do corante, em um determinado tempo (C) e inicial (C_0), logo:

$$\frac{Abs}{Abs_0} = \frac{C}{C_0} \quad (34)$$

Esta equação permite fazer uma relação entre razões de absorbâncias e razões de concentrações, as quais foram utilizadas para realizar a apresentação dos dados de fotocatalise.

2.4.9 Reações fotocatalíticas de conversão de CO₂

Os ensaios de fotorredução de CO₂ foram realizados conforme metodologia reportada por TORRES e colaboradores (2022).²³⁹ As reações fotocatalíticas de conversão de CO₂ foram realizadas em uma cápsula de quartzo com aproximadamente 50 mg de fotocatalisador em 100 mL de água mili-Q. Em seguida, a dispersão do catalisador foi realizada a purga de CO₂ (99,99 %) durante 15 min (3 mL / min) sob agitação e ausência de luz para remoção de oxigênio e saturação do sistema com CO₂. Posteriormente, a cápsula foi selada com uma tampa de teflon e inserida em um sistema composto por 6 lâmpadas UVC de 15 W (Philips) com temperatura controlada em 25°C sob agitação por 6 horas. A análise dos produtos gasosos foi realizada com 300 µL do *headspace*^{iv} injetado e monitorado em um cromatógrafo gasoso (Thermo TRACE 1310) equipado com uma coluna capilar (carboxen 1010 (30m)) e detectores TCD e FID com metanador, utilizando argônio como gás de arraste. O sistema utilizado nos ensaios de fotorredução de CO₂ está mostrado na Figura 25.

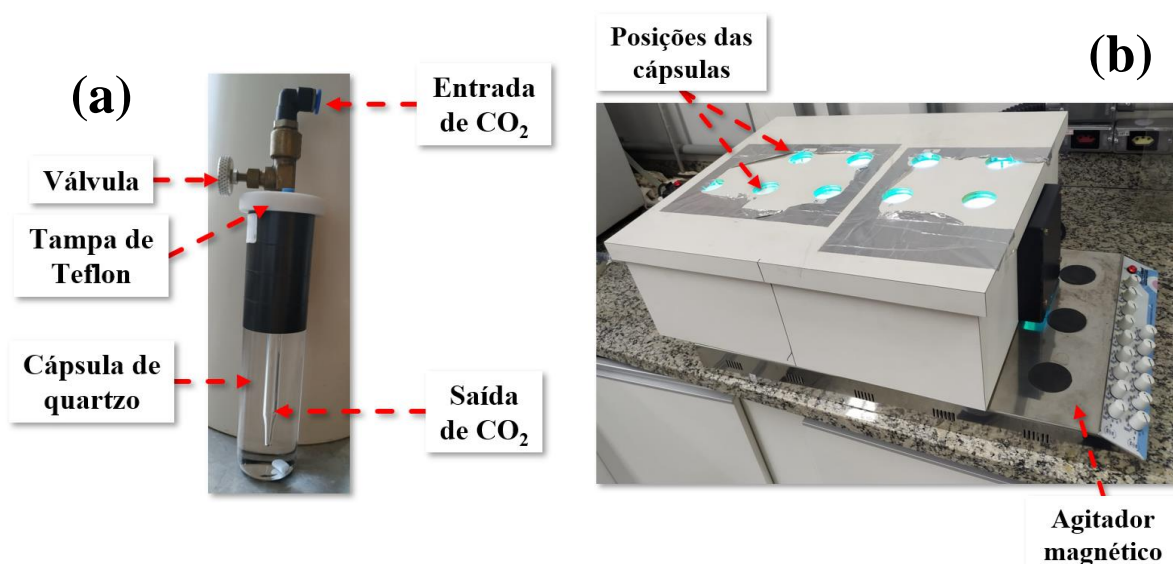
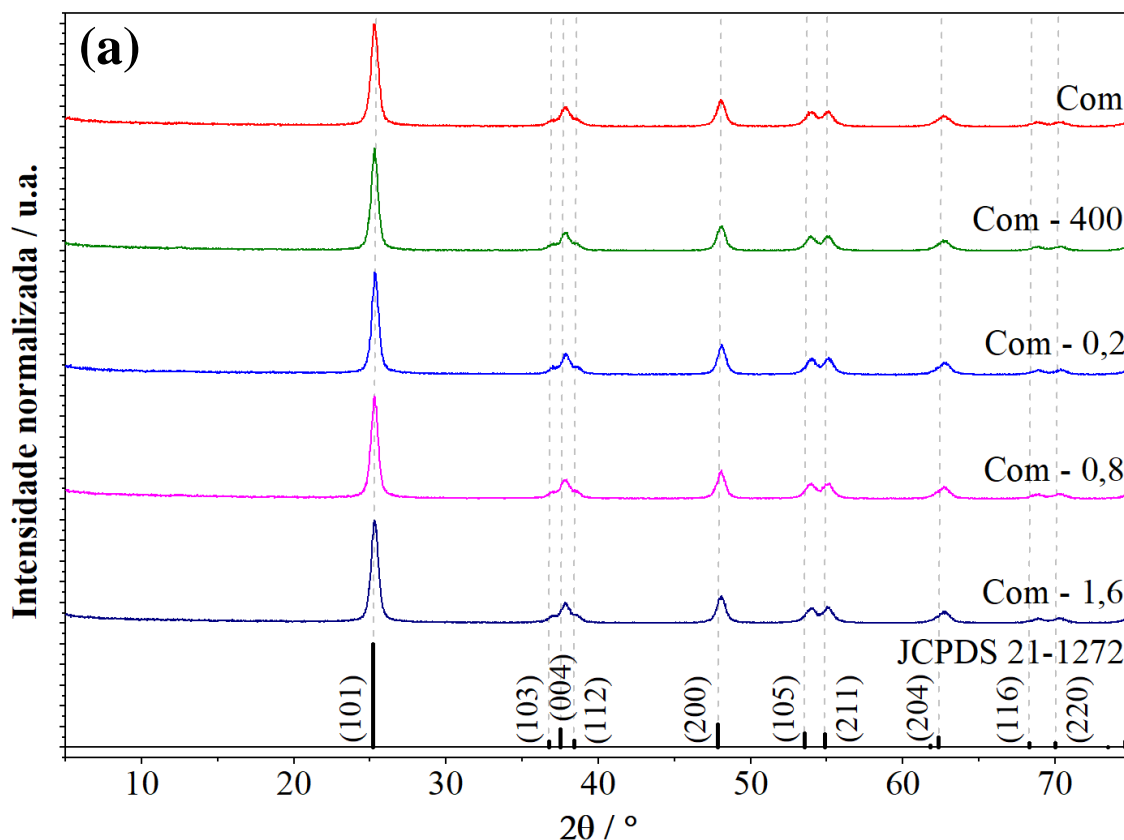


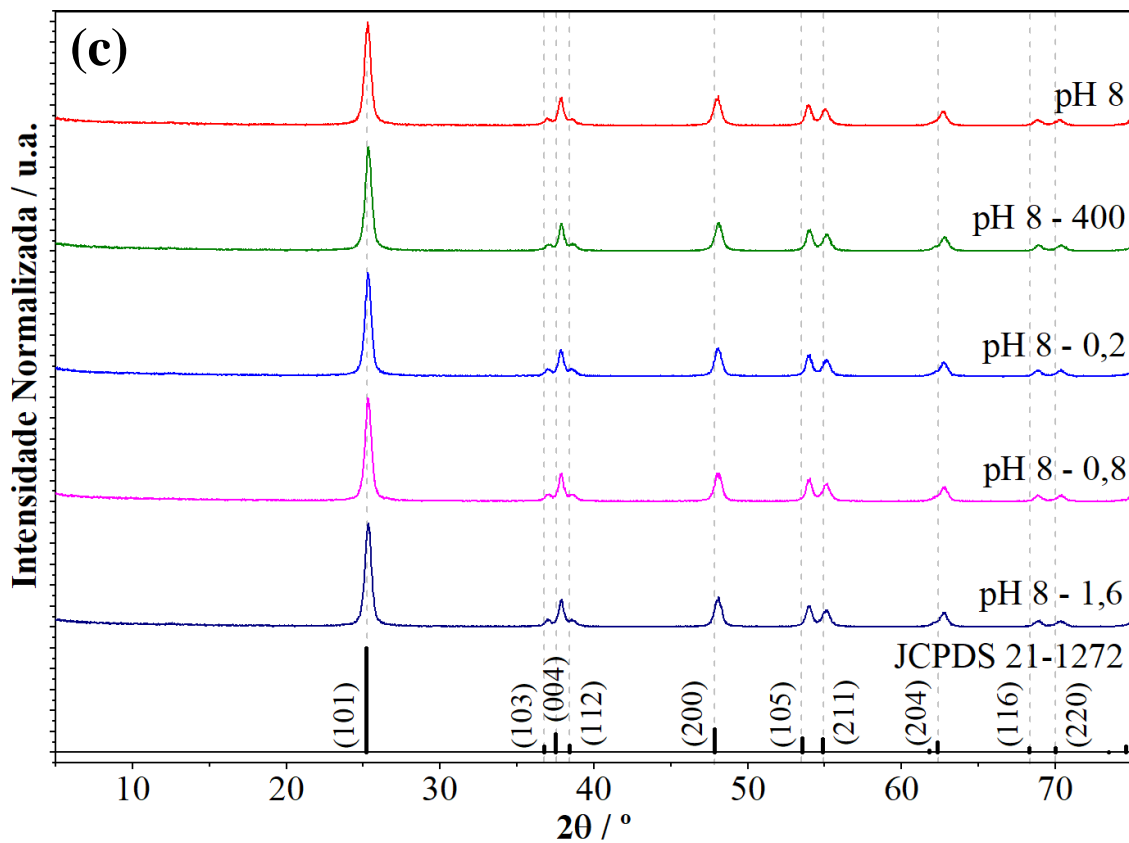
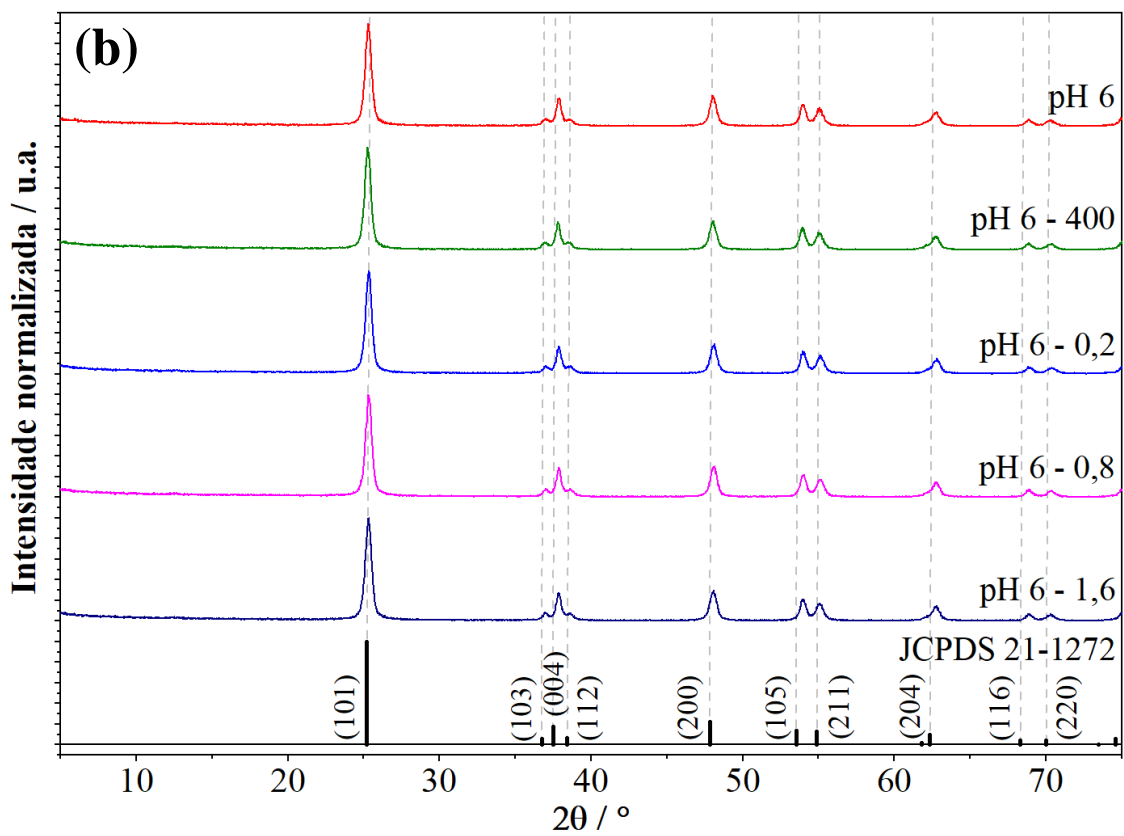
Figura 25. (a) Sistema da cápsula para realizações dos ensaios de conversão do CO₂. (b) Reator para ensaio fotocatalítico de conversão de CO₂. Fonte: elaborada pelo autor.

^{iv} Espaço em cima da lâmina da parte líquida do sistema, na qual ficam parte dos gases produzidos durante a reação.

3 RESULTADOS

Inicialmente, foram realizadas medidas de DRX nas amostras obtidas, sendo os difratogramas apresentados na Figura 26. Os difratogramas foram separados por grupo de amostras, como descrito na seção anterior. Todas as amostras preparadas apresentaram a fase anatase do TiO_2 (JCPDS – 21-1272), sendo que o aumento da proporção de Fe no processo de decoração não provocou alterações significativas e observáveis. O resultado coincide com o trabalho Mendonça & Ribeiro (2011)¹⁹⁰, o qual mostra a formação da mesma fase cristalina para as amostras obtidas nos pH's 6, 8 e 10. Além do mais, o presente resultado também coincide com o trabalho de Xie e colaboradores (2018)³, no qual ao decorar amostras comerciais de TiO_2 com Fe em uma proporção de 0,47 % de massa de Fe_2O_3 em relação ao TiO_2 , não observou picos característicos de outra fase, além da fase anatase do TiO_2 .





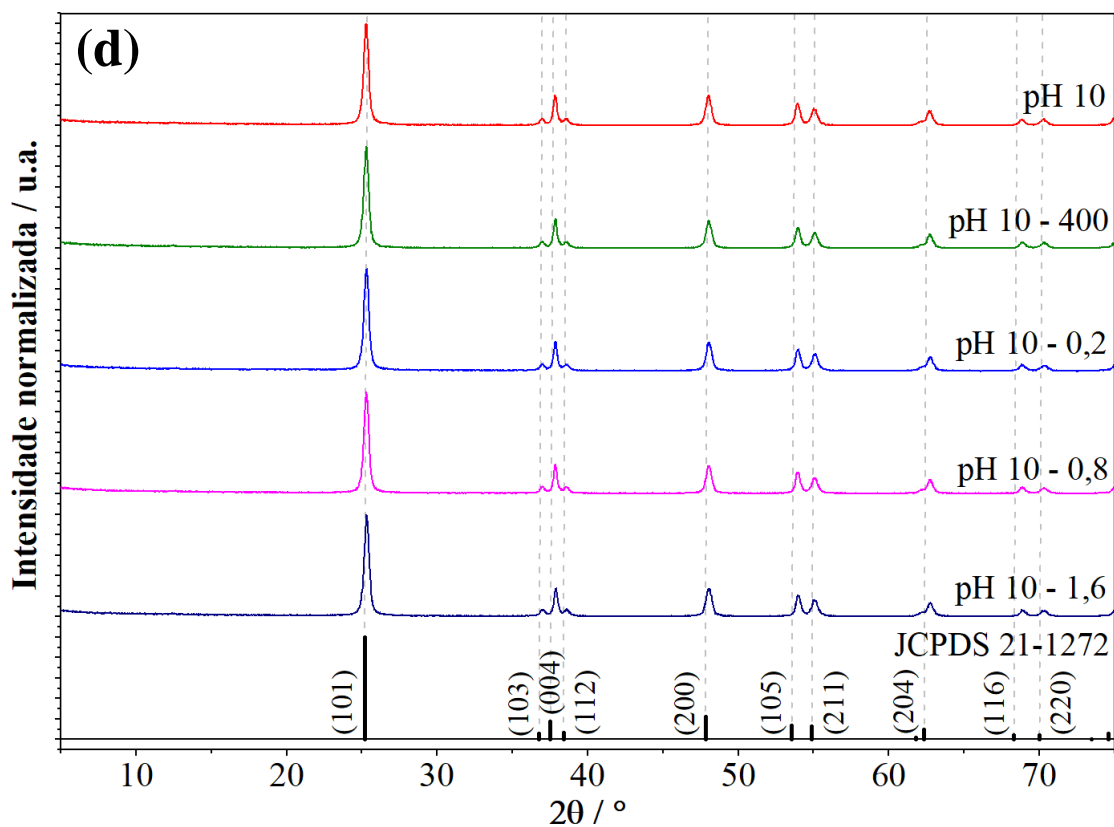


Figura 26. Difractometria de raios X do conjunto de amostras Com (a), pH 6 (b), pH 8 (c) e pH 10 (d). Fonte: elaborada pelo autor.

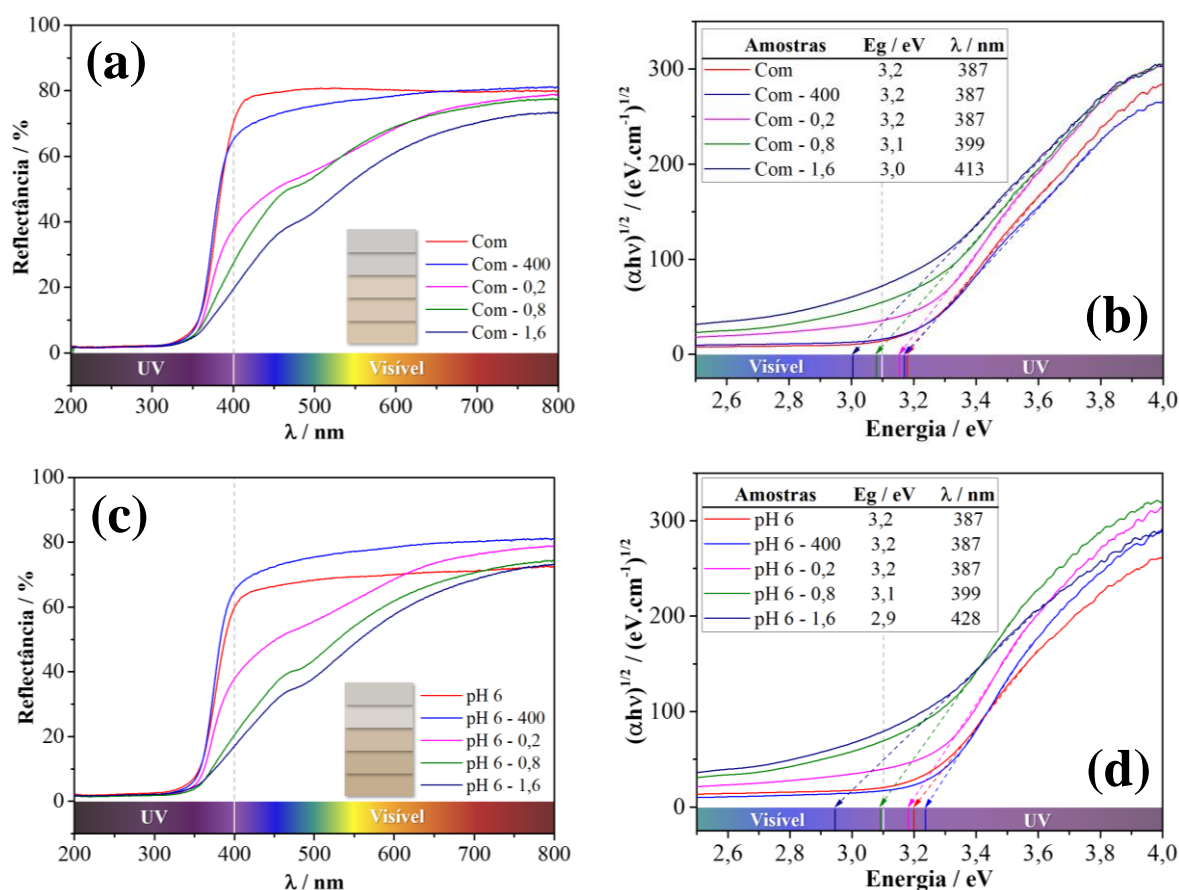
A partir da Equação de Scherrer (Equação 28), calculou-se o tamanho dos cristalitos para cada pico indexado no DRX (Figura 26) de cada amostra. Os dados estão apresentados no Apêndice C. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados se diferenciam entre os grupos de amostras, sendo as amostras do grupo “Com” com menores tamanhos e as amostras do grupo “pH 10” com os maiores. Essa diferença no tamanho de cristalitos está relacionada a mudança de pH do meio reacional, podendo favorecer o crescimento de determinadas faces cristalinas.¹⁹⁰ A decoração com nanopartículas de Fe não provocou alterações significativas nos tamanhos médios dos cristalitos das amostras dentro de um mesmo grupo quando comparadas com a amostra pura e calcinada (com identificação “400”).

O tamanho médio do diâmetro das nanopartículas estimados a partir da média do tamanho dos cristalitos (devido a sua natureza monocristalina) apresentados por Mendonça & Ribeiro

3 RESULTADOS

(2011)¹⁹⁰ para as amostras de pH 6 e pH 8 foram similares, ou seja, sem alterações significativas, como observado neste trabalho, onde as amostras de pH 6 e pH 8 apresentaram tamanhos médios de cristalitos de 16,6 e 16,1 nm, respectivamente.

Para a análise das propriedades óticas das amostras estudadas, realizou-se medidas de espectroscopia por reflectância difusa em função do comprimento de onda (λ) cujos dados foram utilizados na equação de Tauc (Equação 31). Os resultados das análises são apresentados na Figura 27 para os respectivos grupos de amostras. Devido à natureza da transição eletrônica no TiO₂, o qual é um semiconductor de transição eletrônica indireta^{175; 176} e de acordo com o estudo comparativo realizado por López e Gómez (2012)²⁴⁰, adotou-se o valor de $m = 2$ na equação de Tauc. As transformadas de Kubelk-Munk e o gráfico completo da equação de Tauc estão apresentados no Apêndice D.



3 RESULTADOS

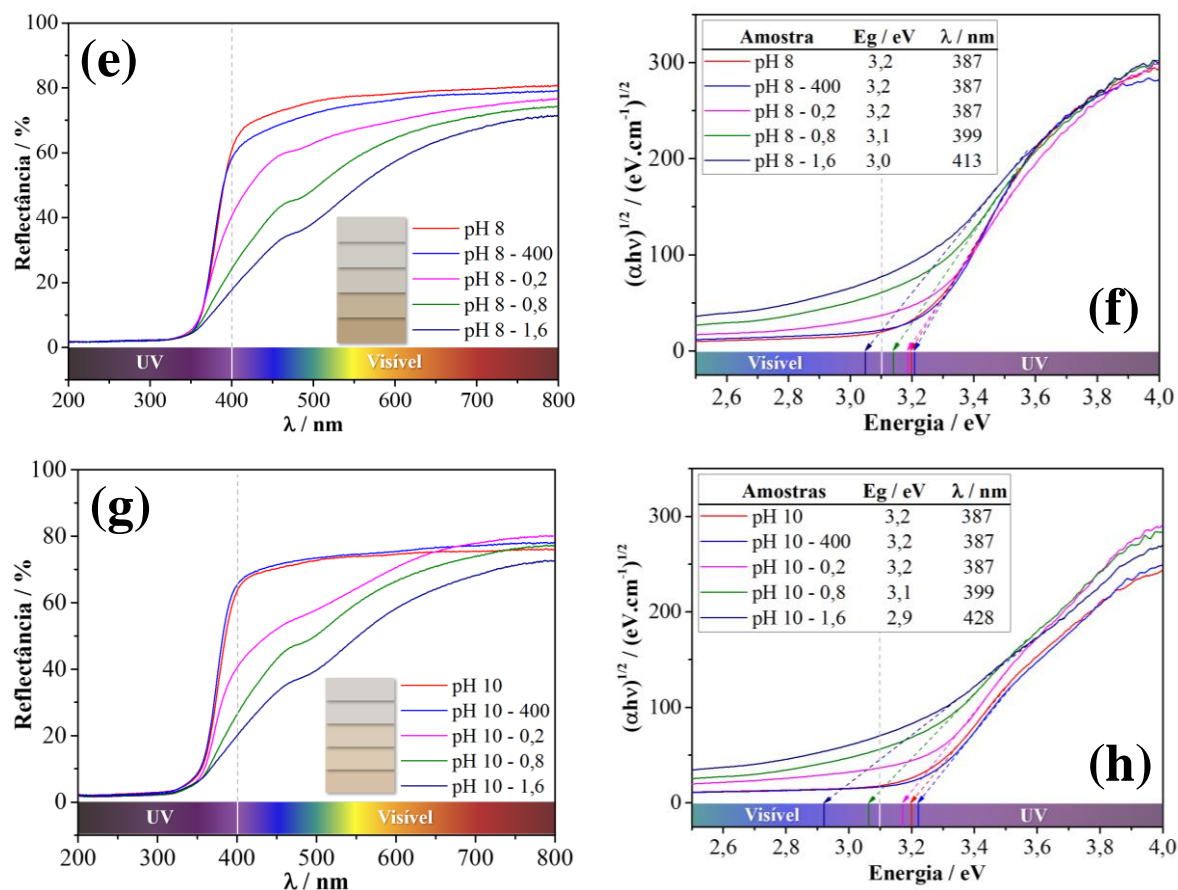


Figura 27. Gráficos de espectroscopia por reflectância difusa no UV-Vis (DRS) em função do comprimento de onda (λ) e da equação de Tauc em função da energia das amostras Com, pH 6, pH 8 e pH 10, respectivamente. A linha tracejada indica a divisão dos espectros eletromagnéticos em visível e ultravioleta (UV). Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados mostram que o aumento da proporção de Fe nas amostras de TiO₂ altera o espectro de reflectância das amostras e uma pequena diminuição da energia de *band-gap* do material, demonstrando uma relação de proporcionalidade inversa. Xie e colaboradores. (2018)³ reportaram um comportamento similar ao decorar o TiO₂ com Fe, levando à uma mudança no espectro de absorvância, ampliando a capacidade de absorção luminosa do material no espectro visível. Outro trabalho que demonstra o mesmo efeito é o de Lee e colaboradores (2016)²⁴¹, o qual também apresentou uma diminuição da energia de *band-gap* do TiO₂ quando decorado com Fe.

