



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

BEATRIZ CAETANO BENUTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DECORADO COM  
TERRAS RARAS APLICADO À FOTOCATÁLISE**

---

Londrina

2019

BEATRIZ CAETANO BENUTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DECORADO COM  
TERRAS RARAS APLICADO À FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos

Londrina

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Benuto, Beatriz Caetano.

Síntese e Caracterização de Dióxido de Titânio Decorado com Terras Raras Aplicado à Fotocatálise / Beatriz Caetano Benuto. - Londrina, 2019.  
83 f. : il.

Orientador: Roberto de Matos.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, , 2019.

Inclui bibliografia.

1. Nanotecnologia - Tese. 2. Pechini - Tese. 3. Érbio - Tese. 4. Itérbio - Tese. I. Matos, Roberto de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . III. Título.

BEATRIZ CAETANO BENUTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DECORADO COM  
TERRAS RARAS APLICADO À FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos

**BANCA EXAMINADORA**



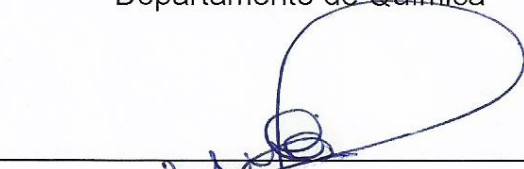
---

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos  
Universidade Estadual de Londrina – UEL  
Departamento de Química



---

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
Universidade Estadual de Londrina – UEL  
Departamento de Química



---

Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi  
Universidade Estadual de Maringá - UEM  
Departamento de Química

Londrina, 12 de abril de 2019.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto de Matos, pela orientação essencial para o desenvolvimento deste trabalho e conclusão deste ciclo, sempre atencioso e disposto a transmitir todo seu conhecimento.

Aos professores, pelo tempo e atenção dedicados à correção deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Danilo Manzani pela colaboração desde as etapas iniciais deste projeto, compartilhando ideias e explicando conceitos mesmo à distância.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pela contribuição em minha formação acadêmica e disponibilização de materiais imprescindíveis do laboratório LEMA para esta pesquisa.

Aos professores do Departamento de Física, Prof. Dr. Alexandre Urbano pelas valiosas contribuições e Prof. Dr. Edson Laureto pelas análises realizadas no laboratório do grupo GOO.

À Prof. Dra. Roberta Antigo Medeiros e ao grupo de pesquisa LaEEM, do qual faço parte, e em especial à Ana Paula pela ajuda nos experimentos e transmissão da experiência ao longo desses anos, e à Caroline pela extraordinária amizade e imensa contribuição neste trabalho.

Aos grupos LADEMA e GMPC, com grande destaque para Maria, Erica, Beatriz, Fernanda, Luciane, Milena, Thalita e Lívia, pela amizade, companheirismo e apoio nos momentos felizes e principalmente naqueles mais difíceis, dentro e fora do laboratório.

Aos meus pais Cristina e Roberto, e meu irmão Fernando, pelo apoio incondicional ao longo desses anos, e por não medirem esforços para que não me faltasse nada. São os grandes patrocinadores de todos os meus projetos.

Aos primos e amigos de Marília, Renata, João Vitor, Arthur, Jéssica, Lídia e Lais. Obrigada por estarem, mesmo longe, presentes em minha vida.

A todos os amigos que fizeram parte da minha trajetória em Londrina, desde a graduação, que são poucos, mas são para sempre, Suelen, Marcelo e Lais. À Nathalia pelo pouco e importante tempo de convívio que possibilitaram essa amizade inesperada.

À Isabel por todos esses anos de amizade, desde o início da trajetória em Londrina. Esta é mais uma dentre tantas outras etapas das quais você fará parte, pois é essencial em minha vida.

*‘Você nunca alcança o sucesso verdadeiro a menos que você goste do que está fazendo.’*

*- Dale Carnegie*

BENUTO, Beatriz Caetano. **Síntese e Caracterização de Dióxido de Titânio Decorado com Terras Raras Aplicado à Fotocatálise**. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

## RESUMO

Novos processos oxidativos avançados visando a degradação de poluentes vêm sendo estudados em todo o mundo, sendo a fotocatalise heterogênea uma dessas tecnologias, onde um semicondutor sob radiação suficientemente energética promove a formação de pares elétron-lacuna e radicais oxidantes responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas. Pelo fato da excitação eletrônica em alguns óxidos semicondutores ocorrer em regiões mais energéticas do espectro, principalmente sob ultravioleta, a eficiência destes óxidos, comparado a óxidos que absorvem luz na região do visível, torna-se reduzida. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi sintetizar e caracterizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  decoradas com o par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  empregando o método de Pechini, buscando aumentar a eficiência fotocatalítica do óxido por meio das propriedades fotoluminescentes dos terras raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , através de processos de conversão ascendente de energia (*up-conversion*). Um planejamento fatorial analisando a resposta de degradação do azul de metileno permitiu verificar que há uma tendência de maior eficiência à medida que se aumenta a temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) e diminui-se a concentração (0,10 mol %  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) em maior tempo (8h) de calcinação. Para estes níveis foram sintetizadas partículas com maior proporção de rutilo (> 63 %) com energia de *band gap* em média 2,96 eV e decoração abaixo da concentração de saturação das espécies  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ , suficiente para promover emissões pontuais e diretas sobre a superfície do fotocatalisador nas regiões verde (525 e 550 nm) e vermelha (665 nm) do espectro solar. Em uma segunda etapa, o óxido decorado de maior eficiência fotocatalítica sob radiação infravermelha foi aplicado na degradação do fármaco cloridrato de sertralina (poluente emergente), apresentando uma taxa de degradação em torno de 8 % maior, após 90 minutos de irradiação, quando comparada a do  $\text{TiO}_2$  não decorado.

**Palavras-chave:** Nanotecnologia. Pechini. Érbio. Itérbio. Up-conversion.

BENUTO, Beatriz Caetano. **Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