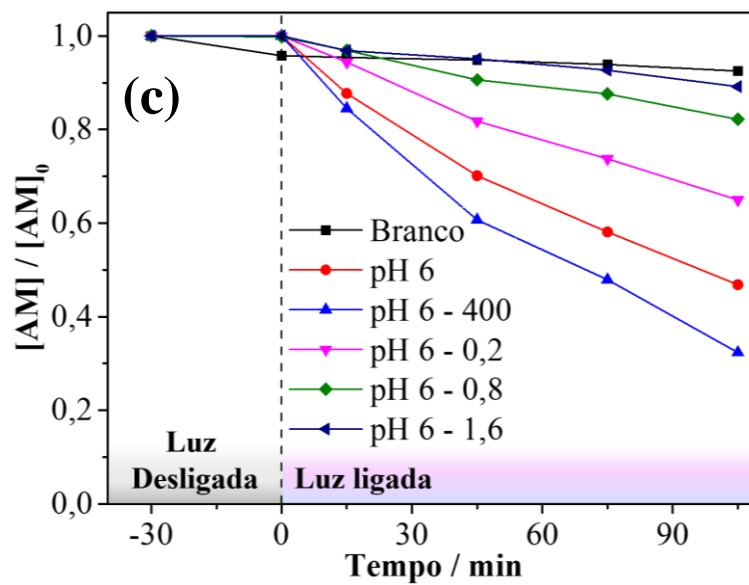
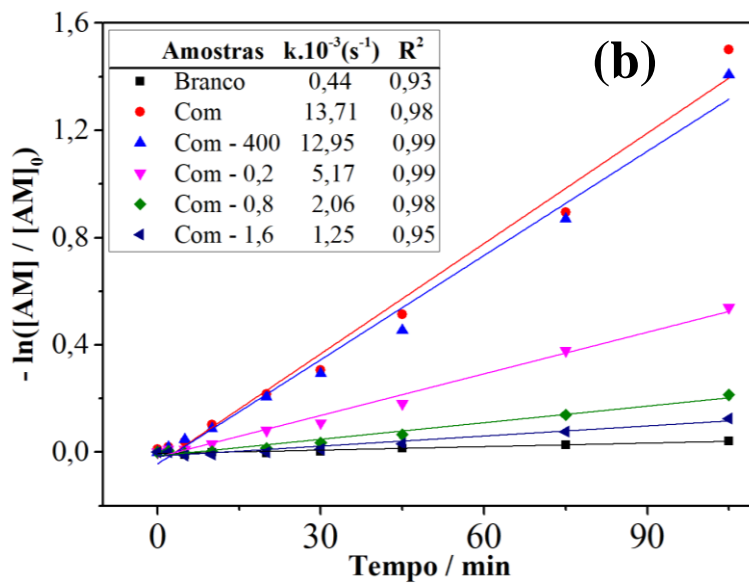
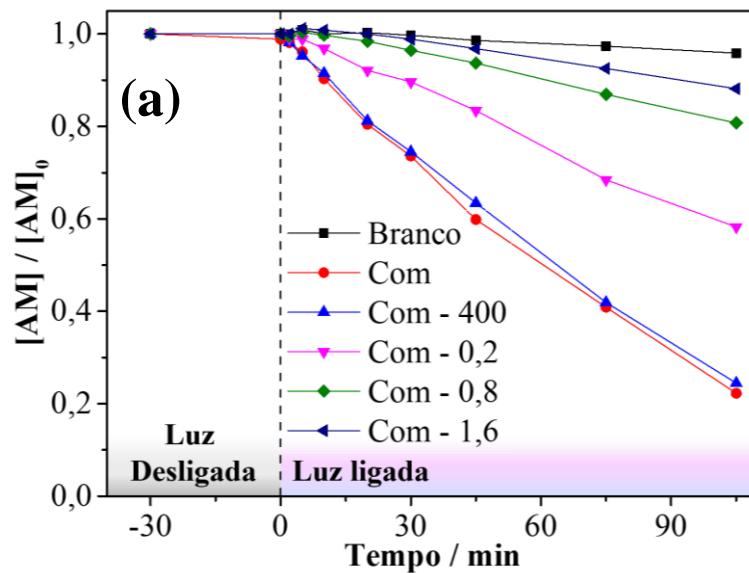
3 RESULTADOS

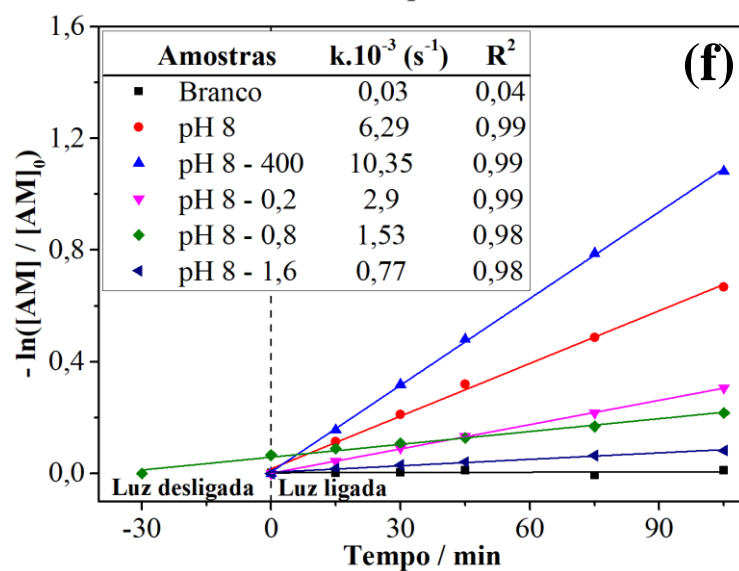
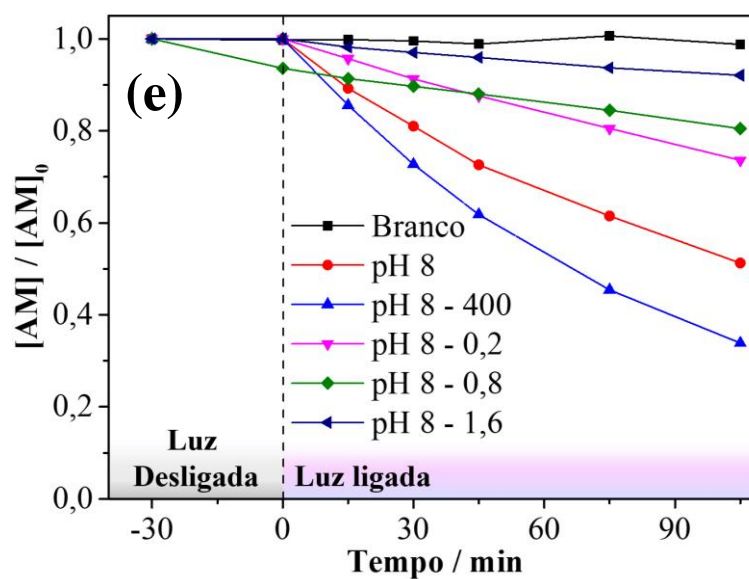
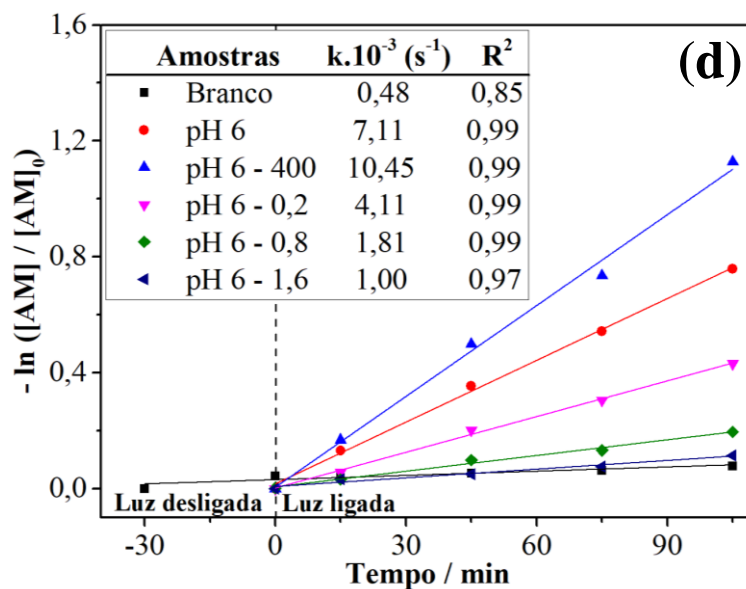
Além disso, as amostras apresentaram mudança de coloração macroscópica significativa, variando de um branco característico do pó de TiO₂ puro para uma coloração com tom amarronzado conforme as cores ao lado da legenda na Figura 27. Assim, fica claro o efeito da presença do Fe nas amostras, independe das condições de síntese, mas sem alteração significativa entre as amostras sintetizadas e as amostras comerciais quando preparadas com a mesma quantidade de Fe.

Após a caracterização inicial das amostras, foram realizados testes de fotodegradação para os corantes AM e RB quando irradiadas na região UV do espectro eletromagnético. Os gráficos de degradação dos corantes em função do tempo estão demonstrados nas Figura 28 e Figura 29, para os corantes AM e RB, respectivamente. Os dados de degradação foram ajustados conforme uma reação de 1ª ordem, dada pela seguinte relação:²⁴²

$$-\ln\left(\frac{[Corante]}{[Corante]_0}\right) = k \cdot t \quad (35)$$

em que [Corante] é a concentração do corante para um determinado tempo t; [Corante]₀ é a concentração inicial do corante; k é a constante de velocidade da reação, sendo característica de cada reação e dependente da temperatura da reação; e t é o tempo.





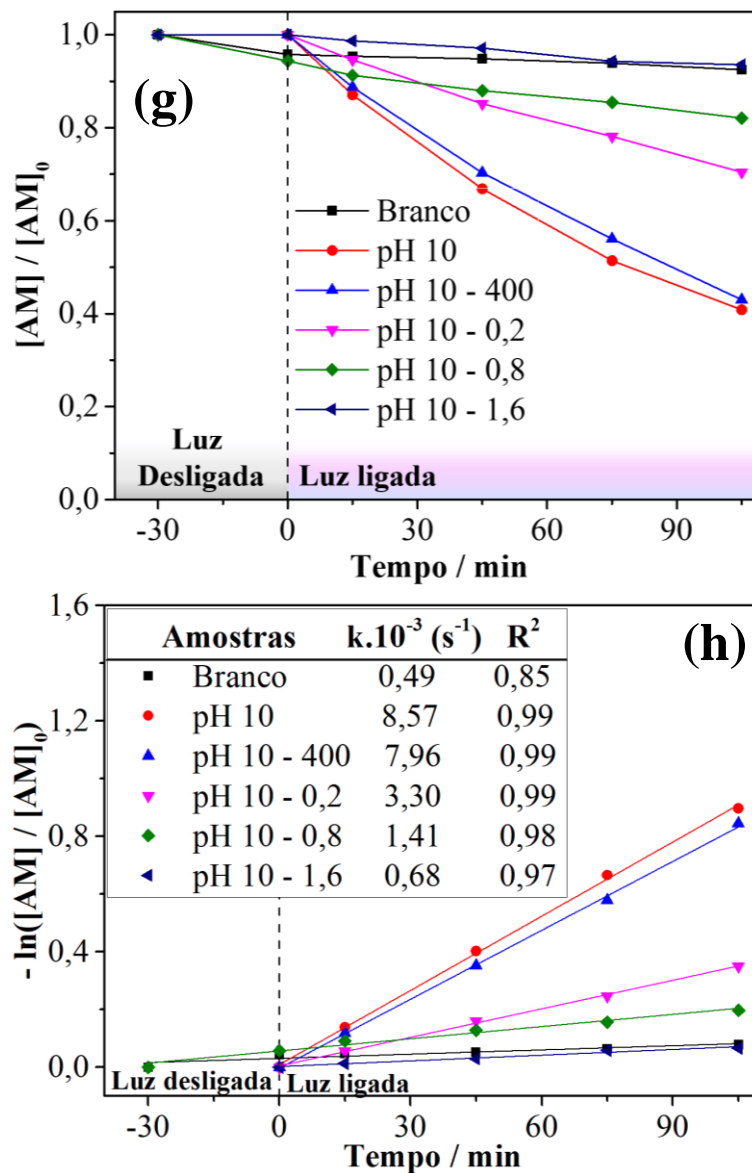
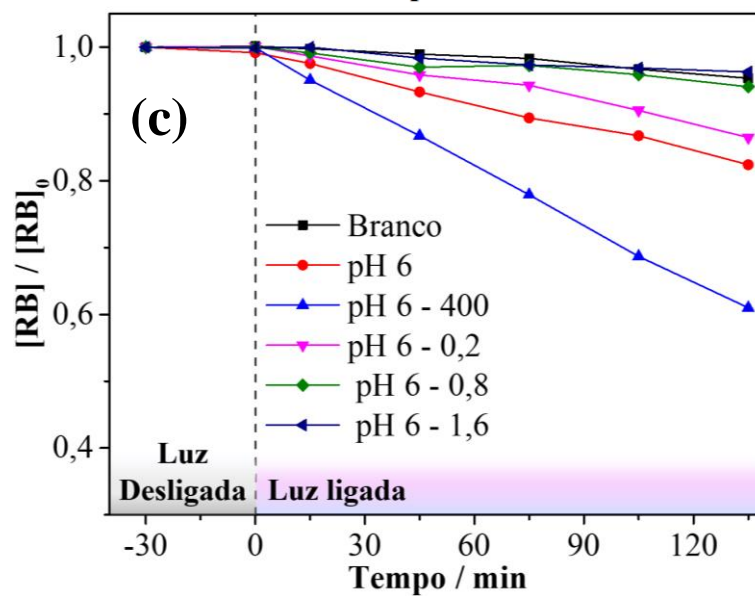
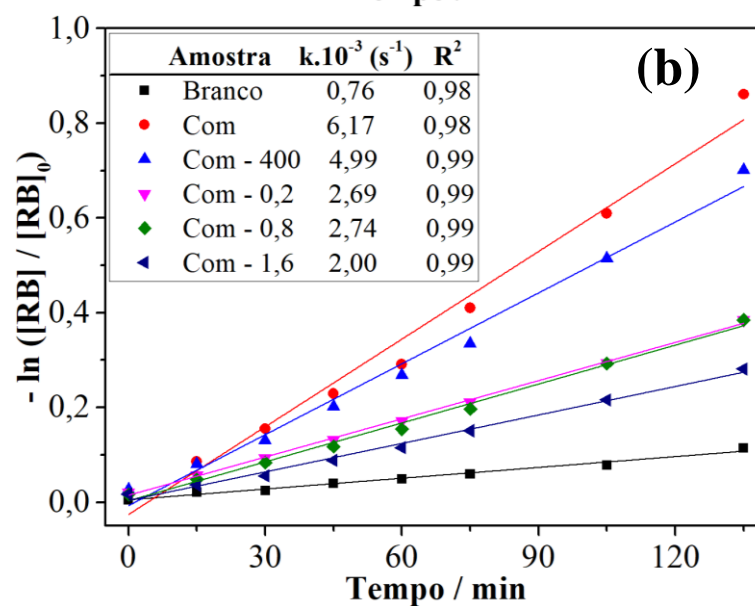
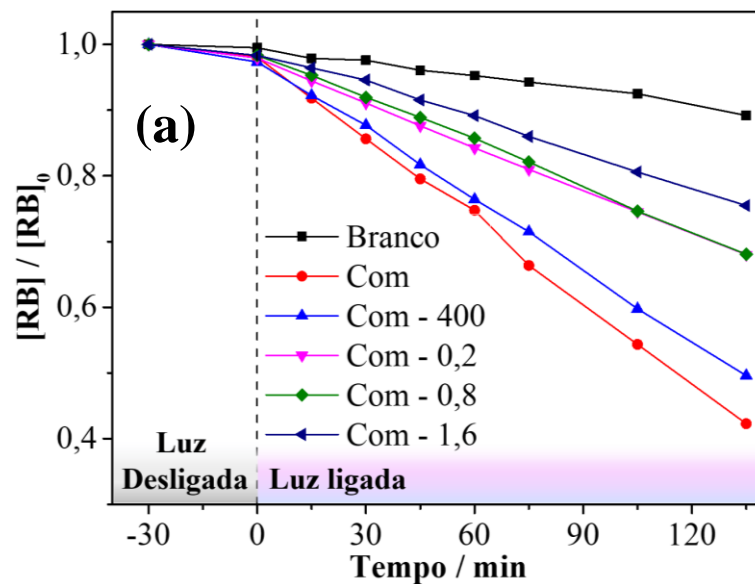
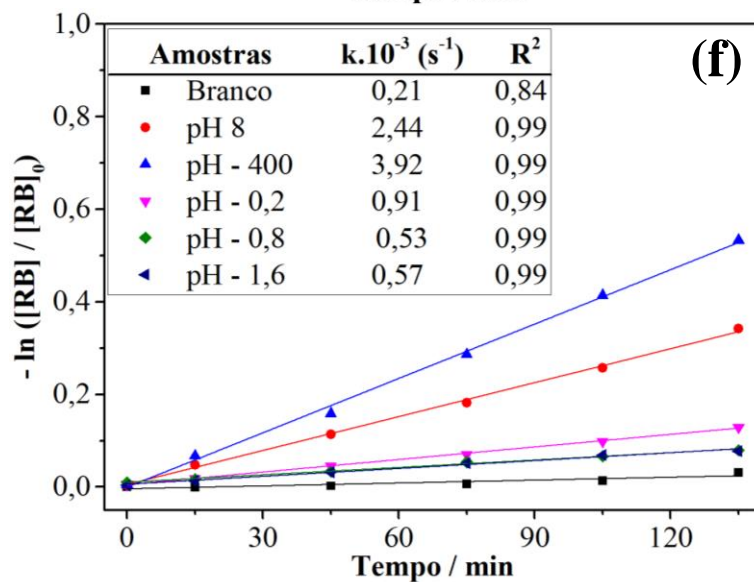
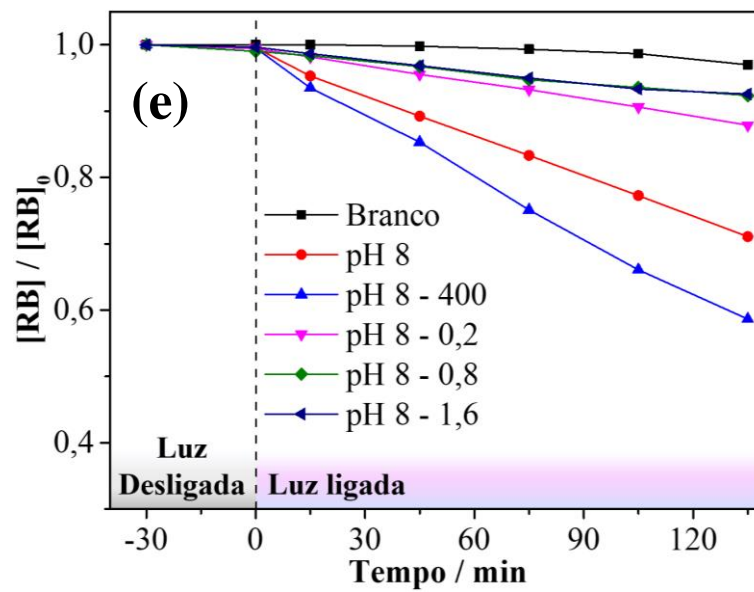
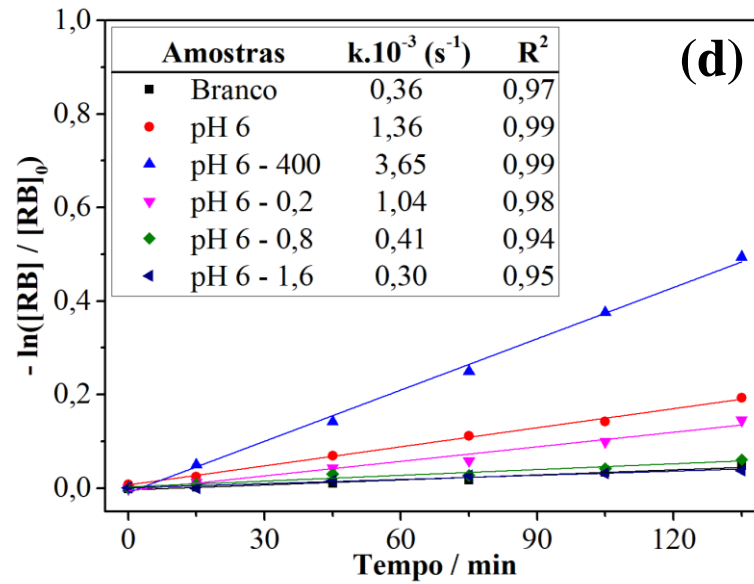


Figura 28. Gráficos da razão entre concentração do azul de metileno (AM) e a sua concentração inicial e do ajuste da cinética química para reação de 1ª ordem dos grupos de amostras Com (a e b), pH 6 (c e d), pH 8 (e e f) e pH 10 (g e h), respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.



3 RESULTADOS



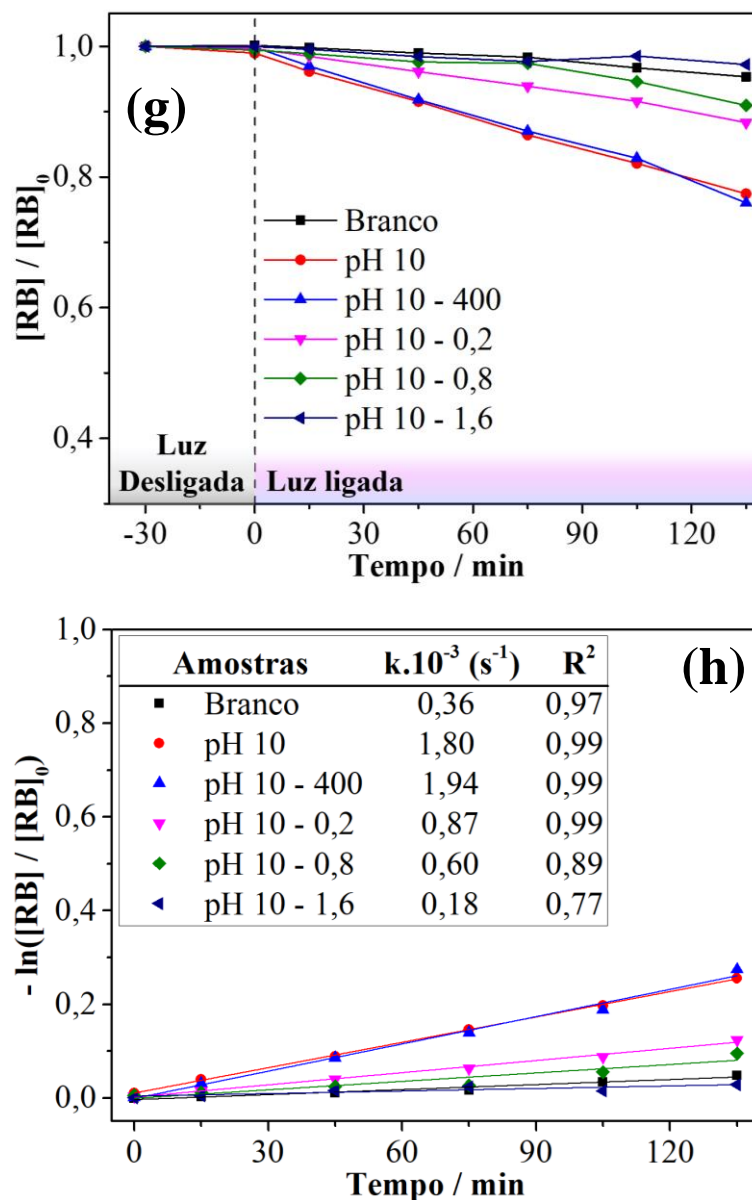


Figura 29. Gráficos da razão entre concentração da rodamina B (RB) e a sua concentração inicial e do ajuste da cinética química para reação de 1ª ordem dos grupos de amostras Com (a e b), pH 6 (c e d), pH 8 (e e f) e pH 10 (g e h), respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

Nos ensaios fotocatalíticos da degradação de ambos os corantes, de maneira geral, não houve adsorção significativa dos corantes nas amostras, efeito que pode ser visualizado ao medir a diferença de absorvância no intervalo de tempo no qual as amostras permaneceram no escuro (luz desligada). Desta forma, pode-se descartar o processo de fotocatalise direta, na qual há a adsorção de corante na superfície do fotocatalisador e as moléculas dos corantes realizam reações de oxirredução diretamente com a superfície.²⁴³

3 RESULTADOS

Analisando os dados apresentados, é possível observar que a amostra comercial pura tem a melhor performance em relação à degradação de ambos os corantes, sendo que o tratamento térmico de 400°C por 4 h resulta na diminuição da sua performance fotocatalítica em relação à degradação do corante RB. Alguns trabalhos na literatura mostram que a degradação do RB está relacionada principalmente a quantidade de defeitos na estrutura cristalina do TiO₂ enquanto a degradação do AM está relacionada principalmente às características superficiais da amostra.²⁴⁴ Ainda, de acordo com os dados, ao comparar apenas as amostras puras sintetizadas e não calcinadas frente a degradação de RB, nota-se que a condição ideal seria a amostra pH 8, conforme os resultados apresentados por Mendonça & Ribeiro (2011)¹⁹⁰, cujas as nanopartículas possuem maior capacidade de hidroxilação superficial.

Os ensaios de degradação de corante também evidenciaram que o acréscimo de Fe na superfície do TiO₂ diminui a capacidade de fotodegradação dos corantes, independente do corante utilizado e/ou do grupo de amostra, sendo um efeito que se repete em todas as amostras. Este efeito pode estar relacionado a dois fenômenos: à presença do Fe na superfície do TiO₂, que poderia ter influência nos sítios ativos presentes na superfície²⁴⁴ ou mesmo em relação ao espalhamento da luz incidente, levando a uma menor eficiência no processo de absorção da luz.²⁴⁵

O processo de calcinação à 400°C / 4h melhorou a capacidade de remoção das amostras pH 6 - 400 e pH 8 - 400, para ambos os corantes. Esse efeito pode estar relacionado a criação de defeitos proporcionada pelo processo de calcinação.²⁴⁶ As amostras pH 8 – 0,8 e pH 10 – 0,8 apresentaram pequena capacidade adsorptiva do corante azul de metileno, desta forma, nos ajustes das retas aos dados conforme a Equação 35, em especial para essas duas amostras, incluiu-se os dados no tempo “– 30 min”.

O trabalho de Chang e colaboradores (2014) que consistiu em estudar o comportamento da inserção de diferentes íons metálicos na superfície do TiO₂, sintetizado por um método sol-

3 RESULTADOS

gel, demonstrou que o acréscimo de Fe na superfície do TiO₂ melhora a performance fotocatalítica do material na degradação do bisfenol A em comparação com o TiO₂ puro. Em contrapartida, o trabalho de Lee e colaboradores (2016)²⁴¹ que consistiu em estudar os efeitos da decoração do TiO₂ com nanopartículas de Fe através da síntese de plasma na fase líquida demonstrou que a adição do Fe na superfície do TiO₂ diminui a capacidade de fotodegradação do herbicida mecoprop sob radiação UV.

Testes em relação a fotorredução de CO₂ também foram realizados nas amostras estudadas. A quantidade de produtos gerados após as 6 horas de irradiação de UV nos ensaios de fotorredução de CO₂ são apresentados na Figura 30. A razão entre CH₄ e CO evidencia o grau de seletividade de uma determinada amostra na produção de CH₄ ou de CO, conforme a Tabela 12 (Apêndice E). Quanto mais alto o valor dessa razão, mais seletivo o material é para a produção de CH₄. As amostras, Com – 400 e pH 10 – 400 apresentam seletividade na formação de CO, não sendo favoráveis para a produção de CH₄. O conjunto de amostras pH 10 apresentaram uma tendência linear na produção CO diretamente proporcional a quantidade de Fe em sua superfície, apresentando baixa eficiência na produção de CH₄. As amostras Com – 0,8 e pH 8 – 400 apresentaram melhor performance na produção de CO. Na produção de CH₄, as amostras “Com” decoradas demonstraram um aumento linear em sua eficiência diretamente proporcional a quantidade de Fe. As amostras pH 6 – 1,6 e pH 8 – 1,6 apresentaram melhores performance na conversão de CH₄.

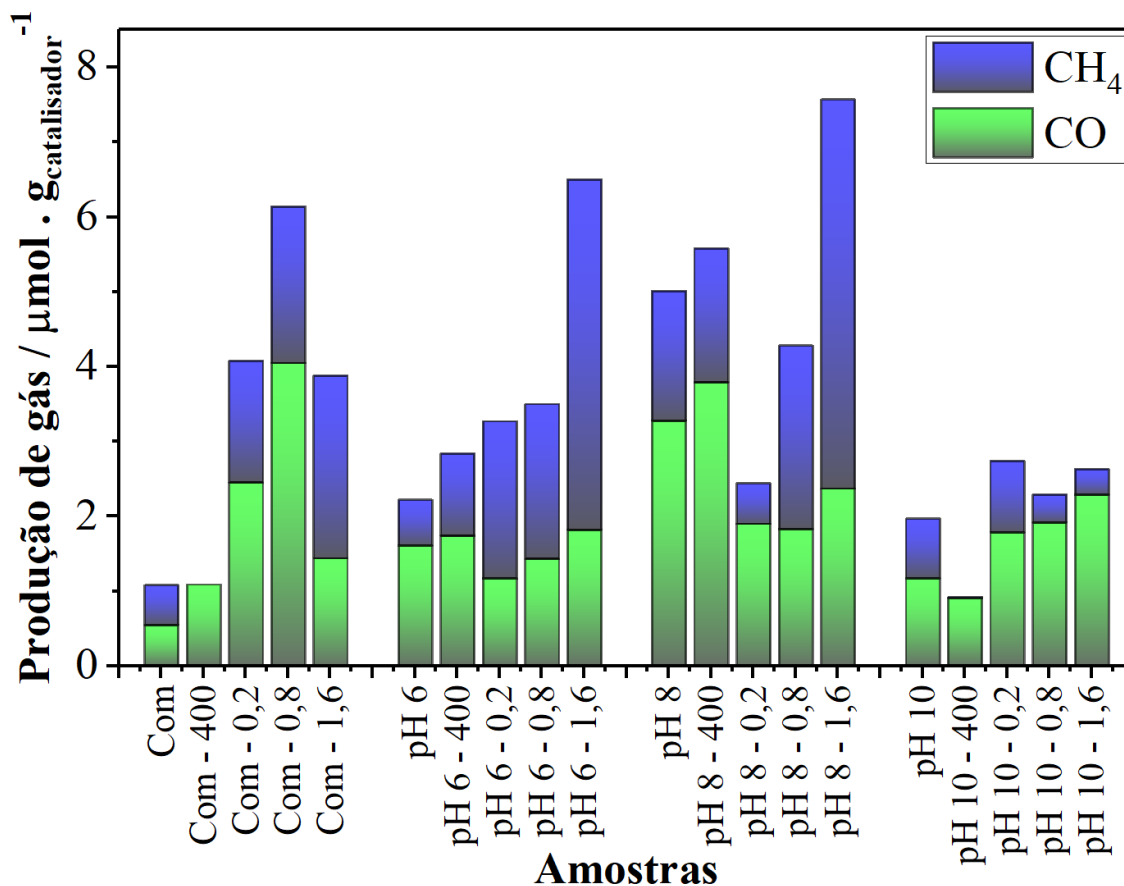


Figura 30. Quantidade de produtos gasosos, CO e CH₄, gerados após as 6 horas de irradiação de UV nos ensaios de fotorredução de CO₂. Fonte: elaborada pelo autor.

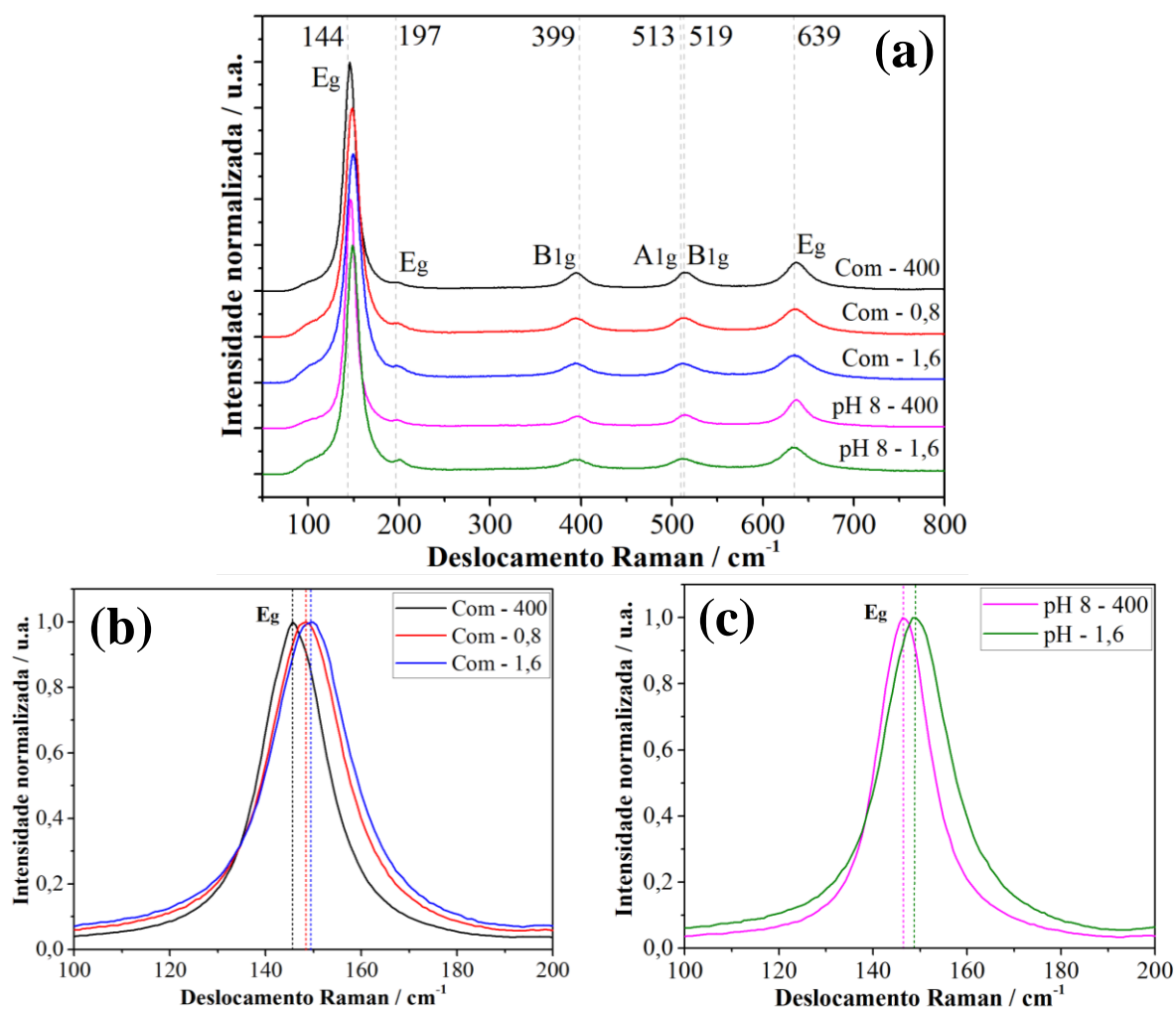
Com o objetivo de compreender os efeitos da presença do Fe nas nanopartículas de TiO₂ e, conseqüentemente, na fotorredução de CO₂, as amostras de performance mais significativa foram escolhidas para análises adicionais.

A Espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as propriedades estruturais das amostras selecionadas de acordo com seu desempenho fotocatalítico. De acordo com a literatura, o TiO₂ apresenta seis modos vibracionais ativos²⁴⁷ em 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}) e 639 cm⁻¹ (E_g).²⁴⁸ A espectroscopia Raman das amostras é apresentada na Figura 31 a, na qual é possível identificar todos os modos vibracionais mencionados. Realizou-se um ajuste de uma curva lorentziana^v ao pico a fim de

^v Os parâmetros dessa curva estão apresentados no Apêndice F.

3 RESULTADOS

obter dados como suas posições e largura a meia altura (FWHM), Tabela 4. Utilizou-se o ajustes do pico 144 cm^{-1} (E_g), cujos dados estão apresentados nas Figura 31 b e c, pois alterações para valores superiores do número de onda desse modo vibracional são atribuídos a presença de vacâncias de oxigênio²⁴⁹ ou ao tamanho de cristalito.²⁵⁰ As Figura 31 b e c mostram os deslocamentos desse pico nos conjuntos de amostras Com e pH 8, respectivamente. Ao comparar os pares de amostras Com-400 e Com-1,6 e pH 8-400 e pH 8-1,6, os extremos com relação a quantidade do Fe, observa-se uma variação na posição do pico, assim como um alargamento deste pico, podendo estar relacionada a uma interdifusão do Fe na rede cristalina do TiO_2 , o que alteraria seus modos vibracionais²²³, indicando uma possível dopagem superficial do TiO_2 com o Fe.²⁴⁴



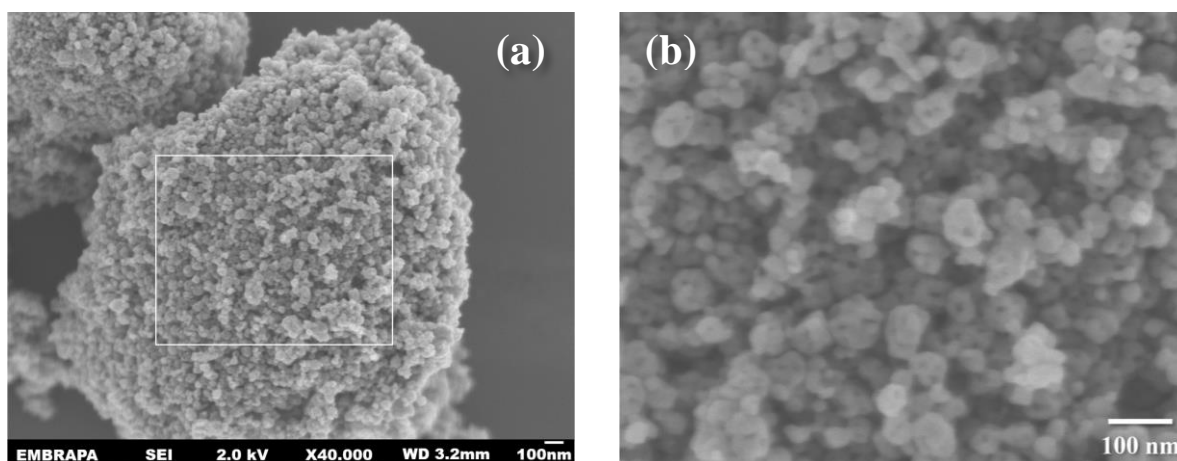
3 RESULTADOS

Figura 31. (a) Gráfico de espectroscopia Raman das amostras Com – 400, Com – 0,8, Com – 1,6, pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6. Gráfico de espectroscopia Raman dos picos de maior intensidade (E_g , em torno de 144 cm^{-1}) das amostras (b) Com – 400, Com – 0,8, Com – 1,6 e das amostras (c) pH 8 – 400 e pH 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.

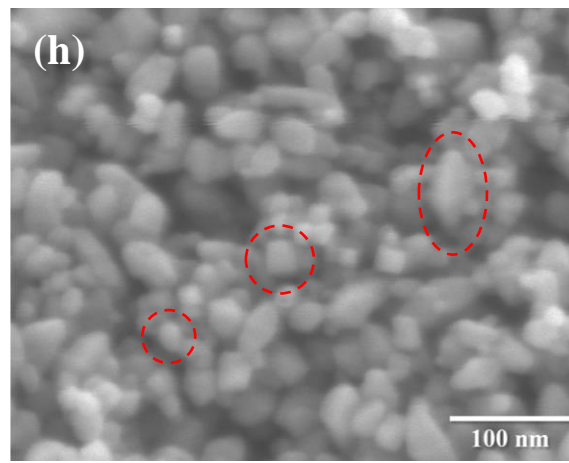
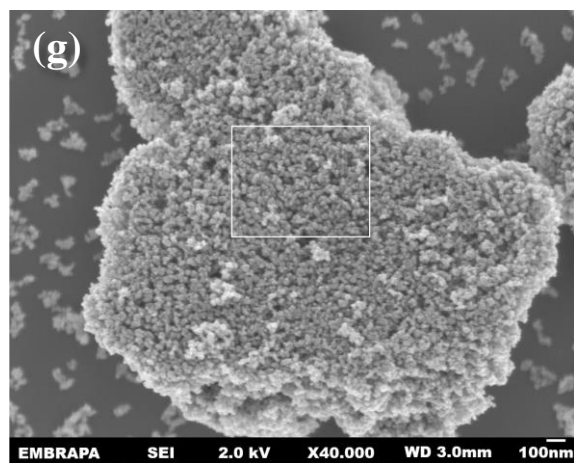
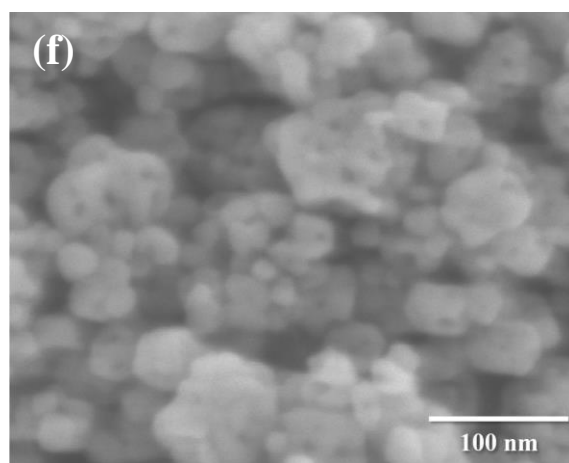
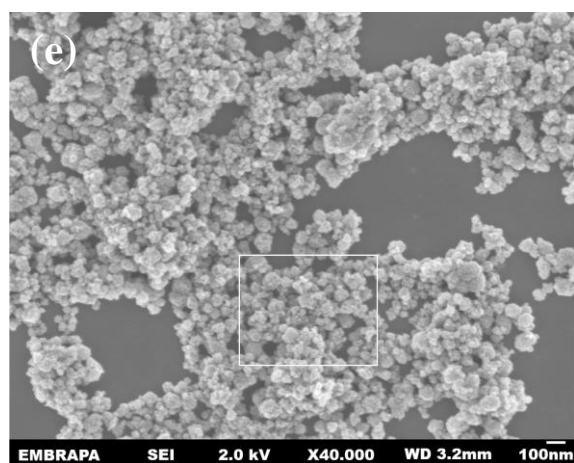
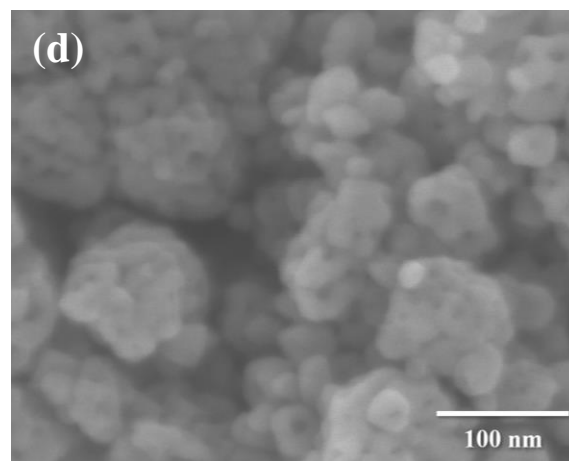
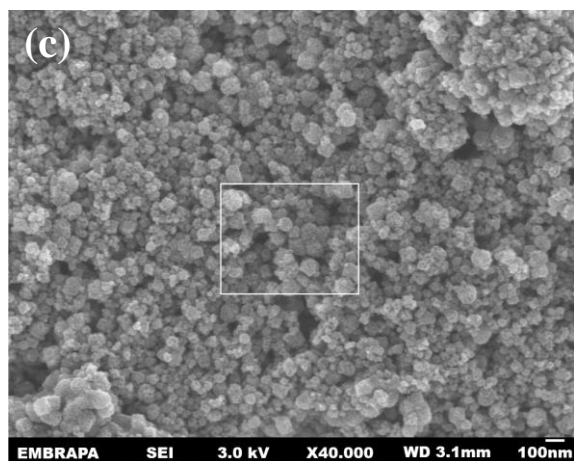
Tabela 4. Deslocamento Raman modo vibracional E_g localizado em 144 cm^{-1} , conforme Figura 31 b e c.

Amostra	Deslocamento Raman	FWHM	R^2
Com - 400	146	16	0,99832
Com – 0,8	148	19	0,99775
Com – 1,6	149	20	0,99679
pH 8 - 400	147	13	0,9978
pH 8 – 1,6	149	17	0,99705

Imagens obtidas através da MEV possibilitaram analisar a morfologia e o tamanho das nanopartículas, as quais são apresentadas na Figura 32. No presente trabalho, foram analisadas apenas as imagens das amostras Com - 400, Com - 0,8, Com – 1,6, pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6, pois foram as que demonstraram resultados mais promissores na fotorredução de CO_2 . A Figura 33 mostra a distribuição do tamanho das nanopartículas.



3 RESULTADOS



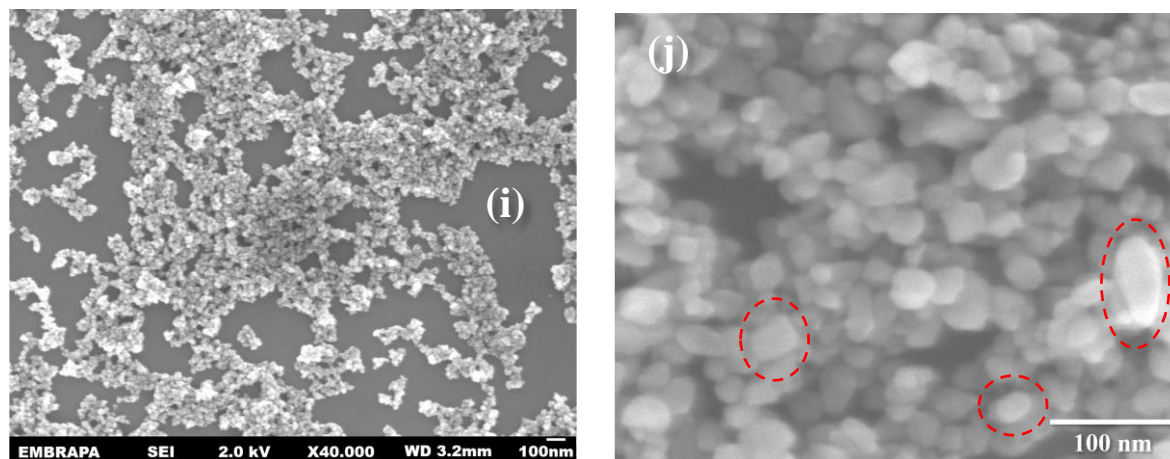


Figura 32. Imagens de MEV das amostras: Com - 400 (a e b), Com - 0,8 (c e d), Com - 1,6 (e e f), pH 8 - 400 (g e h) e pH 8 - 1,6 (i e j). Nos destaques em vermelho estão localizadas nanopartículas de diferentes morfologias. Os retângulos brancos nas imagens de menor magnificação representam a região analisada para gerar as imagens de alta magnificação. Fonte: elaborada pelo autor.

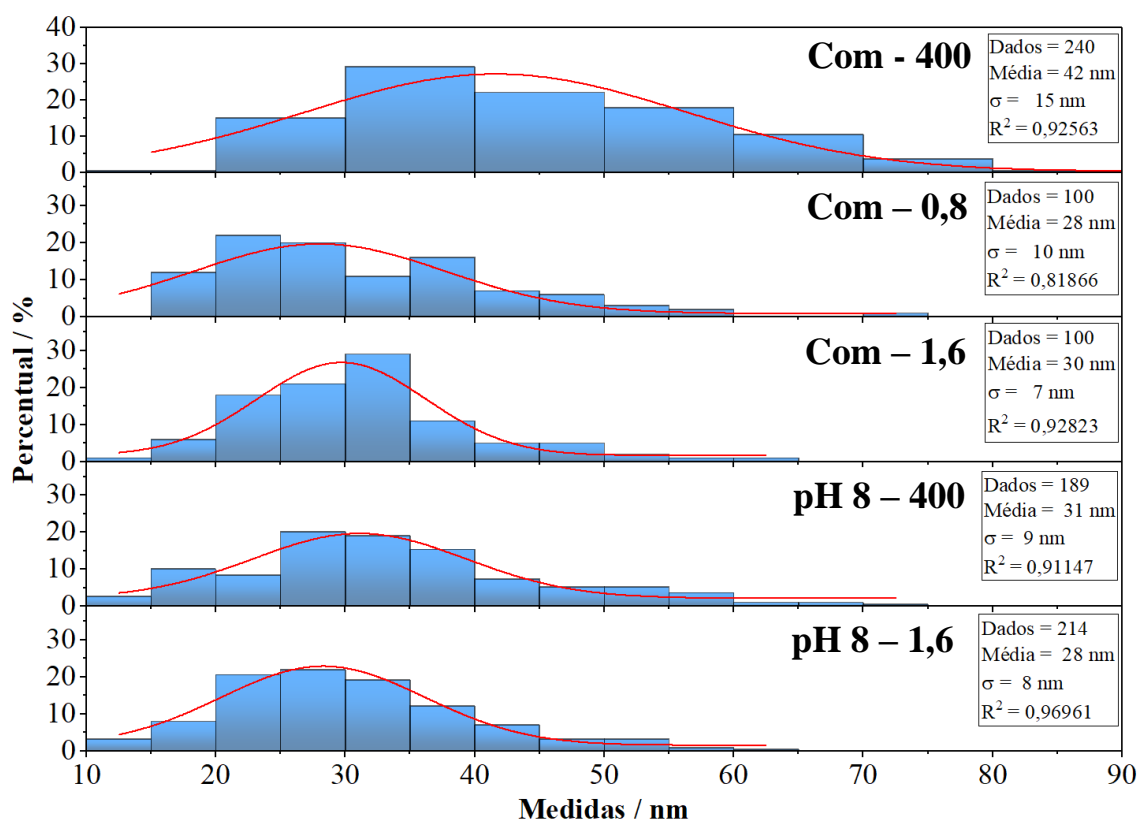


Figura 33. Distribuições dos tamanhos de partículas obtidas a partir das imagens de MEV de alta magnificação das amostras Com - 400, Com - 0,8, Com - 1,6, pH 8 - 400 e pH 1,6 apresentadas na Figura 32. Fonte: elaborada pelo autor.

3 RESULTADOS

As amostras do grupo Com apresentaram uma morfologia isotrópica se aproximando do formato de uma esfera, mas sem apresentar uma homogeneidade em relação aos tamanhos. Ainda, é possível observar que a presença de Fe nessas amostras levam a uma diminuição no tamanho médios dessas partículas.

As amostras do grupo “pH 8” apresentaram morfologias com faces cristalinas mais bem definidas e expostas quando comparadas com o grupo de amostras “Com”, o que deve estar relacionado à tendência de crescimento em determinados planos cristalográficos, Figura 32. As amostras pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6 apresentaram os tamanhos médios de nanopartículas de (31 ± 9) e (28 ± 8) nm, respectivamente, indicando que a presença de Fe não alterou de maneira significativa as dimensões ou mesmo a morfologia das partículas. No trabalho Mendonça & Ribeiro (2011)¹⁹⁰, foi relatado para as amostras obtidas em pH 8 morfologias apenas esféricas, no entanto, é possível observar nas imagens, mesmo que em menor quantidade, outros tipos de morfologia similar a demonstrada nas Figura 32 g - j. A diferença na quantidade de partículas com morfologias distintas entre a amostra obtida no pH 8 por Mendonça & Ribeiro (2011)¹⁹⁰ e as amostras pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6 pode estar relacionada ao tratamento térmico de 400°C por 4 horas que foi realizado nessas duas últimas amostras. Segundo Xie e colaboradores (2018)³ houve alteração da morfologia em função da presença de Fe, ocorrendo a formação de nanopartículas de morfologia cúbica, nas concentrações 1,12 % de massa de Fe as quais foram atribuídas às características da hematita (Fe_2O_3), o que não foi observado neste trabalho.

Análise por MET também foram realizadas para as amostras selecionadas, contendo maior quantidade de Fe, isto é, Com – 1,6 e pH 8 – 1,6, Figura 34 a e b, respectivamente. Através destas imagens é possível confirmar as observações obtidas através das análises de MEV, de forma que as amostra comercial possui morfologia com faces menos definidas e expostas em comparação com a amostra sintetizada, e que, a presença do Fe não altera de maneira significativa a morfologia das amostras.

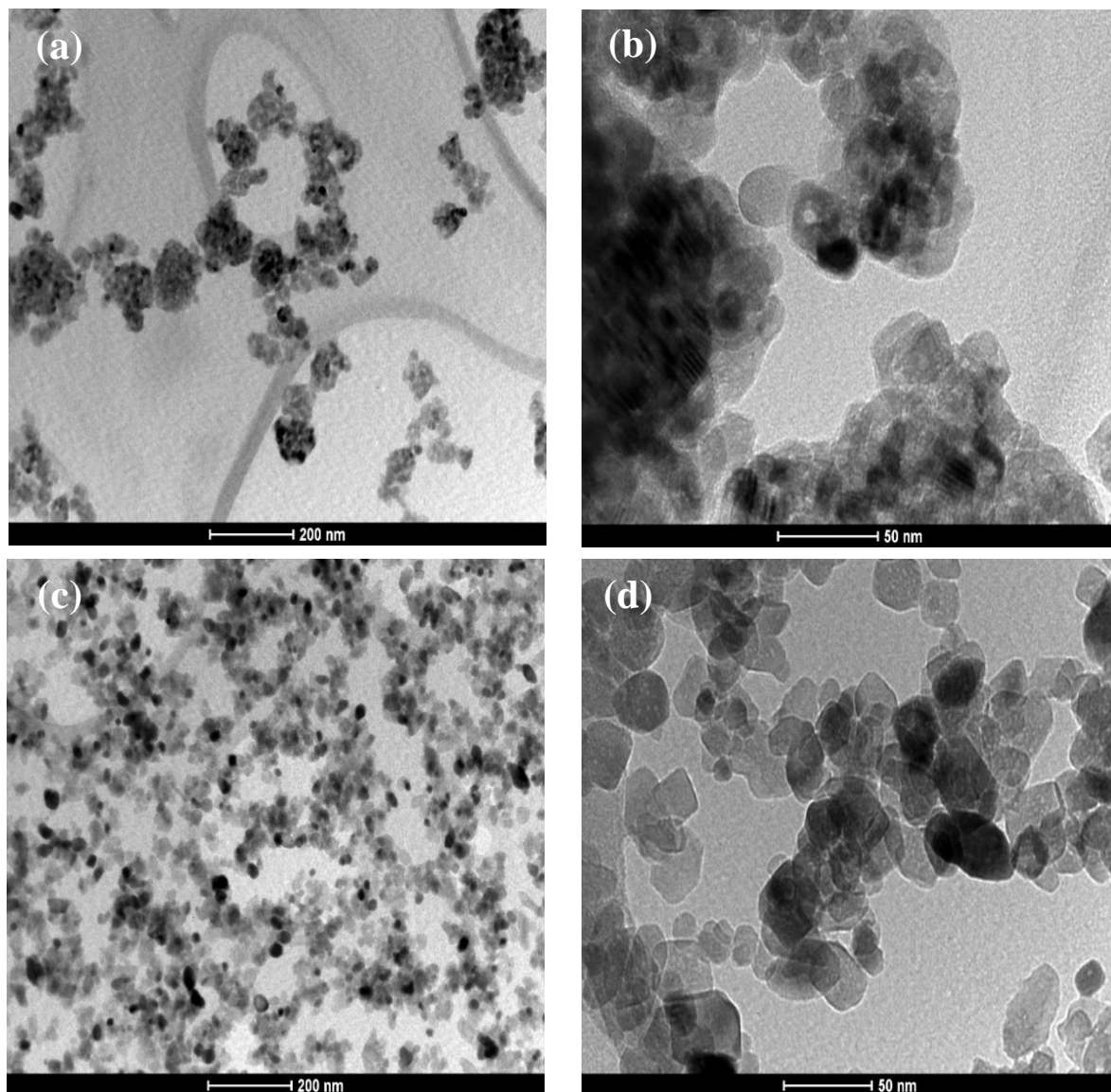


Figura 34. Imagens de MET das amostras Com – 1,6, (a e b); e pH 8 – 1,6, (c e d). Fonte: elaborada pelo autor.

Imagens de MET de alta resolução (HRTEM) também foram obtidas para estas amostras, como pode ser observado na Figura 35 e Figura 36 a e b. Imagens de HRTEM com suas respectivas transformadas de Fourier confirmam a natureza monocristalina (Figura 35 e 36 b), como esperado para estas amostras, assim como não foi possível observar indícios de alguma segregação ou presença de outras fases cristalinas em função da presença de Fe.

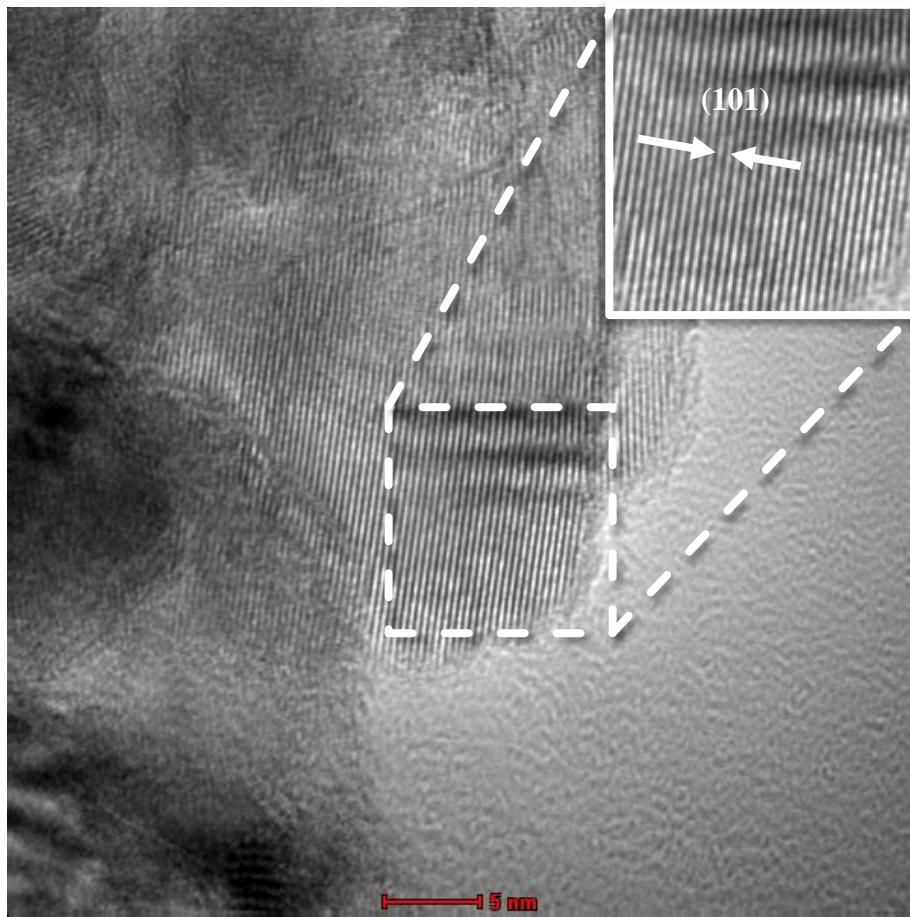


Figura 35. Imagens de HRTEM da amostra Com - 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.

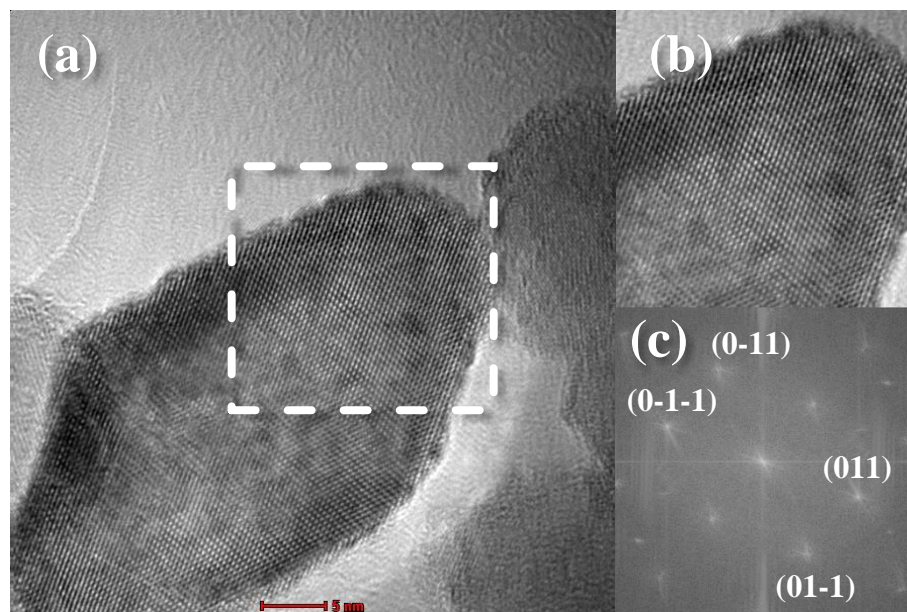
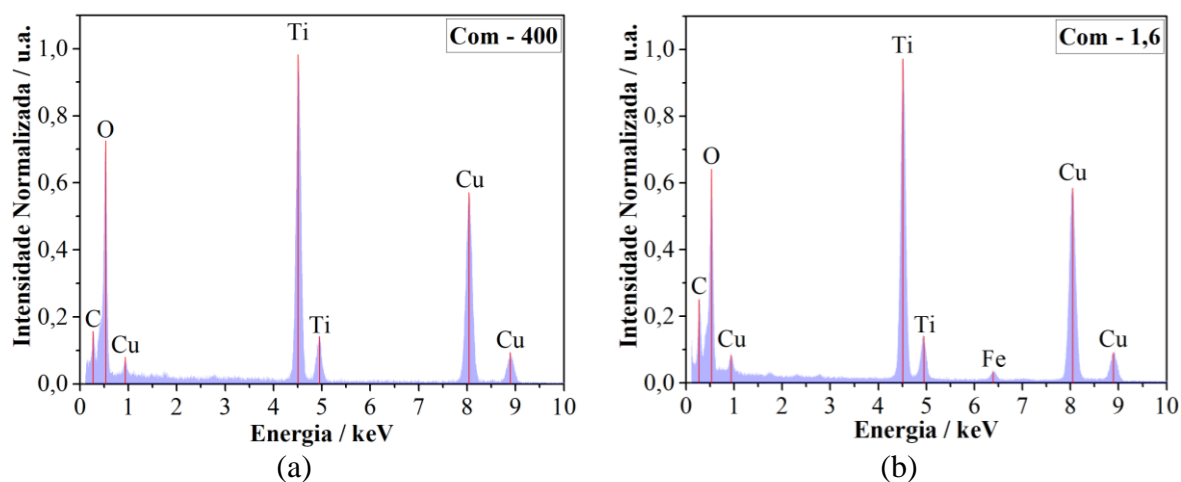


Figura 36. (a) e (b) Imagens de HRTEM das amostras pH 8 - 1,6. (c) Transformada de Fourier (TF) da imagem apresentada em (b). Fonte: elaborada pelo autor.

3 RESULTADOS

Medidas de EDX também foram realizadas, como apresentadas na Figura 37. Interessante notar que, os dados obtidos descartam a possível presença de Cl proveniente do FeCl_3 , utilizado como fonte de Fe no processo de decoração, pois não há picos correlacionados nas energias 2,62239, 2,62078, 2,8156 keV referentes as transições $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$, respectivamente, do Cl.²⁵¹ Os picos referentes aos elementos C e ao Cu estão relacionados ao filme de suporte e a grade do porta amostra, respectivamente. Desta forma, o gráfico de EDX confirma a presença de Fe nas nanopartículas de TiO_2 sem a presença de impurezas. Conforme os dados da Tabela 6, as proporções mássicas apresentadas nas amostras Com – 1,6 (2,16 % m Fe) e pH 8 – 1,6 (2,27 % m Fe) divergem da proporção nominal adotada no processo de decoração de 1,6 % m Fe, sendo ambos os valores superiores aos valores nominais, de 1,6 % de massa de Fe com relação ao TiO_2 . Esta divergência pode ser explicada pelo fato da técnica de EDS ser considerada uma análise semiquantitativa e, também, pela possibilidade do Fe não estar distribuído de maneira totalmente homogênea na partícula, uma vez que a medida foi realizada de maneira pontual.



3 RESULTADOS

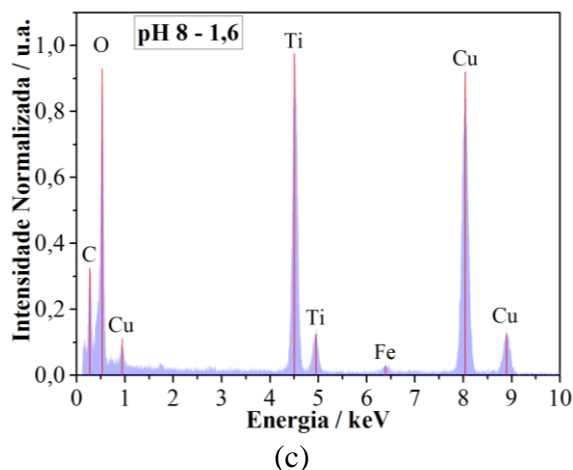


Figura 37. Gráficos da análise de EDX das amostras: Com – 400 (a), Com – 1,6 (b) e pH 8 – 1,6 (c). Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 5. Dados obtidos da análise de EDX.

Amostra	Elemento	Transição de referência	Proporção mássica (%)	Proporção atômica (%)	Incerteza
Sigma - 400	O	K	39,92	66,27	0,42
	Ti	K	60,37	33,72	0,36
Sigma – 1,6	O	K	36,96	63,82	0,22
	Ti	K	60,87	35,10	0,21
	Fe	K	2,16	1,07	0,05
pH 8 – 1,6	O	K	46,12	72,06	0,48
	Ti	K	51,50	26,87	0,38
	Fe	K	2,37	1,06	0,09

Ainda, com o objetivo de melhor compreender a distribuição do Fe nas nanopartículas estudadas foram realizados um mapeamento em linha pela técnica de EDX, Figura 38. Nestes gráficos, é possível observar que para ambas as amostras, não é possível identificar regiões significativas com maior quantidade de Fe nas regiões estudadas, confirmando os resultados apresentados que indicam que não há segregação de fase do Fe.

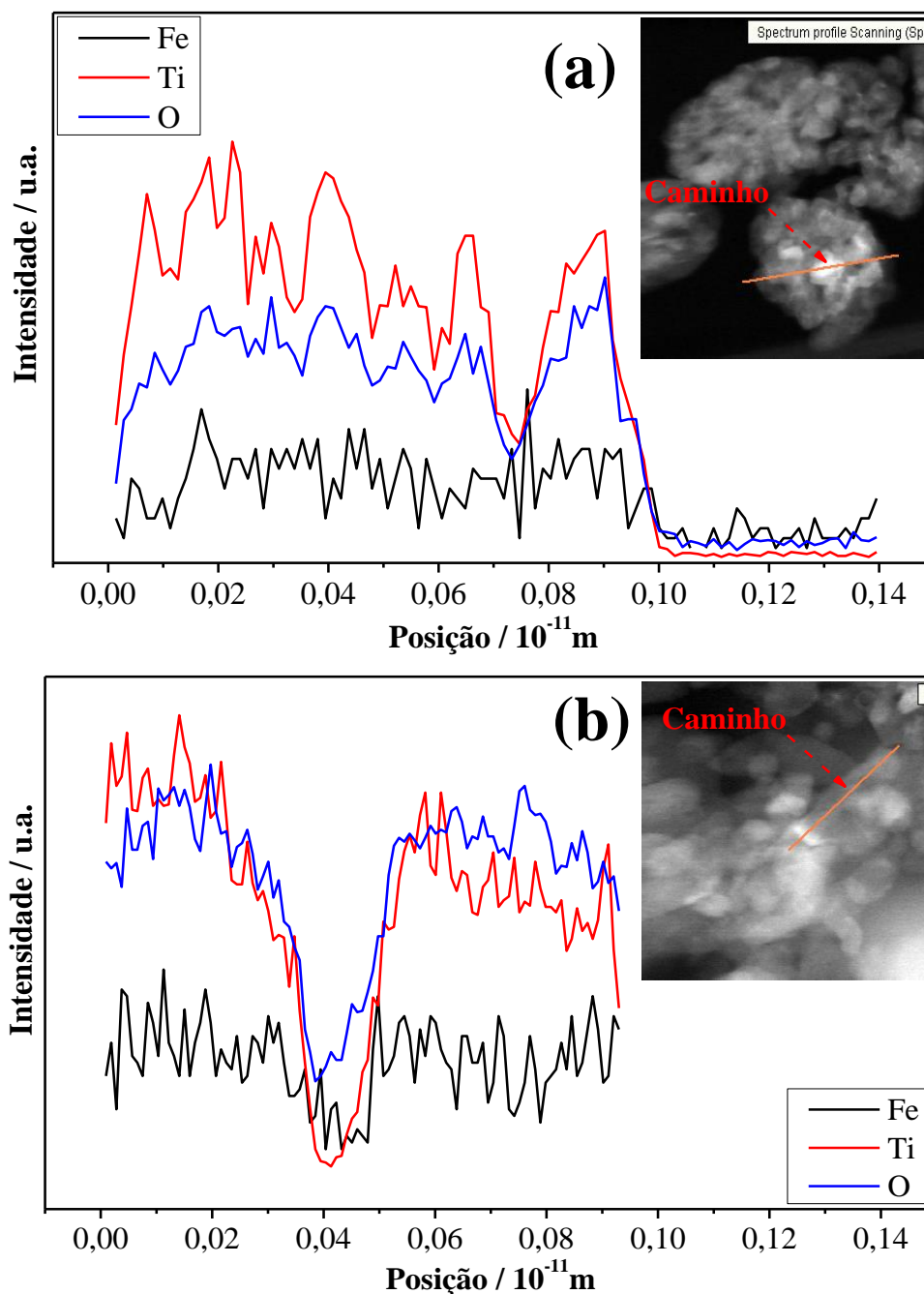


Figura 38. Mapeamento composicional linear realizado através da análise de STEM combinada com EDX das amostras (a) Com - 1,6 e (b) pH 8 - 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.

A composição química e o estado de oxidação das amostras estudadas foram analisados pela técnica XPS. A Figura 39 apresenta o espectro de XPS (referente ao *Survey*) das amostras de TiO_2 puras, calcinadas à 400°C por 4 horas (Com - 400 e pH 8 - 400) e para as amostras de TiO_2 contendo maior quantidade de Fe (Com - 0,8, Com - 1,6 e pH 8 - 1,6). Através da análise

3 RESULTADOS

deste gráfico, observa-se a presença de picos referentes aos elementos químicos de Ti, O e C, assim como picos referentes ao Fe para as amostras decoradas, em bom acordo com os resultados anteriores.^{252 – 258}

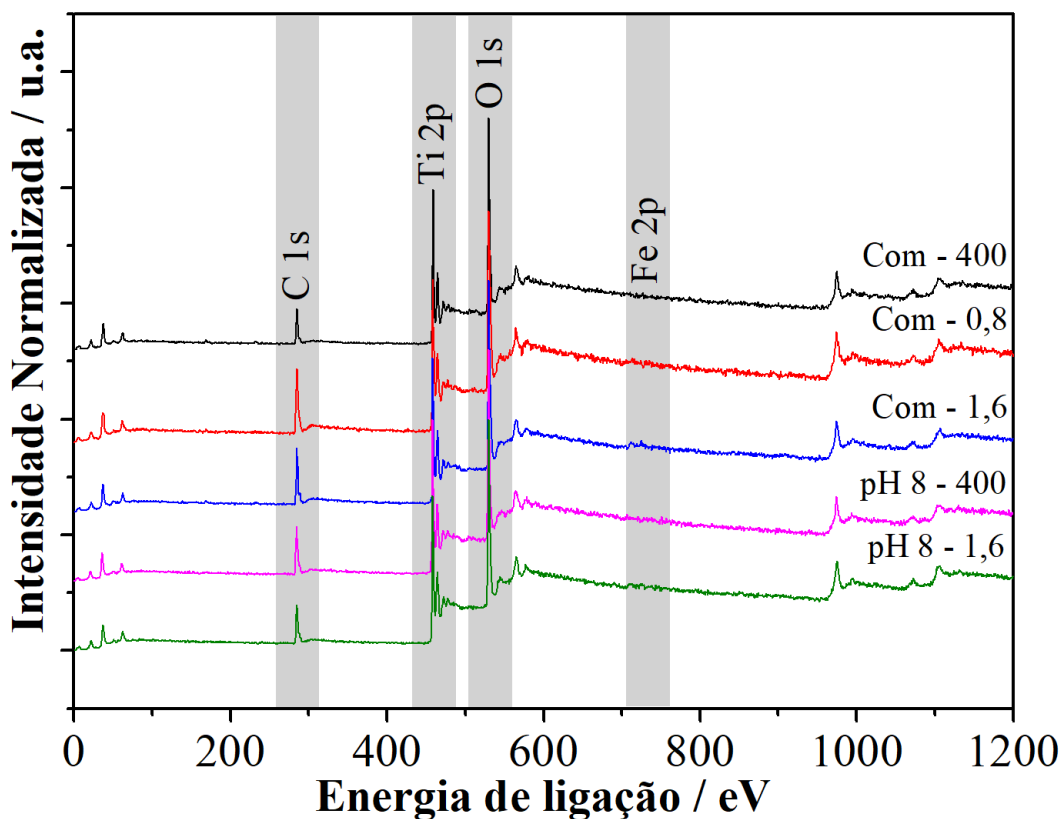


Figura 39. Espectro *Survey* de XPS das amostras Com – 400, Com – 0,8, Com – 1,6, pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 40 apresenta o espectro de XPS de alta resolução do ferro (Fe), onde é possível observar a presença dos principais picos em torno de 710 e 725 eV atribuído ao Fe 2p 3/2 e 2p 1/2, respectivamente.^{252 – 254} Estes picos são referentes ao estado de oxidação Fe³⁺, assim como os picos em torno de 719 e 728 eV.^{252 – 254} Os picos adicionais em torno de 714 e 726 eV são usualmente relacionados aos grupos hidróxidos.^{252 – 254} Xie e colaboradores reportaram resultados similares de XPS para amostras de TiO₂ contendo Fe.³ Ainda, segundo esses autores, através de análises de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), foi observado que mais

3 RESULTADOS

de uma espécie associada ao Fe^{3+} estaria presente na amostra, não podendo atribuir a presença apenas de FeOOH , ou Fe_2O_3 .³

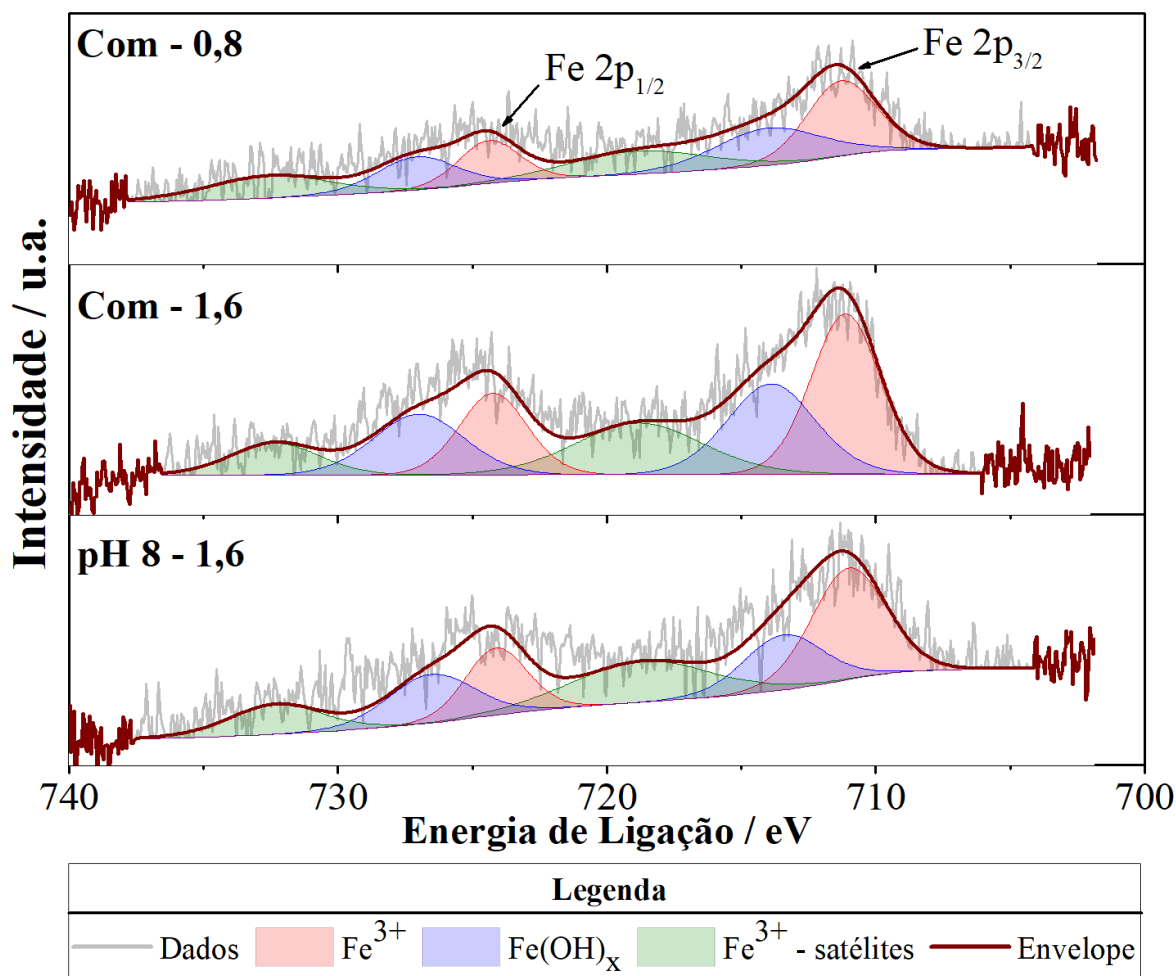


Figura 40. Espectro de XPS do intervalo de 700 a 740 eV das amostras Com – 0,8 (a), Com – 1,6 (b) e pH 8 – 1,6 (c). Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 41 apresenta o espectro de alta resolução do XPS do Ti que revelam dubletos 2p nas amostras estudadas com transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ com energia de ligação em torno de 458,8 eV 464,4 eV, respectivamente.²⁵⁵ Nesta Figura é possível observar um deslocamento desses picos para menores energias de ligação em função da presença de Fe, indicando que a presença do Fe provoca alteração no ambiente químico do Ti. Xie e colaboradores (2018)³, também

3 RESULTADOS

observaram efeito similar a este, atribuindo este fato à grande interação entre o Ti e o Fe, provocado pela presença de clusters de Fe na superfície da partícula.

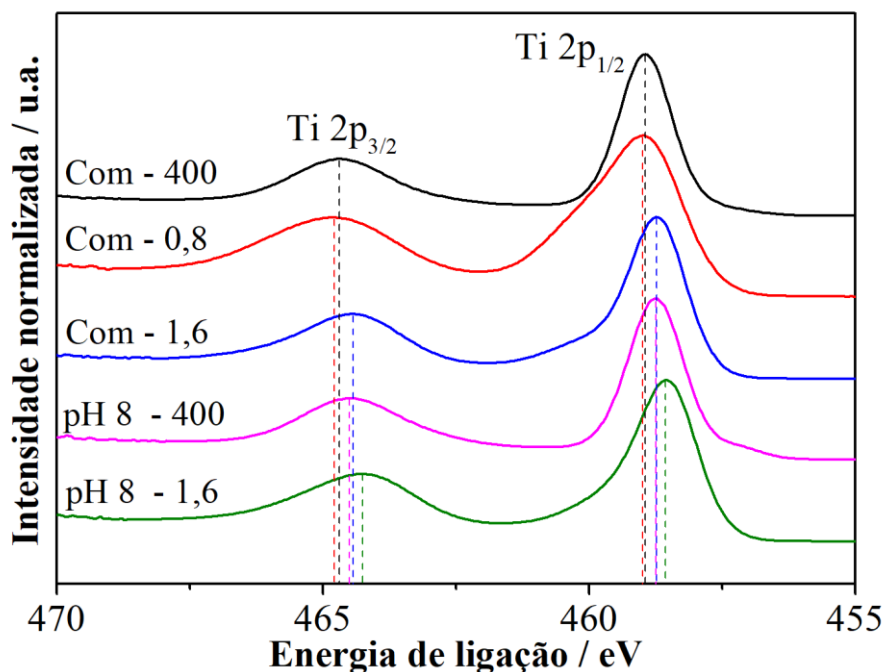
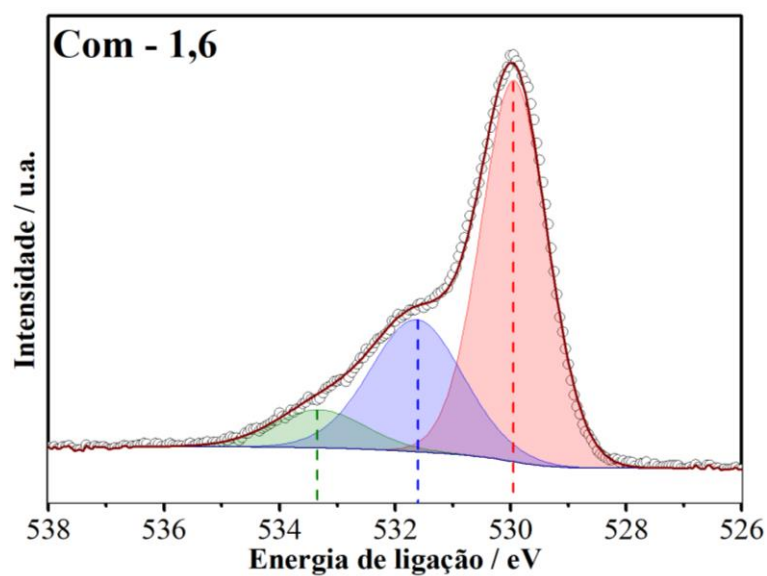
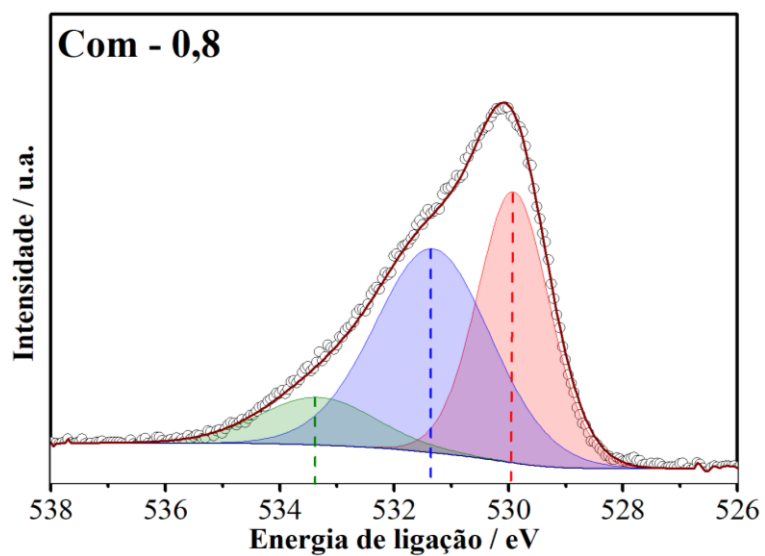
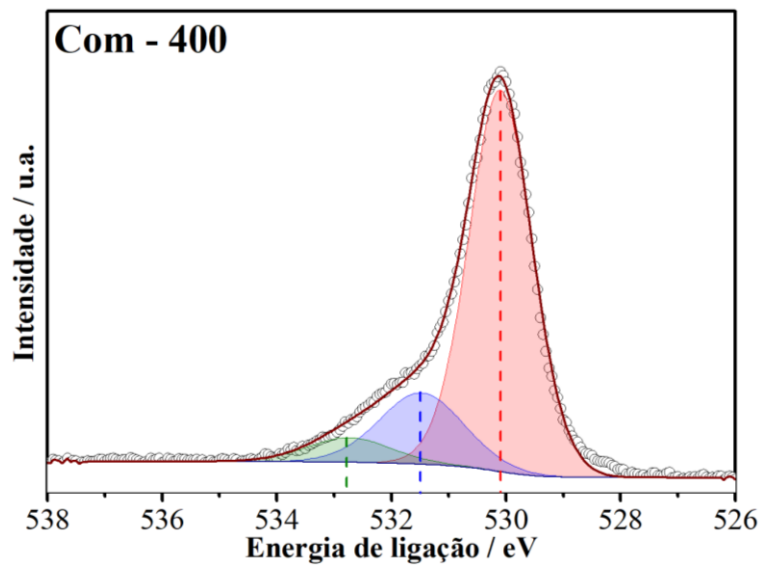


Figura 41. Espectro de XPS do intervalo de 455 a 470 eV das amostras Com – 400, Com – 0,8, Com – 1,6, pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.

Nas medidas de alta resolução de XPS para o Oxigênio (O), Figura 42, é possível observar a presença de 3 espécies de O, denominados como O1s (I), O1s (II) e O1s (III). O pico principal, localizado em torno de 530 eV (O 1s (I)) é atribuído ao O presente na rede cristalina,²⁵⁶ enquanto o O1s (II), situado em torno 532 eV, é comumente atribuído ao grupo funcional –OH ou vacância de O.²⁵⁷ O pico O1s (III), em torno de 533 eV, também é relacionado à molécula de água (H₂O) fisicamente adsorvida na superfície do óxido.²⁵⁸



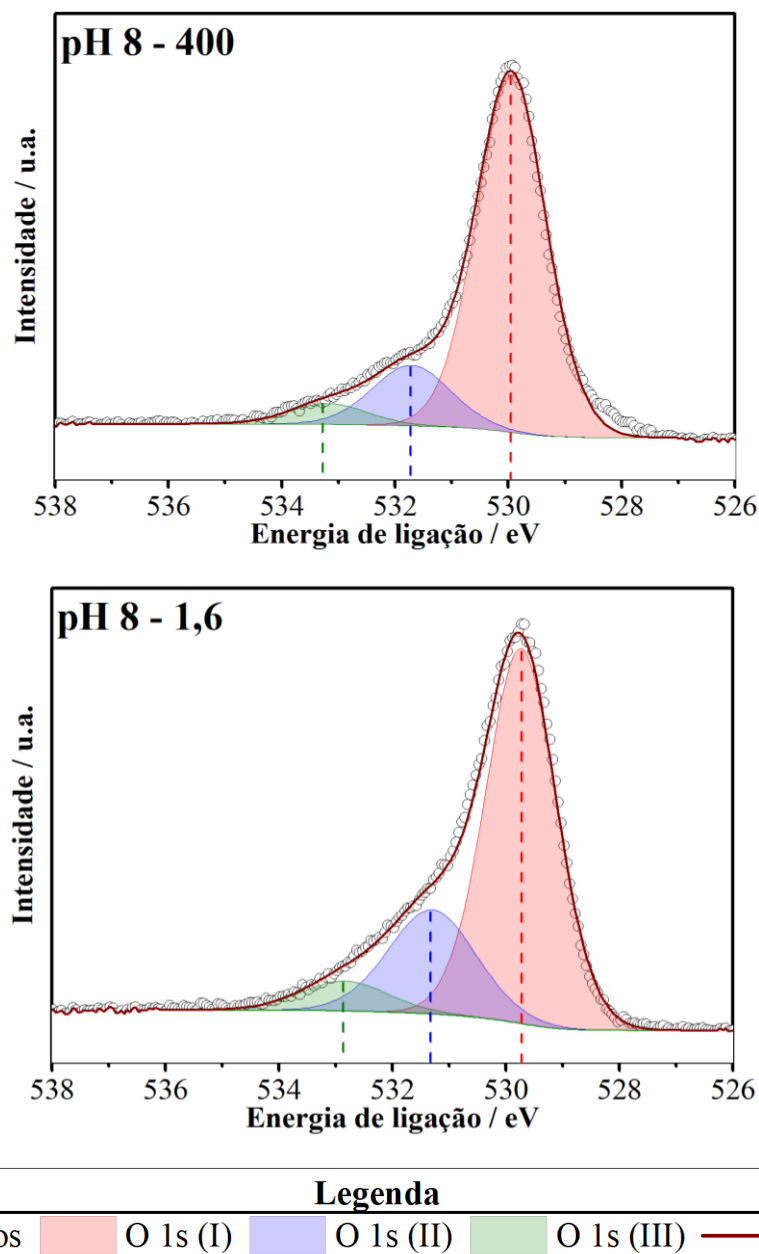


Figura 42. Espectro de XPS do intervalo de 526 a 538 eV das amostras Com – 400, Com – 0,8, Com – 1,6, pH 8 – 400 e pH 8 – 1,6. Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com os mecanismos reacionais fundamentais da fotocatalise heterogênea apresentados na introdução do presente trabalho, a adsorção das espécies químicas – OH e H₂O na superfície do fotocatalisador é importante para promover a geração do radical [•]OH o qual desempenha papel relevante no processo de fotocatalise indireta.²⁵⁹ O trabalho realizado por DIANTORO, M. e colaboradores (2018)²⁵⁹ analisou a performance fotocatalítica do TiO₂

3 RESULTADOS

anatase (IV) (nanopartículas menores que 25 nm, Sigma – Aldrich, 99,7 %) frente a degradação do corante AM em diferentes pH's a qual demonstrou que pH's mais básicos favorecem a degradação do corante, pois são meios no qual a quantidade de espécies OH^- é maior e, conseqüentemente, há a formação de maior quantidade do radical $\cdot\text{OH}$. Conforme os resultados do XPS apresentados na Tabela 6, a presença de Fe na superfície do TiO_2 provoca o aumento de espécies $-\text{OH}$ e H_2O na superfície das amostras. No entanto, a presença de Fe na superfície do TiO_2 não favorece a degradação de corantes por meio da fotocatalise heterogênea. Isso ocorre pois, de acordo os resultados da espectroscopia Raman (Figura 31), uma quantidade de Fe parece estar se difundindo na superfície do TiO_2 , causando dopagem, mesmo que superficial. Essa dopagem, leva a formação de defeitos que podem estar atuando como sequestradores de carga. Ainda, é importante ressaltar que a alteração das características superficiais da amostra possui grande importância na interação com os corantes, como já demonstrado em diversos artigos.^{19; 244}

Tabela 6. Composição em percentual atômico das espécies químicas das amostras.

Amostras	O – M		– OH		H ₂ O	
	Posição (eV)	Composição atômica (%)	Posição (eV)	Composição atômica (%)	Posição (eV)	Composição atômica (%)
Com – 400	530,10	74,98	531,5	18,59	532,73	6,42
Com – 0,8	529,9	40,07	531,3	48,52	533,3	11,41
Com – 1,6	529,9	60,9	531,5	29,63	533,1	9,47
pH 8 – 400	529,9	79,61	531,7	15,16	533,2	5,23
pH 8 – 1,6	529,7	69,32	531,3	23,82	532,8	6,85

Em relação a fotorredução de CO_2 , o efeito é inverso, na qual a presença do Fe, bem como a morfologia, beneficia o processo de formação de CO e CH_4 das amostras quando comparadas às amostras puras ou calcinadas. Esse fato evidencia que a quantidade de Fe na superfície do TiO_2 pode definir a aplicabilidade do material, isto é, dependendo da quantidade de Fe em sua superfície ele pode possuir melhor performance na promoção de ligações químicas

3 RESULTADOS

(fotorredução de CO_2), quando aumenta-se a quantidade de Fe, ou na quebra de ligações químicas (degradação dos corantes), quando diminui-se a quantidade de Fe. De acordo com o mecanismo reacional da fotorredução de CO_2 descrito na introdução, as espécies de H_2O adsorvidas na superfície do fotocatalisador são importantes para os processos de construção de moléculas com o CH_4 pois são oxidadas na banda de valência do fotocatalisador formando os íons H^+ e $\cdot\text{OH}$. Por sua vez, ambas as espécies geradas desempenham o papel de agentes oxidantes em reações posteriores. Vale ressaltar que os metais de maneira geral, tais como o Fe, possuem uma densidade de elétrons livres elevadas.^{146; 260} Assim, a superfície do Fe atua como fornecedor de elétrons para essas duas espécies durante as reações subsequentes, na qual o $\cdot\text{OH}$ forma $-\text{OH}$ na superfície do Fe por meio da reação com os elétrons disponíveis e o H^+ reage com os elétrons disponíveis formando o $\text{H}\cdot$. A primeira reação é um efeito deletério para aplicações do material da degradação de compostos orgânicos, pois inibe a ação do principal radical atuante, no caso o $\cdot\text{OH}$. Desta forma, também pode-se explicar a diminuição da eficiência do material frente a degradação de compostos orgânicos, já que o aumento da quantidade de Fe na superfície do material aumenta a densidade de elétrons disponíveis para reagirem com esse radical, neutralizando-o. A segunda reação é benéfica para a aplicação do material na fotorredução, logo há o aumento da eficiência de determinados materiais na produção de espécies como CO e CH_4 .

Diversos trabalhos na literatura reportam a maior necessidade de elétrons disponíveis para a formação do CH_4 ^{135; 260; 261} e que a geração de CO está relacionada a quantidade e tipos de defeitos presentes na estrutura.²⁶² A demanda de elétrons é suprida pela presença das espécies de Fe na superfície das amostras estudadas, sendo o efeito da morfologia também responsável por contribuir com a melhor distribuição destas espécies, além dos seus diferentes efeitos na capacidade de adsorção do CO_2 .⁹ Ainda, os resultados mostraram que as amostras sintetizadas e comercial possuem diferenças em relação a quantidade de defeitos presentes na estrutura, que

3 RESULTADOS

também possui efeitos diretos em relação a tempo de vida dos portadores de carga. Assim, essa maior quantidade de defeitos presentes nas amostras estudadas em função da quantidade de Fe, em especial para as amostras “Com”, atua como sequestradora de carga, diminuindo também sua eficiência em relação à geração de CO.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, mostramos ser possível obter nanopartículas de TiO₂ com superfície modificada pela presença de diferentes espécies de Fe, sem alterar sua fase cristalina e sua morfologia.

As análises de espectroscopia DRS UV-Vis mostraram que ocorreu alteração das características óticas do material em função da presença das espécies de Fe, ampliando o espectro de absorção e diminuindo a energia de *band-gap* das amostras decoradas em relação as amostras puras.

A presença dessas diferentes espécies de Fe, confirmadas pelos resultados de XPS, levaram a uma alteração nas características superficiais das amostras, como a introdução de defeitos na estrutura dessas nanoestruturas, como confirmado pelas análises de espectroscopia Raman. Essas alterações tiveram papel importante na baixa performance das amostras na degradação dos corantes estudados, devido à sua interferência nos sítios ativos para as reações de fotodegradação, bem como o fato desses defeitos poderem atuar como sequestradores das cargas geradas pelo processo de fotoativação. Estes fatores levaram a uma piora em sua performance fotocatalítica quando comparado às amostras sem a presença de Fe.

Com relação aos testes de fotorredução de CO₂, as amostras estudadas apresentaram melhores performance na conversão CO₂ em produtos de valor agregado como o CO e o CH₄, quando comparados às amostras comerciais. Assim, os resultados apresentados evidenciam o importante papel das diferentes espécies de Fe na superfície das nanoestruturas de TiO₂, de modo a suprir a demanda eletrônica, em especial na conversão do CO₂ em CH₄. Ainda, ficou claro que as amostras que possuem morfologias com faces bem definidas e expostas, como as obtidas em pH 8, apresentaram resultados mais promissores devido a possibilidade de melhor

4 CONCLUSÃO

distribuição dessas espécies de Fe, não provocando efeitos deletérios na fotorredução do CO₂, como piora de absorção de fótons ou então, o bloqueio dos sítios ativos.

Por fim, os resultados aqui apresentados mostraram-se promissores acerca da obtenção de fotocatalisadores com melhor eficiência em relação à conversão de CO₂ em produtos considerados de valor agregado.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho indicam que medidas como as de Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) e Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) podem trazer informações complementares sobre as diferentes espécies de Fe presentes nas superfícies das nanoestruturas de TiO_2 , assim como melhor compreender seu papel na atividade fotocatalítica dos materiais estudados.

Outro aspecto importante, relacionado ao estudo do tempo de vida dos portadores de carga, seria a realização de medidas de fotoluminescência dos materiais estudados.

Ainda, apesar dos resultados promissores, estudos se fazem necessários de modo a melhorar a seletividade dos gases formados, como a adição de H_2O_2 às reações, ou mesmo estudar os efeitos da presença de outros tipos de íons metálicos na superfície do TiO_2 .

6 REFERÊNCIAS

- [1] – SHI, Z. J.; MA, M. G.; ZHU, J. F. Recent Development of Photocatalysts Containing Carbon Species: A Review. **Catalysts**, v. 9, n. 1, Jan 2019. ISSN 2073-4344. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000459732000020 >.
- [2] – FU, J. W. et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 243, p. 556-565, Apr 2019. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000453616800057 >.
- [3] – XIE, J. J. et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 11, p. 889-896, Nov 2018. ISSN 2520-1158. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000449799200016 >.
- [4] – NASIRIAN, M. et al. Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide using non-metal doping methods under visible light: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 9, p. 2009-2032, Sep 2018. ISSN 1735-1472. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000442690600019 >.
- [5] – KHAN, S. et al. Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase TiO₂: Computational predictions and experimental verifications. **Applied Catalysis**

- B-Environmental**, v. 206, p. 520-530, Jun 2017. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000395602000054 >.
- [6] – GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008. ISSN 1389-5567. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000256245700001 >.
- [7] – HOFFMANN, M. R. et al. ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995QG96000005 >.
- [8] – XIONG, Z. et al. A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 36, p. 24-47, Sep 2018. ISSN 1389-5567. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000444667200002 >.
- [9] – SHEHZAD, N. et al. A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, p. 98-122, 2018. ISSN 2212-9820.
- [10] – HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT-MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. **Angewandte**

- Chemie-International Edition**, v. 52, n. 29, p. 7372-7408, Jul 2013. ISSN 1433-7851. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000328708300005 >.
- [11] – NOCERA, D. G. Solar Fuels and Solar Chemicals Industry. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 3, p. 616-619, Mar 2017. ISSN 0001-4842. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000397478000036 >.
- [12] – LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 144, p. 800-808, Jan 2014. ISSN 0926-3373; 1873-3883. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000327686200093 >.
- [13] – BAMWENDA, G. R. et al. The photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors. **Applied Catalysis a-General**, v. 205, n. 1-2, p. 117-128, 2001. ISSN 0926-860X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000166181600014 >.
- [14] – HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalyst Today**, v. 53, p. 14, 1999.
- [15] – MOURAO, H. et al. NANOSTRUCTURES IN PHOTOCATALYSIS: A REVIEW ABOUT SYNTHESIS STRATEGIES OF PHOTOCATALYSTS IN NANOMETRIC

- SIZE. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000272489500032 >.
- [16] – TONG, H. et al. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. **Advanced Materials**, v. 24, n. 2, p. 229-251, Jan 2012. ISSN 0935-9648. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000298788000008 >.
- [17] – MAZIERSKI, P. et al. The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: A review. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 233, p. 301-317, Oct 2018. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000434888600032 >.
- [18] – YANG, Y. et al. Near-infrared-responsive photocatalysts. v. 5, n. 4, p. 2001042, 2021. ISSN 2366-9608.
- [19] – AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018. ISSN 0957-4484.
- [20] – ZHANG, J. et al. **Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications**. 1^a Ed. Springer, 2018.
- [21] – WESTALL, F.; BRACK, A. The importance of water for life. **Space Science Reviews**, v. 214, n. 2, p. 1-23, 2018. ISSN 1572-9672.

- [22] – TUNDISI, J. G. Ciclo hidrológico e gerenciamento integrado. **Ciência e Cultura**, v. 55, n. 4, p. 31-33, 2003. ISSN 0009-6725.
- [23] – (ANA), A. N. D. Á. E. S. B. Água no mundo. Disponível em: < <https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo> >. Acesso em: 01 out.
- [24] – STUCHTEY, M. **Rethinking the water cycle**. McKinsey Global Institute. 2015
- [25] – UNESCO. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2020: água e mudança climática, resumo executivo. 2020. Disponível em: < https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000372882_por >. Acesso em: 20 dez.
- [26] – CHEN, D. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 2020. ISSN 0959-6526.
- [27] – DAS, S. et al. Remediation of oily sludge-and oil-contaminated soil from petroleum industry: recent developments and future prospects. **Advances in Soil Microbiology: Recent Trends and Future Prospects**, p. 165-177, 2018.

- [28] – VILLEGAS, L. G. C. et al. A short review of techniques for phenol removal from wastewater. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 3, p. 157-167, 2016. ISSN 2198-6592.
- [29] – ZAINUDIN, N. F.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 299-306, 2010. ISSN 0304-3894.
- [30] – RATHNA, R.; NAKKEERAN, E. Phenol Degradation from Industrial Wastewater by Engineered Microbes. In: (Ed.). **Bioremediation: Applications for Environmental Protection and Management**: Springer, 2018. p.253-276.
- [31] – AQUASTAT ROME, F. A. A. O. O. T. U. N. F. Global Water Withdrawal. 2010.
Disponível em: <
www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/image/WithTimeNoEvap_eng.pdf. >
Acesso em: 21 dez.
- [32] – SHAKOOR, S.; NASAR, A. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 154-163, 2016. ISSN 1876-1070.

- [33] – PENG, N. et al. Superabsorbent cellulose–clay nanocomposite hydrogels for highly efficient removal of dye in water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 12, p. 7217-7224, 2016. ISSN 2168-0485.
- [34] – COSTA, A. S. et al. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 31-39, 2012. ISSN 0960-8524.
- [35] – VARJANI, S. J.; UPASANI, V. N. Carbon spectrum utilization by an indigenous strain of *Pseudomonas aeruginosa* NCIM 5514: Production, characterization and surface active properties of biosurfactant. **Bioresource technology**, v. 221, p. 510-516, 2016. ISSN 0960-8524.
- [36] – SAJNA, K. V. et al. Crude oil biodegradation aided by biosurfactants from *Pseudozyma* sp. NII 08165 or its culture broth. **Bioresource technology**, v. 191, p. 133-139, 2015. ISSN 0960-8524.
- [37] – CHEN, X. et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503-6570, 2010. ISSN 0009-2665.
- [38] – JI, M.-K. et al. Simultaneous nutrient removal and lipid production from pretreated piggery wastewater by *Chlorella vulgaris* YSW-04. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 97, n. 6, p. 2701-2710, 2013. ISSN 1432-0614.

- [39] – MORIN-CRINI, N.; CRINI, G.; ROY, L. Eaux industrielles contaminées. **PUFC, Besançon**, v. 513, p. 37-47, 2017.
- [40] – MOSSE, K. et al. Winery wastewater quality and treatment options in Australia. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 17, n. 2, p. 111-122, 2011. ISSN 1322-7130.
- [41] – CRINI, G. et al. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195-213, 2019. ISSN 1610-3661.
- [42] – SHARMA, S. K.; SANGHI, R. **Advances in water treatment and pollution prevention**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9400742045.
- [43] – BARAKAT, M. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian journal of chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011. ISSN 1878-5352.
- [44] – STRONG, P. J.; BURGESS, J. E. Treatment methods for wine-related and distillery wastewaters: a review. **Bioremediation journal**, v. 12, n. 2, p. 70-87, 2008. ISSN 1088-9868.

- [45] – BELLONA, C. et al. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. **Water research**, v. 38, n. 12, p. 2795-2809, 2004. ISSN 0043-1354.
- [46] – COMNINELLIS, C. et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008. ISSN 0268-2575.
- [47] – KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment international**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009. ISSN 0160-4120.
- [48] – YANG, Y. et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). **Environmental science & technology**, v. 48, n. 4, p. 2344-2351, 2014. ISSN 0013-936X.
- [49] – GIANNAKIS, S. et al. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84, p. 295-306, 2015. ISSN 0043-1354.

- [50] – STEFAN, M. I. **Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications**. IWA publishing, 2017. ISBN 1780407181.
- [51] – MARCHI, G. et al. **Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil**. Embrapa Cerrados, 2009.
- [52] – DIAMOND, J. M. et al. Prioritizing contaminants of emerging concern for ecological screening assessments. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 30, n. 11, p. 2385-2394, 2011. ISSN 0730-7268.
- [53] – MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017. ISSN 0100-4042.
- [54] – LIMA, A.; BAKKER, J. J. R. B. D. T. I. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. v. 23, n. 3, p. 341-351, 2011. ISSN 0103-507X.
- [55] – YOU, J. et al. A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: features and prospects. v. 373, p. 624-641, 2019. ISSN 1385-8947.

6 REFERÊNCIAS

- [56] – YURDAKAL, S. et al. Nanostructured rutile TiO₂ for selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 5, p. 1568-1569, 2008. ISSN 0002-7863.
- [57] – JUNGES, A. L. et al. Efeito estufa e aquecimento global: uma abordagem conceitual a partir da física para educação básica. **Experiências em Ensino de Ciências. Cuiabá. Vol. 13, n. 5 (dez. 2018), p. 126-151**, 2018. ISSN 1982-2413.
- [58] – FEDERAL, S. Protocolo de Quioto e legislação correlata. **Brasília: Senado Federal**, 2004.
- [59] – PHILANDER, S. G. **Encyclopedia of global warming and climate change: AE**. Sage, 2008. ISBN 1412958784.
- [60] – GOODY, R. M.; WALKER, J. C. G. **Atmosferas planetárias**. E. Blucher, 1996.
- [61] – BOTKIN, D. **Ciência Ambiental: Terra, Um Planeta Vivo**. Grupo Gen-LTC, 2011. ISBN 8521618964.
- [62] – MILLER, G. T.; SPOLMANN, S. E. **Ciência ambiental**. 14. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

- [63] – DATHEIN, R. Inovação e Revoluções Industriais: uma apresentação das mudanças tecnológicas determinantes nos séculos XVIII e XIX. **Publicações DECON Textos Didáticos**, v. 2, p. 5-7, 2003.
- [64] – RAFIEE, A. et al. Trends in CO₂ conversion and utilization: A review from process systems perspective. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 5, p. 5771-5794, 2018. ISSN 2213-3437.
- [65] – FIELD, C. B. et al. **Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change:** 1132 p. 2014.
- [66] – DATA, O. W. I. Brazil: CO₂ Country Profile. Disponível em: <
<https://ourworldindata.org/co2/country/brazil?country=~BRA> >.
- [67] – HOFMANN, D. J.; BUTLER, J. H.; TANS, P. P. A new look at atmospheric carbon dioxide. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 12, p. 2084-2086, 2009. ISSN 1352-2310.
- [68] – KAUFMAN, D. G.; FRANZ, C. M. **Biosphere 2000: protecting our global environment.** Kendall Hunt, 2000. ISBN 0787257133.

- [69] – ROE, S. et al. Contribution of the land sector to a 1.5 C world. **Nature Climate Change**, v. 9, n. 11, p. 817-828, 2019. ISSN 1758-6798.
- [70] – PETERS, G. P. et al. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. **Nature Climate Change**, v. 10, n. 1, p. 3-6, 2020. ISSN 1758-6798.
- [71] – UNFCCC, V. Adoption of the Paris agreement. **Proposal by the President**, 2015.
- [72] – SILVA, G. T. S. T. D. et al. Redução de CO₂ em hidrocarbonetos e oxigenados: fundamentos, estratégias e desafios. **Química Nova**, v. 44 (8), 2021 2021.
- [73] – CRIPPA, M. et al. Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries. **Publication Office of the European Union: Luxemburg**, 2019.
- [74] – TU, W.; ZHOU, Y.; ZOU, Z. Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: state-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. **Advanced Materials**, v. 26, n. 27, p. 4607-4626, 2014. ISSN 0935-9648.
- [75] – ENERGÉTICA, E. D. P. Análise de conjuntura dos biocombustíveis: ano 2019. **Rio de Janeiro: EPE**, 2020.

- [76] – SANTANA, M.; OIKO, O. T. J. G. G. D. P., OPERAÇÕES E SISTEMAS. Pegada de Carbono: Em busca de definição e método para uma Logística Verde. v. 14, n. 4, p. 197, 2019. ISSN 1984-2430.
- [77] – WIEDMANN, T.; MINX, J. J. E. E. R. T. A definition of ‘carbon footprint’. v. 1, p. 1-11, 2008.
- [78] – DIAS DE OLIVEIRA, M. E.; VAUGHAN, B. E.; RYKIEL, E. J. Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological footprint. **BioScience**, v. 55, n. 7, p. 593-602, 2005. ISSN 1525-3244.
- [79] – YU, K. M. K. et al. TSC. **Recent Advances in CO₂ Capture and Utilization**. **ChemSusChem**, v. 1, p. 893-899, 2008.
- [80] – CENTI, G.; QUADRELLI, E. A.; PERATHONER, S. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 6, p. 1711-1731, 2013.
- [81] – GIELEN, D.; BOSHELL, F.; SAYGIN, D. Climate and energy challenges for materials science. **Nature materials**, v. 15, n. 2, p. 117-120, 2016. ISSN 1476-4660.

- [82] – BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. **Journal of advanced oxidation technologies**, v. 1, n. 1, p. 13-17, 1996. ISSN 2371-1175.
- [83] – _____. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001. ISSN 1365-3075.
- [84] – GIWA, A. et al. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 146, p. 220-256, 2021. ISSN 0957-5820.
- [85] – MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment–A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018. ISSN 0043-1354.
- [86] – BUXTON, G. V. et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988. ISSN 0047-2689.
- [87] – CHUANG, Y.-H. et al. Comparing the UV/monochloramine and UV/free chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/hydrogen peroxide AOP under

- scenarios relevant to potable reuse. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 23, p. 13859-13868, 2017. ISSN 0013-936X.
- [88] – WANG, K. et al. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1243-1248, 2009. ISSN 0304-3894.
- [89] – PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. IWA publishing, 2004. ISBN 1843390175.
- [90] – BLAKE, D. **Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air--Update Number 4 to October 2001**. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US). 2001
- [91] – DONG, S. et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **Rsc Advances**, v. 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015.
- [92] – VALLEJO, M. et al. 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. ISSN 0045-6535.

- [93] – SIMONSEN, M. E. et al. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p. 244-249, 2010. ISSN 1010-6030.
- [94] – HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. ISSN 0009-2665.
- [95] – KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [96] – HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de Física, vol. 4: óptica e física moderna. **10ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC**, 2016.
- [97] – TEOH, W. Y.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, p. 629-639, Mar 2012. ISSN 1948-7185. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000301033100009 >.
- [98] – OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, Sep 2015. ISSN 1389-5567. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000360420600002 >.

- [99] – NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, Sep 2012. ISSN 1389-5567. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000308732300001 >.
- [100] – DEVAN, R. S. et al. One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 16, p. 3326-3370, Aug 21 2012. ISSN 1616-301X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000307566200001 >.
- [101] – PIQUEMAL, J.-Y.; BRIOT, E.; BREGEAULT, J.-M. Preparation of materials in the presence of hydrogen peroxide: from discrete or "zero-dimensional" objects to bulk materials. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 1, p. 29-45, 2013 2013. ISSN 1477-9226. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000312218100003 >.
- [102] – SCHOLLES, G. D. Controlling the optical properties of inorganic nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 8, p. 1157-1172, 2008. ISSN 1616-301X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000255695400001 >.
- [103] – WEIDONG SHI, S. S. A. H. Z. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chem Soc Rev**, 2013.
- [104] – FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972. ISSN 1476-4687.

- [105] – ZHANG, J. et al. Mechanism of photocatalysis. In: (Ed.). **Photocatalysis**: Springer, 2018. p.1-15.
- [106] – LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993. ISSN 0009-2665.
- [107] – ZEPP, R. G.; SCHLOTZHAUER, P. F.; SINK, R. M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances. **Environmental science & technology**, v. 19, n. 1, p. 74-81, 1985. ISSN 0013-936X.
- [108] – ZEPP, R. G.; HOIGNE, J.; BADER, H. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. **Environmental science & technology**, v. 21, n. 5, p. 443-450, 1987. ISSN 0013-936X.
- [109] – ZHAN, M. et al. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. **Chemosphere**, v. 63, n. 3, p. 378-386, 2006. ISSN 0045-6535.
- [110] – GARBIN, J. R. et al. Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. **Chemosphere**, v. 66, n. 9, p. 1692-1698, 2007. ISSN 0045-6535.

- [111] – MACOUNOVA, K. J. Urban, H. Krysova, J. Jirkovsky, J. Ludvik. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem**, v. 140, p. 93-98, 2001.
- [112] – BALOGH, T. S. et al. Ultraviolet radiation protection: current available resources in photoprotection. **Anais brasileiros de Dermatologia**, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011. ISSN 0365-0596.
- [113] – TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, 2007. ISSN 0100-4042.
- [114] – MOURÃO, H. A. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009. ISSN 0100-4042.
- [115] – NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. ISSN 0100-4042.
- [116] – MOCTEZUMA, E. et al. Photocatalytic degradation of the herbicide “paraquat”. **Chemosphere**, v. 39, n. 3, p. 511-517, 1999. ISSN 0045-6535.
- [117] – BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. **Journal of**

- Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 77, n. 1, p. 102-116, 2002. ISSN 0268-2575.
- [118] – BA-ABBAD, M. M. et al. Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol–gel technique. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1604-1611, 2013. ISSN 0045-6535.
- [119] – BURTON, P. D. et al. Synthesis of high surface area ZnO (0001) plates as novel oxide supports for heterogeneous catalysts. **Catalysis letters**, v. 139, n. 1, p. 26-32, 2010. ISSN 1572-879X.
- [120] – BIGNOZZI, C. A. et al. Nanostructured photoelectrodes based on WO₃: applications to photooxidation of aqueous electrolytes. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2228-2246, 2013.
- [121] – TIAN, L. et al. Solvothermal synthesis of CNTs–WO₃ hybrid nanostructures with high photocatalytic activity under visible light. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 99-103, 2012. ISSN 1566-7367.
- [122] – FRANKING, R. et al. Facile post-growth doping of nanostructured hematite photoanodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 500-512, 2013.

- [123] – BANG, J. U. et al. Geometric effect of single or double metal-tipped CdSe nanorods on photocatalytic H₂ generation. **The journal of physical chemistry letters**, v. 3, n. 24, p. 3781-3785, 2012. ISSN 1948-7185.
- [124] – WANG, J. et al. Mechanochemical synthesis of fluorine-doped SrTiO₃ and its photo-oxidation properties. **Chemistry letters**, v. 32, n. 6, p. 540-541, 2003. ISSN 1348-0715.
- [125] – GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol—a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 221-257, 2014. ISSN 1364-0321.
- [126] – JEAN, Y.; VOLATRON, F.; VOLATRON, F. **An introduction to molecular orbitals**. Taylor & Francis US, 1993. ISBN 0195069188.
- [127] – COMPTON, R.; REINHARDT, P.; COOPER, C. Collisional ionization of Na, K, and Cs by CO₂, COS, and CS₂: Molecular electron affinities. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 9, p. 3821-3827, 1975. ISSN 0021-9606.
- [128] – YUAN, L.; XU, Y.-J. Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels. **Applied Surface Science**, v. 342, p. 154-167, 2015. ISSN 0169-4332.

- [129] – HE, H.; ZAPOL, P.; CURTISS, L. A. Computational screening of dopants for photocatalytic two-electron reduction of CO₂ on anatase (101) surfaces. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 6196-6205, 2012.
- [130] – GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. **Journal of electroanalytical Chemistry**, v. 594, n. 1, p. 1-19, 2006. ISSN 1572-6657.
- [131] – TAHIR, M.; AMIN, N. S. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 194-214, 2013. ISSN 0196-8904.
- [132] – KARAMIAN, E.; SHARIFNIA, S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 194-203, 2016. ISSN 2212-9820.
- [133] – MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237-268, 2011. ISSN 1389-5567.
- [134] – ABE, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 179-209, 2010. ISSN 1389-5567.

- [135] – SHEN, H. et al. Photocatalytic Reduction of CO₂ by Metal-Free-Based Materials: Recent Advances and Future Perspective. **Solar RRL**, v. 4, n. 8, p. 1900546, 2020. ISSN 2367-198X.
- [136] – INOUE, T. et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, n. 5698, p. 637-638, 1979. ISSN 1476-4687.
- [137] – XIONG, Z. et al. Flame spray pyrolysis synthesized ZnO/CeO₂ nanocomposites for enhanced CO₂ photocatalytic reduction under UV-Vis light irradiation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 53-61, 2017. ISSN 2212-9820.
- [138] – YANG, Y. et al. In situ Sn-doped WO₃ films with enhanced photoelectrochemical performance for reducing CO₂ into formic acid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 8, p. 2231-2240, 2017. ISSN 1433-0768.
- [139] – SENFTLE, T. P.; LESSIO, M.; CARTER, E. A. Interaction of pyridine and water with the reconstructed surfaces of GaP (111) and CdTe (111) photoelectrodes: implications for CO₂ reduction. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 16, p. 5799-5810, 2016. ISSN 0897-4756.

- [140] – PAN, Y.-X. et al. Photocatalytic CO₂ reduction highly enhanced by oxygen vacancies on Pt-nanoparticle-dispersed gallium oxide. **Nano Research**, v. 9, n. 6, p. 1689-1700, 2016. ISSN 1998-0000.
- [141] – LO, C.-C. et al. Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 19, p. 1765-1774, 2007. ISSN 0927-0248.
- [142] – KOČÍ, K. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ over CdS, ZnS and core/shell CdS/ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 4041-4047, 2017. ISSN 1533-4880.
- [143] – WANG, Y. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ in isopropanol on Bi₂S₃ quantum dots/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 3, p. 1863-1869, 2017. ISSN 1533-4880.
- [144] – ALI, A.; OH, W.-C. A simple ultrasono-synthetic route of PbSe-graphene-TiO₂ ternary composites to improve the photocatalytic reduction of CO₂. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 25, n. 8, p. 449-458, 2017. ISSN 1536-383X.
- [145] – OHNO, T. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ over a hybrid photocatalyst composed of WO₃ and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under visible light. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 6, p. 17-25, 2014. ISSN 2212-9820.

- [146] – RELI, M. et al. TiO₂ Processed by pressurized hot solvents as a novel photocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 282-287, 2017. ISSN 0169-4332.
- [147] – ZHAO, H.; PAN, F.; LI, Y. A review on the effects of TiO₂ surface point defects on CO₂ photoreduction with H₂O. **Journal of Materiomics**, v. 3, n. 1, p. 17-32, 2017. ISSN 2352-8478.
- [148] – XIONG, Z. et al. A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 36, p. 24-47, 2018. ISSN 1389-5567.
- [149] – LOW, J.; CHENG, B.; YU, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 658-686, 2017. ISSN 0169-4332.
- [150] – BESSEKHOUD, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J.-V. Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. **Catalysis today**, v. 101, n. 3-4, p. 315-321, 2005. ISSN 0920-5861.
- [151] – TRAN, P. D. et al. Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 5902-5918, Mar 2012. ISSN 1754-5692. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000300710600003 >.

- [152] – BUDAVARI, S. **Merck Index 12th Ed. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co: Inc** 1996.
- [153] – WONGWANWATTANA, P. et al. Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO₂ for solar hydrogen production. **Ceramics International**, v. 38, p. S517-S519, 2012. ISSN 0272-8842.
- [154] – JIN, C. et al. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale research letters**, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2015. ISSN 1556-276X.
- [155] – RIYAPAN, S. et al. Preparation of improved Ag–Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 14, p. 5608-5617, 2016.
- [156] – ZHANG, X.-Y. et al. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 14, p. 2801-2806, 2010.
- [157] – PATROCINIO, A. O. T. et al. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **Rsc Advances**, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015.

- [158] – JANES, R. et al. The effect of sample treatment and composition on the photoluminescence of anatase pigments. **Dyes and pigments**, v. 48, n. 1, p. 29-34, 2001. ISSN 0143-7208.
- [159] – PAULA, L. et al. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitized solar cells. **Rsc Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014.
- [160] – BENETTI, D. et al. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 16, p. 3555-3562, 2016.
- [161] – PASTORE, M.; ETIENNE, T.; DE ANGELIS, F. Structural and electronic properties of dye-sensitized TiO₂ for solar cell applications: from single molecules to self-assembled monolayers. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 20, p. 4346-4373, 2016.
- [162] – ALEV, O. et al. Gas sensor application of hydrothermally growth TiO₂ nanorods. **Procedia engineering**, v. 120, p. 1162-1165, 2015. ISSN 1877-7058.
- [163] – WU, S. et al. Functionalized TiO₂ based nanomaterials for biomedical applications. **Advanced functional materials**, v. 24, n. 35, p. 5464-5481, 2014. ISSN 1616-301X.

6 REFERÊNCIAS

- [164] – RENZ, C. Photoreactions of oxides of titanium, cerium and earth acids. **Helvetica chimica acta**, v. 4, p. 961-968, 1921.
- [165] – KEIDEL, E. Die Beeinflussung der Lichteinheit von Teerfarblacken durch Titanweiss. **Farben-Zeitung**, v. 34, p. 1242-1243, 1929.
- [166] – SERPONE, N. et al. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 11, n. 7, p. 1121-1150, 2012.
- [167] – HANAOR, D. A.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011. ISSN 1573-4803.
- [168] – GAMBOA, J. A.; PASQUEVICH, D. M. Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 11, p. 2934-2938, 1992. ISSN 0002-7820.
- [169] – DING, X.; HE, Y. Study of the room temperature ageing effect on structural evolution of gel-derived nanocrystalline titania powders. **Journal of materials science letters**, v. 15, n. 4, p. 320-322, 1996. ISSN 0261-8028.

6 REFERÊNCIAS

- [170] – MUSCAT, J.; SWAMY, V.; HARRISON, N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. **Physical Review B**, v. 65, n. 22, p. 224112, 2002.
- [171] – ARLT, T. et al. High-pressure polymorphs of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 61, n. 21, p. 14414, 2000.
- [172] – REN, R.; YANG, Z.; SHAW, L. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling. **Journal of materials science**, v. 35, n. 23, p. 6015-6026, 2000. ISSN 1573-4803.
- [173] – DUBROVINSKAIA, N. A. et al. Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO₂ polymorph. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 27, p. 275501, 2001.
- [174] – GRÄTZEL, M.; ROTZINGER, F. P. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium (IV). **Chemical Physics Letters**, v. 118, n. 5, p. 474-477, 1985. ISSN 0009-2614.
- [175] – WANG, Z.; HELMERSSON, U.; KÄLL, P.-O. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature. **Thin Solid Films**, v. 405, n. 1-2, p. 50-54, 2002. ISSN 0040-6090.

- [176] – SEN, S. et al. Investigation on sol–gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films. **Thin Solid Films**, v. 474, n. 1-2, p. 245-249, 2005. ISSN 0040-6090.
- [177] – BAILEY, R. A. et al. **Chemistry of the Environment**. Elsevier, 2002. ISBN 0080488471.
- [178] – WUNDERLICH, W. et al. ELECTRONIC PROPERTIES OF NANO-POROUS TiO₂- AND ZnO THIN FILMS- COMPARISON OF SIMULATIONS AND EXPERIMENTS. **Journal of Ceramic Processing & Research**, v. 5, n. 4, p. 343-354, 2004. ISSN 1229-9162.
- [179] – DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003. ISSN 0167-5729.
- [180] – LIU, G. et al. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9559-9612, Oct 2014. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000343017900008 >.
- [181] – DA SILVA, L. F. et al. The Role of Nb Addition in TiO₂ Nanoparticles: Phase Transition and Photocatalytic Properties. **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 215, n. 21, Nov 2018. ISSN 1862-6300. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000449941800009 >.

- [182] – LIBANORI, R. et al. Effect of TiO₂ surface modification in Rhodamine B photodegradation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 95-100, 2009. ISSN 0928-0707. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000261958100014 >.
- [183] – GIRALDI, T. R. et al. Heterogeneous Fenton reactants: a study of the behavior of iron oxide nanoparticles obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 299-303, 2009. ISSN 0928-0707. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000270388800017 >.
- [184] – NAG, M. et al. Controlling Phase, Crystallinity, and Morphology of Titania Nanoparticles with Peroxotitanium Complex: Experimental and Theoretical Insights. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 19, p. 2881-2885, Oct 7 2010. ISSN 1948-7185. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000282727700024 >.
- [185] – LOPES, O. F. et al. Insights into the photocatalytic performance of Bi₂O₂CO₃/BiVO₄ heterostructures prepared by one-step hydrothermal method. **Rsc Advances**, v. 8, n. 20, p. 10889-10897, 2018. ISSN 2046-2069. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000429534200020 >.
- [186] – AVANSI, W. et al. Study of the morphological evolution of vanadium pentoxide nanostructures under hydrothermal conditions. **Crystengcomm**, v. 18, n. 39, p. 7636-7641, 2016. ISSN 1466-8033. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000386213200030 >.

- [187] – AVANSI, W., JR. et al. Vanadium pentoxide 1-D nanostructures applied to dye removal from aqueous systems by coupling adsorption and visible-light photodegradation. **Rsc Advances**, v. 5, n. 16, p. 12000-12006, 2015 2015. ISSN 2046-2069. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000348985400040 > .
- [188] – AVANSI, W., JR. et al. Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. **Crystengcomm**, v. 16, n. 23, p. 5021-5027, 2014 2014. ISSN 1466-8033. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000336738400018 > .
- [189] – AVANSI, W., JR. et al. Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 8, p. 3626-3631, Aug 2009. ISSN 1528-7483. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000268537200043 > .
- [190] – MENDONÇA, V. R. D.; RIBEIRO, C. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3-4, p. 298-305, 2011. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311001810> > .
- [191] – LOPES, O. F. et al. Controlled synthesis of BiVO₄ photocatalysts: Evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light. **Applied**

- Catalysis B-Environmental**, v. 188, p. 87-97, Jul 2016. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000372677500010 >.
- [192] – LAZZERI, M.; VITTADINI, A.; SELLONI, A. J. P. R. B. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. v. 63, n. 15, p. 155409, 2001.
- [193] – MOREY, G. W.; NIGGLI, P. The hydrothermal formation of silicates, a review. **Journal of the American Chemical Society**, v. 35, n. 9, p. 1086-1130, 1913. ISSN 0002-7863.
- [194] – YOSHIMURA, M.; SUDA, H. Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present, and future. In: (Ed.). **Hydroxyapatite and related materials**: CRC press, 2017. p.45-72. ISBN 0203751361.
- [195] – RIBEIRO, C. et al. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO₂ phase. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5871-5875, 2007. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000245799100010 >.
- [196] – DE CASTRO, I. A.; AVANSI, W., JR.; RIBEIRO, C. WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties. **Crystengcomm**, v. 16, n. 8, p. 1514-1524, 2014 2014. ISSN 1466-8033. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000330781000015 >.

- [197] – YANG, G.; PARK, S.-J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. **Materials**, v. 12, n. 7, p. 1177, 2019.
- [198] – PATEL, G.; PILLAI, V.; VORA, M. Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials for Sensors and Photocatalysis A-Review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 8, p. 5054-5073, Aug 2019. ISSN 1533-4880. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000462338300097 >.
- [199] – CHANG, S.-M.; LIU, W.-S. Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 333-342, Jan 14 2011. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000287068400020 >.
- [200] – _____. The roles of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce, and W) in the interfacial behavior of TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 156, p. 466-475, Sep 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000336013200051 >.
- [201] – INTURI, S. N. R. et al. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 144, p. 333-342, Jan 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000327686200041 >.

- [202] – KIM, W. et al. Visible light photocatalytic activities of nitrogen and platinum-doped TiO₂: Synergistic effects of co-dopants. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 147, p. 642-650, Apr 5 2014. ISSN 0926-3373; 1873-3883. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000330489400070 >.
- [203] – SZE, S.; NG, K. Physics of Semiconductor Devices 3rd edn John Wiley & Sons. **Inc., New Jersey**, p. 293, 2007.
- [204] – RIBEIRO, C. et al. Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: the role of the pH value. **Chemistry–A European Journal**, v. 15, n. 9, p. 2217-2222, 2009. ISSN 0947-6539.
- [205] – CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 4, p. 1181-1184, 2001. ISSN 0897-4756.
- [206] – BARKA, N. et al. Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 195, n. 2-3, p. 346-351, 2008. ISSN 1010-6030.
- [207] – FERNANDEZ, A. et al. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 7, n. 1-2, p. 49-63, 1995. ISSN 0926-3373.

- [208] – KAVAN, L. et al. Lithium storage in nanostructured TiO₂ made by hydrothermal growth. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 3, p. 477-485, 2004. ISSN 0897-4756.
- [209] – XIE, J. et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 11, p. 889-896, 2018. ISSN 2520-1158.
- [210] – CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd. 1978.
- [211] – ZÍLIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. Instituto de Física de São Carlos, 2009. ISBN 8588533413.
- [212] – DASGUPTA, P. On use of pseudo-Voigt profiles in diffraction line broadening analysis. **FIZIKA A-ZAGREB-**, v. 9, n. 2, p. 61-66, 2000. ISSN 1330-0008.
- [213] – KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 1974. ISBN 0471493694.
- [214] – SHIMADZU. Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra. Disponível em: <
<https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/UV/VIS/A428.pdf>>. Acesso em: 12 nov.

- [215] – TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966. ISSN 0370-1972.
- [216] – HECHT, H. G. The interpretation of diffuse reflectance spectra. **Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry**, v. 80, n. 4, p. 567, 1976.
- [217] – DAVIS, E.; MOTT, N. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical magazine**, v. 22, n. 179, p. 0903-0922, 1970. ISSN 0031-8086.
- [218] – DOLGONOS, A.; MASON, T. O.; POEPPELMEIER, K. R. Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. **Journal of solid state chemistry**, v. 240, p. 43-48, 2016. ISSN 0022-4596.
- [219] – JORGE JR., A. M.; FILHO, W. J. B. **Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. UFSCar - São Carlos: 2005.
- [220] – MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. **UFSC, Santa Catarina**, Disponível em: < http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf >. Acesso em: 09 nov.

- [221] – WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. Springer Science & Business Media, 2009. ISBN 978-0-387-76500-6.
- [222] – BROWNING, N. et al. Scanning transmission electron microscopy: an experimental tool for atomic scale interface science. v. 1, n. 1, p. 1-26, 2000. ISSN 1606-5131.
- [223] – RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012. ISSN 1806-1117.
- [224] – WEBER, W. H.; MERLIN, R. **Raman scattering in materials science**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 3662042215.
- [225] – KUDELSKI, A. Analytical applications of Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 76, n. 1, p. 1-8, 2008. ISSN 0039-9140.
- [226] – ROSTRON, P.; GABER, S.; GABER, D. Raman spectroscopy, review. **laser**, v. 21, p. 24, 2016.
- [227] – CHASTAIN, J.; KING JR, R. C. J. P.-E. C. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. v. 40, p. 221, 1992.

- [228] – CATTO, A. C. et al. The role of counter-ions in crystal morphology, surface structure and photocatalytic activity of ZnO crystals grown onto a substrate. v. 529, p. 147057, 2020. ISSN 0169-4332.
- [229] – MASHKOOR, F.; NASAR, A. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology–A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 500, p. 166408, 2020. ISSN 0304-8853.
- [230] – MICLESCU, A.; WIKLUND, L. Methylene blue, an old drug with new indications. **J Rom Anest Terap Int**, v. 17, n. 1, p. 35-41, 2010.
- [231] – PUBCHEM. Methylene blue. Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue>>. Acesso em: 06 nov.
- [232] – HAMDAOUI, O. Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 279-286, 2011. ISSN 0011-9164.
- [233] – TUZEN, M.; SARı, A.; SALEH, T. A. Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite. **Journal of environmental management**, v. 206, p. 170-177, 2018. ISSN 0301-4797.

- [234] – BHAT, S. A. et al. Highly efficient catalytic reductive degradation of Rhodamine-B over Palladium-reduced graphene oxide nanocomposite. **Chemical Physics Letters**, v. 754, p. 137724, 2020. ISSN 0009-2614.
- [235] – PUBCHEM. Rhodamine B. Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-B>>. Acesso em: 6 nov.
- [236] – ÜNER, O. et al. Adsorptive removal of rhodamine B with activated carbon obtained from okra wastes. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 7, p. 772-783, 2017. ISSN 0098-6445.
- [237] – AL-GHEETHI, A. A. et al. Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. **Chemosphere**, p. 132080, 2021. ISSN 0045-6535.
- [238] – LIMA, L. S. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, 2013. ISSN 2183-1270.
- [239] – TORRES, J. A. et al. Role of Cu⁰-TiO₂ interaction in catalyst stability in CO₂ photoreduction process. v. 10, n. 2, p. 107291, 2022. ISSN 2213-3437.

- [240] – LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2012. ISSN 1573-4846.
- [241] – LEE, H. et al. Fe-decorated TiO₂ powder photocatalysts with enhanced visible-light-driven degradation activities. v. 307, p. 1018-1023, 2016. ISSN 0257-8972.
- [242] – ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [243] – ZHAO, J. et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles. v. 32, n. 16, p. 2394-2400, 1998. ISSN 0013-936X.
- [244] – SANTOS, E. et al. Transition metal (Nb and W) doped TiO₂ nanostructures: The role of metal doping in their photocatalytic activity and ozone gas-sensing performance. v. 579, p. 152146, 2022. ISSN 0169-4332.
- [245] – WANG, W.-N. et al. Size and structure matter: enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single crystals. v. 134, n. 27, p. 11276-11281, 2012. ISSN 0002-7863.

- [246] – LI, T. et al. Facet-dependent evolution of surface defects in anatase TiO₂ by thermal treatment: Implications for environmental applications of photocatalysis. v. 6, n. 6, p. 1740-1753, 2019.
- [247] – CHOI, H. C.; JUNG, Y. M.; KIM, S. B. Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 33-38, 2005. ISSN 0924-2031.
- [248] – OHSAKA, T. Temperature dependence of the Raman spectrum in anatase TiO₂. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 48, n. 5, p. 1661-1668, 1980. ISSN 0031-9015.
- [249] – WU, Q.; ZHENG, Q.; VAN DE KROL, R. J. T. J. O. P. C. C. Creating oxygen vacancies as a novel strategy to form tetrahedrally coordinated Ti⁴⁺ in Fe/TiO₂ nanoparticles. v. 116, n. 12, p. 7219-7226, 2012. ISSN 1932-7447.
- [250] – FRESNO, F. et al. Influence of Sn⁴⁺ on the structural and electronic properties of Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanoparticles used as photocatalysts. v. 8, n. 20, p. 2421-2430, 2006.
- [251] – THOMPSON, A. et al. X-ray data booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory. **University of California, Berkeley, CA**, v. 94720, 2001.

- [252] – GROSSNICKLE, J. et al. Particle and recycling control in translation, confinement, and sustainment upgrade. v. 17, n. 3, p. 032506, 2010. ISSN 1070-664X.
- [253] – LIU, J. et al. Designed synthesis of TiO₂-modified iron oxides on/among carbon nanotubes as a superior lithium-ion storage material. v. 2, n. 29, p. 11372-11381, 2014.
- [254] – MCINTYRE, N.; ZETARUK, D. J. A. C. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. v. 49, n. 11, p. 1521-1529, 1977. ISSN 0003-2700.
- [255] – SUN, Q. et al. The formation of defect-pairs for highly efficient visible-light catalysts. v. 29, n. 11, p. 1605123, 2017. ISSN 0935-9648.
- [256] – PARIDA, K. et al. Low temperature CO oxidation over gold supported mesoporous Fe-TiO₂. v. 319, n. 1-2, p. 92-97, 2010. ISSN 1381-1169.
- [257] – KRUSE, N.; CHENAKIN, S. J. A. C. A. G. XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects. v. 391, n. 1-2, p. 367-376, 2011. ISSN 0926-860X.
- [258] – MCCAFFERTY, E. et al. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. v. 26, n. 8, p. 549-564, 1998. ISSN 0142-2421.

- [259] – DIANTORO, M.; KUSUMAATMAJA, A.; TRIYANA, K. **Study on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticle in various pH condition**. Journal of Physics: Conference Series: IOP Publishing, 2018. 012069 p.
- [260] – XIONG, Z. et al. Selective photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Pt-Cu₂O TiO₂ nanocrystals: The interaction between Pt and Cu₂O cocatalysts. v. 202, p. 695-703, 2017. ISSN 0926-3373.
- [261] – AMBROŽOVÁ, N. et al. Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide. v. 430, p. 475-487, 2018. ISSN 0169-4332.
- [262] – SOHN, Y.; HUANG, W.; TAGHIPOUR, F. J. A. S. S. Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials. v. 396, p. 1696-1711, 2017. ISSN 0169-4332.
- [263] – MENDONCA, V. R. D. et al. Insights into formation of anatase TiO₂ nanoparticles from peroxo titanium complex degradation under microwave-assisted hydrothermal treatment. v. 45, n. 17, p. 22998-23006, 2019. ISSN 0272-8842.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Certificados

Certificado 1



Certificado 2

O resumo do trabalho pode ser acessado através do seguinte link:






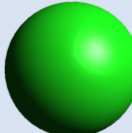
https://www.ppgcm.ufscar.br/workshop/copy_of_LivrodeResumos_VIIIWorkshopdePesquisa eTecnologiaemCinciadosMaterais3.pdf



APÊNDICE B – Dados de espécies químicas

A seguir são apresentadas algumas propriedades sobre espécies químicas citadas no presente trabalho.

Tabela 7. Dados sobre algumas espécies químicas.

Elemento químico	Número atômico (Z)	Massa molar (g/mol)	Estados de oxidação	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)
 O - Oxigênio	8	16,00	-2	66	140 (2-)
 N - Nitrogênio	7	14,01	-3, +3, +5	75	171 (3-)
 Fe – Ferro	26	55,84	+2, +3	124	82 (2+)
 Ti - Titânio	22	47,87	+4	145	69 (4+)
 K - Potássio	19	39,10	+1	227	138 (1+)
 Cl - Cloro	17	35,45	-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7	99	181 (1-)

Fonte: ATKINS & JONES (2012).²⁴²

APÊNDICE C – Tamanho de cristalito

Os dados dos difratogramas apresentados na Figura 26 foram ajustados ao modelo de distribuição de pseudovoigt. A equação do ajuste está apresentada a seguir

$$I = I_0 + A \cdot \left[m_u \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\beta}{4 \cdot (2\theta - (2\theta)_{pico})^2 + \beta^2} + (1 - m_u) \cdot \frac{\sqrt{4 \cdot \ln(2)}}{\sqrt{\pi} \cdot \beta} \cdot e^{-\frac{4 \cdot \ln(2)}{\beta^2} \cdot (2\theta - (2\theta)_{pico})^2} \right] \quad (36)$$

Em que I é a intensidade do ponto da curva ajustada ao pico; I_0 é a intensidade relacionada a linha de base da curva; A é a área sob a curva ajustada; m_u é o fator de forma do perfil da curva; β é a altura a meia altura (FWHM); 2θ é a posição do ponto da curva de ajuste; e $(2\theta)_{pico}$ é a posição do pico da curva ajustada. O gráfico e os parâmetros da curva de distribuição pseudovoigt estão apresentados na Figura 43.

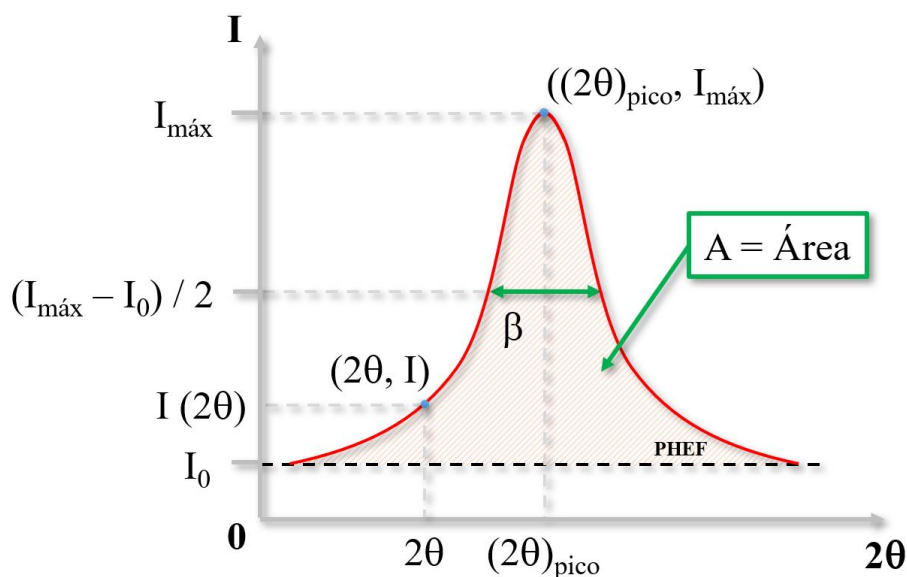


Figura 43. Curva Pseudo-Voigt e parâmetros associados. Fonte: elaborada pelo autor.

Os tamanhos de cristalitos para cada plano cristalográfico de cada amostra estão apresentados nas Tabela 8, Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11. Nas tabelas utilizou-se como 2θ

APÊNDICES

os valores fornecidos pela ficha cristalográfica do TiO₂ anatase (JCPDS – 21-1272) referentes ao pico indexado, no entanto, para os cálculos, utilizou-se os valores obtidos com os ajustes das curvas pseudo-voigt aos dados.

Tabela 8. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras “Com” obtidos a partir da equação de Scherrer.

2θ (°)	Plano (hkl)	D (nm)				
		Com	Com – 400	Com – 0,2	Com – 0,8	Com – 1,6
25,1992	(101)	14,28	14,28	15,36	14,80	14,53
36,7317	(103)*	-	-	-	-	-
37,5110	(004)	11,34	11,66	12,53	11,34	11,82
38,3876	(112)*	-	-	-	-	-
47,8527	(200)	12,42	12,98	13,18	12,25	12,79
53,5114	(105)	10,24	10,01	10,74	9,90	10,24
54,8421	(211)	11,06	12,44	11,79	11,06	11,79
62,3398	(204)	8,45	9,03	8,86	8,94	9,12
68,2697	(116)	8,83	9,72	9,17	8,83	9,00
69,9973	(220)	9,91	8,83	10,34	9,16	9,62
D médio		10,82	11,12	11,49	10,79	11,11

* Não foi possível realizar o ajuste nos picos correspondentes a esses planos.

Tabela 9. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras pH 6 obtidos a partir da equação de Scherrer.

2θ (°)	Plano (hkl)	D (nm)				
		pH 6	pH 6 – 400	pH 6 – 0,2	pH 6 – 0,8	pH 6 – 1,6
25,1992	(101)	16,61	16,61	16,61	16,96	16,61
36,7317	(103)	18,20	19,03	18,60	20,43	19,47
37,5110	(004)	21,53	22,09	20,99	22,09	22,09
38,3876	(112)	16,83	17,90	17,53	15,58	16,18
47,8527	(200)	16,10	15,81	16,11	16,10	15,53
53,5114	(105)	19,37	18,56	17,47	17,83	18,11
54,8421	(211)	14,93	14,93	15,45	14,45	14,68
62,3398	(204)	13,10	13,48	15,01	13,68	14,09
68,2697	(116)	15,53	17,51	16,32	16,60	16,60
69,9973	(220)	13,87	14,08	14,29	14,08	16,60
D médio		16,61	17,00	16,84	16,78	17,00

APÊNDICES

Tabela 10. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras pH 8 obtidos a partir da equação de Scherrer.

2 θ ($^{\circ}$)	Plano (hkl)	D (nm)				
		pH 8	pH 8 – 400	pH 8 – 0,2	pH 8 – 0,8	pH 8 – 1,6
25,1992	(101)	15,65	16,61	16,61	16,28	16,28
36,7317	(103)	15,80	16,11	17,82	16,75	19,48
37,5110	(004)	20,47	21,53	20,48	22,09	20,99
38,3876	(112)	17,90	15,88	15,58	10,65	16,50
47,8527	(200)	14,73	15,26	15,81	15,26	15,53
53,5114	(105)	17,06	18,19	18,57	16,82	18,57
54,8421	(211)	14,21	15,18	14,68	14,00	14,68
62,3398	(204)	14,76	14,31	14,31	15,01	14,31
68,2697	(116)	15,28	16,61	16,05	17,19	15,79
69,9973	(220)	14,72	13,50	15,67	15,18	13,31
D médio		16,06	16,32	16,56	15,92	16,54

Tabela 11. Tamanho dos cristalitos (D) do conjunto de amostras pH 10 obtidos a partir da equação de Scherrer.

2 θ ($^{\circ}$)	Plano (hkl)	D (nm)				
		pH 10	pH 10 – 400	pH 10 – 0,2	pH 10 – 0,8	pH 10 – 1,6
25,1992	(101)	20,87	20,35	20,87	20,87	20,87
36,7317	(103)	23,92	23,92	24,63	23,26	20,93
37,5110	(004)	28,95	28,95	28,95	28,95	27,08
38,3876	(112)	21,03	22,74	19,12	20,52	21,04
47,8527	(200)	19,32	18,90	18,90	19,32	18,50
53,5114	(105)	23,45	23,45	22,85	24,09	23,45
54,8421	(211)	17,91	19,06	19,06	18,66	18,66
62,3398	(204)	19,78	20,22	19,37	20,22	18,60
68,2697	(116)	20,93	21,40	19,65	21,40	20,94
69,9973	(220)	17,98	20,24	17,04	17,34	17,99
D médio		21,41	21,92	21,04	21,46	20,81

Na Figura 44 é mostrada as imagens do difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD 6100, utilizado nas análises das amostras.

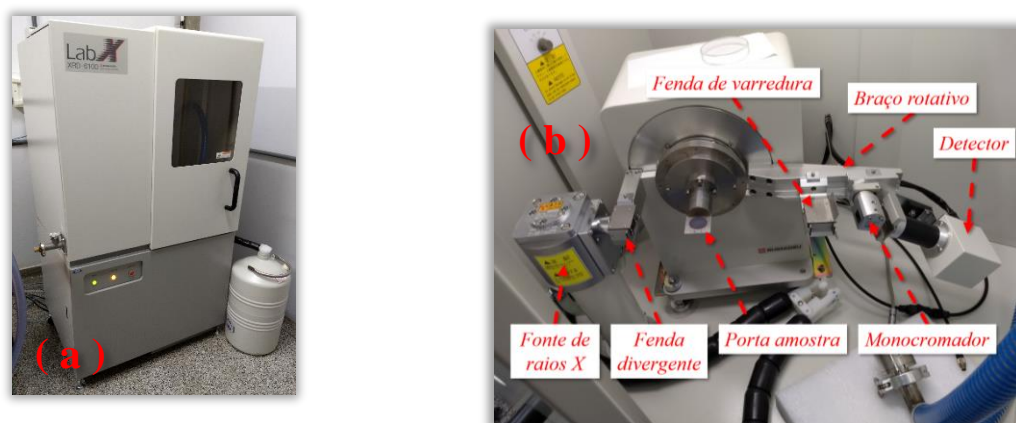
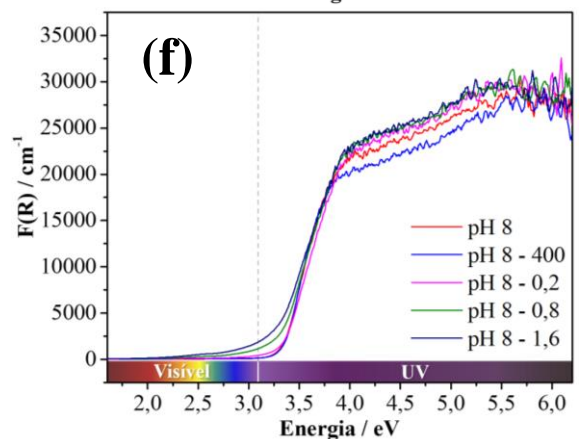
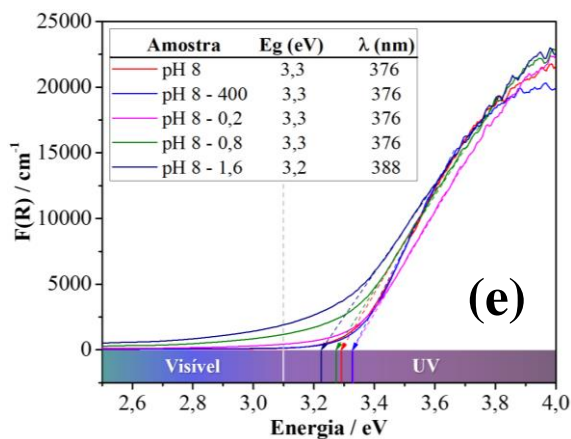
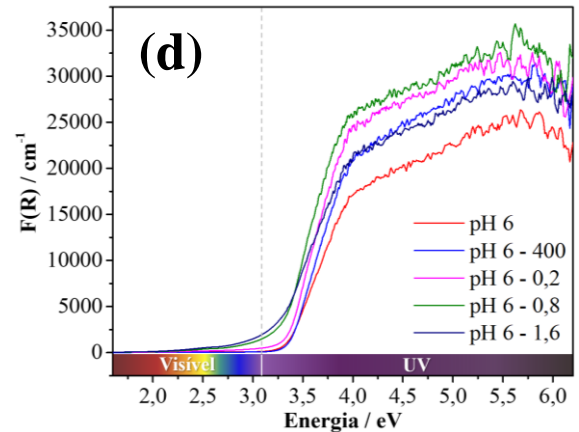
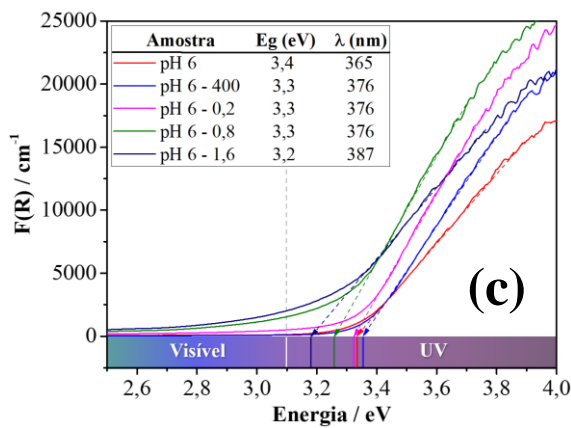
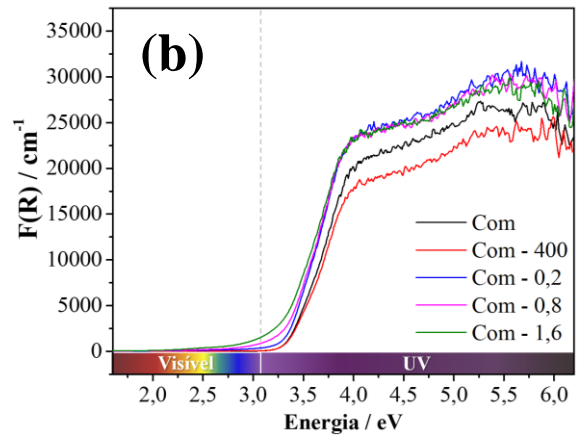
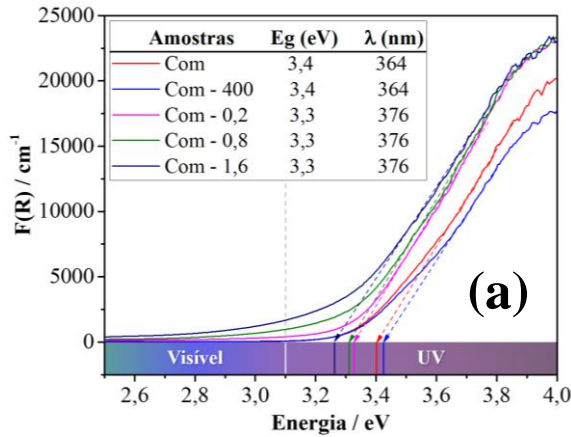


Figura 44. Vista externa (a) e interna (b) do difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD 6100, utilizado nas análises das amostras. Fonte: elaborada pelo autor.

APÊNDICE D – Gráficos adicionais de DRS

As figuras a seguir mostram os dados da transformada de Kubelka-Munk e os dados completos da equação de Tauc das amostras.



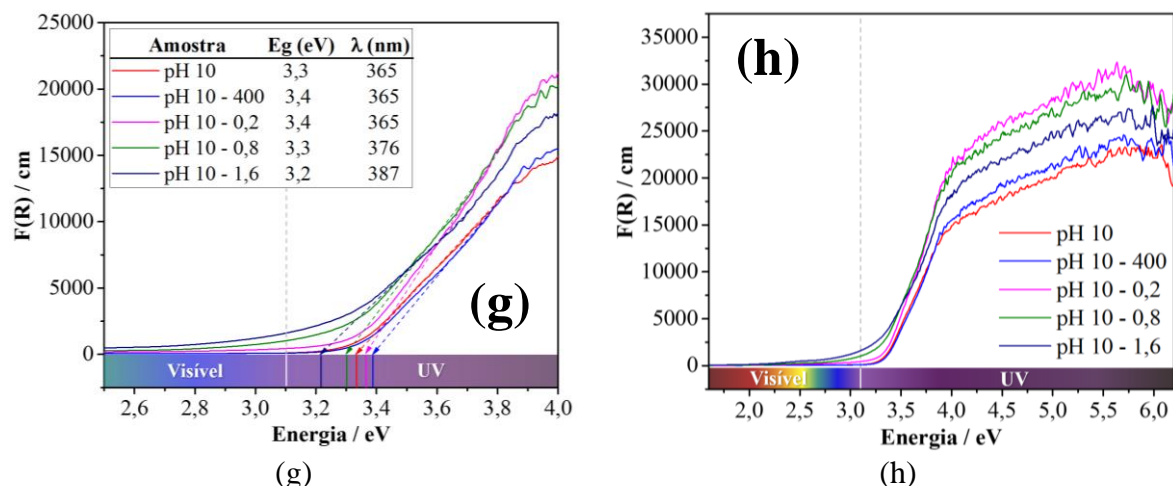


Figura 45. Transformada de Kubelka-Munk dos dados de reflectância próximo da região do ponto de inflexão das curvas e na forma completa do grupo de amostras “Com” (a e b), “pH 6” (c e d), “pH 8” (e e f) e “pH 10” (g e h). Fonte: elaborada pelo autor.

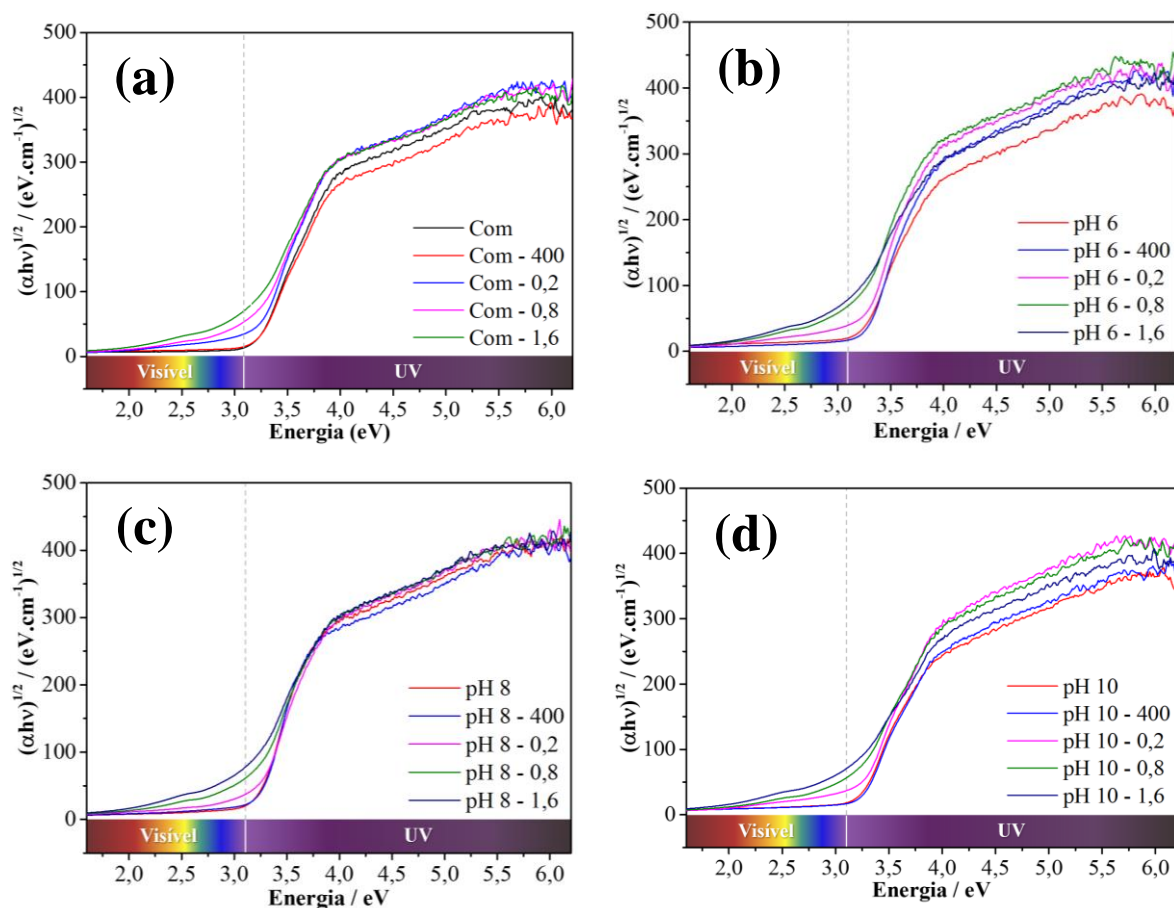


Figura 46. Gráfico da equação de Tauc em função da energia das amostras (a) “Com”, (b) “pH 6”, (c) “pH 8” e (d) “pH 10”. Fonte: elaborada pelo autor.

APÊNDICE E – Dados da fotorredução de CO₂

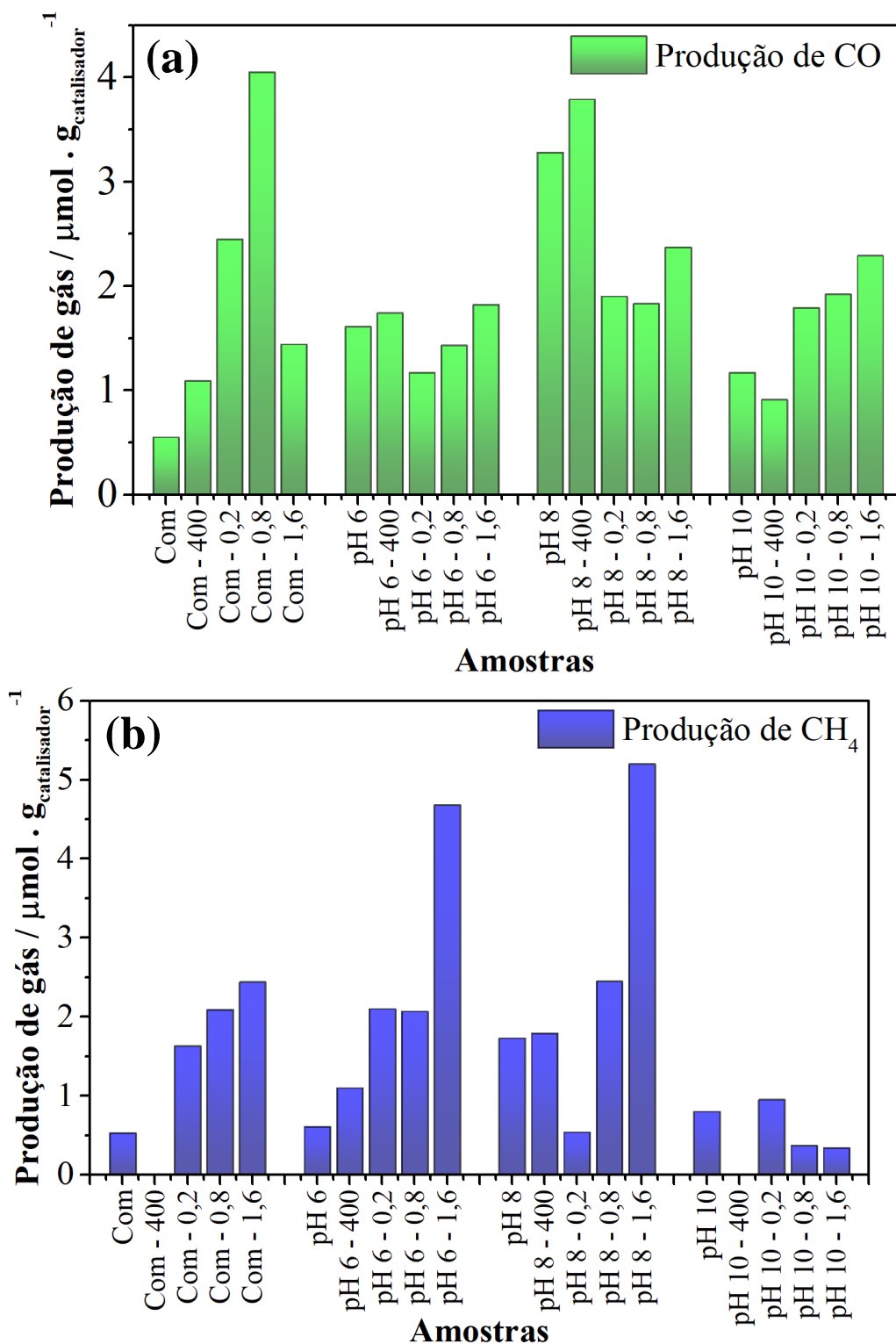


Figura 47. Quantidade de produtos gasosos, CO (a) e CH₄ (b), gerados após as 6 horas de irradiação de UV nos ensaios de fotorredução de CO₂, apresentados separadamente. Fonte: elaborada pelo autor.

A Tabela 12 apresenta as quantidades de gases CO e CH₄ formados no *headspace* após as 6 horas de fotorredução ponderada pela quantidade de massa do fotocatalisador.

Tabela 12. Dados da fotorredução de CO₂.

Amostra	Produção de gás		Razão CH ₄ / CO
	CO ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	CH ₄ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	
Com	0,55	0,53	0,96
Com - 400	1,09	0	0
Com - 0,2	2,45	1,63	0,67
Com - 0,8	4,05	2,09	0,52
Com - 1,6	1,44	2,44	1,69
pH 6	1,61	0,61	0,38
pH 6 - 400	1,74	1,1	0,63
pH 6 - 0,2	1,17	2,1	1,79
pH 6 - 0,8	1,43	2,07	1,45
pH 6 - 1,6	1,82	4,68	2,57
pH 8	3,28	1,73	0,53
pH 8 - 400	3,79	1,79	0,47
pH 8 - 0,2	1,9	0,54	0,28
pH 8 - 0,8	1,83	2,45	1,34
pH 8 - 1,6	2,37	5,2	2,19
pH 10	1,17	0,8	0,68
pH 10 - 400	0,91	0,01	0,01
pH 10 - 0,2	1,79	0,95	0,53
pH 10 - 0,8	1,92	0,37	0,19
pH 10 - 1,6	2,29	0,34	0,15

APÊNDICE F – Curva Lorentziana

Os picos presentes na espectroscopia Raman foram ajustados conforme uma curva do tipo Lorentziana, descrita pela seguinte equação:

$$I = I_0 + \frac{2 \cdot A}{\pi} \cdot \frac{\beta}{4 \cdot (\omega_0 - \omega_{\text{pico}})^2 + \beta^2} \quad (37)$$

Em que I é a intensidade do ponto da curva ajustada ao pico; I_0 é a intensidade relacionada a linha de base da curva; A é a área sob a curva ajustada; β é a altura a meia altura (FWHM); ω é a posição do ponto da curva de ajuste; e ω_{pico} é a posição do pico da curva ajustada. O gráfico e os parâmetros da curva de distribuição pseudovoigt estão apresentados na Figura 48.

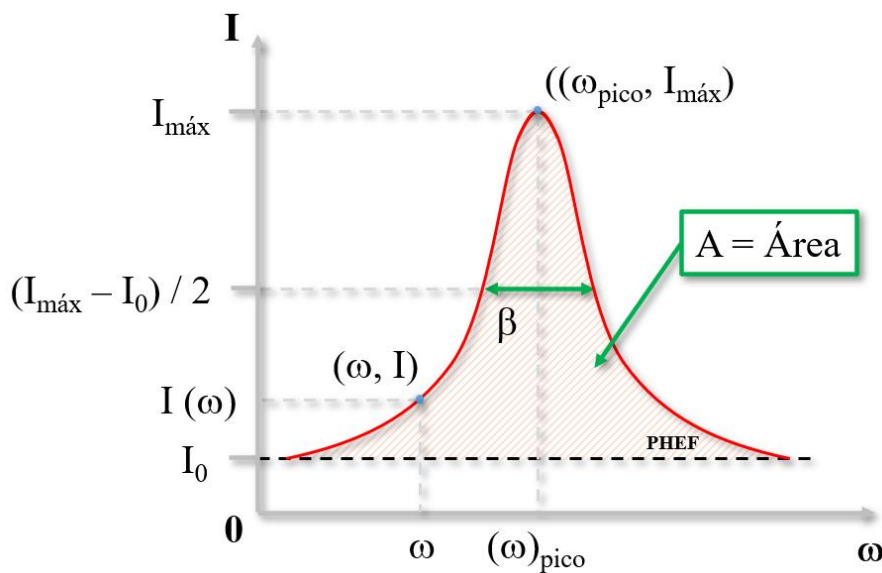
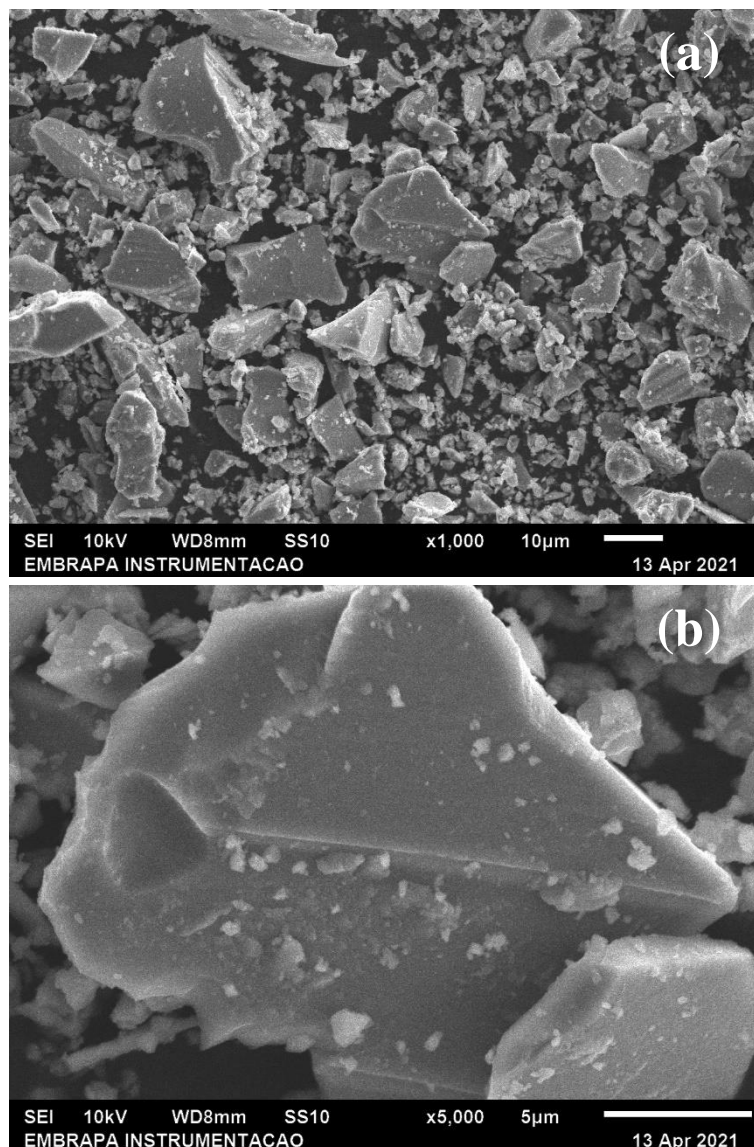


Figura 48. Curva Lorentziana e parâmetros associados. Fonte: elaborada pelo autor.

APÊNDICE G – Precursor do PTA

As imagens de MEV do precursor PAT obtido por meio da metodologia descrita na Seção 2.1. são apresentadas na Figura 49, as quais estão com aspecto semelhante ao do trabalho de Mendonça e colaboradores (2019)²⁶³.



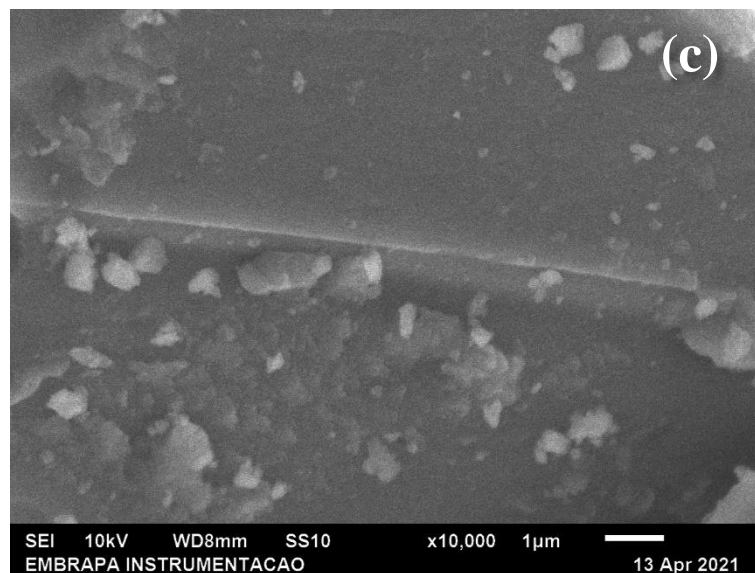


Figura 49. Imagens de MEV do precursor PTA em diferentes magnificações (a, b e c) obtidos com o microscópio JSM-6510 / Jeol. Fonte: elaborada pelo autor.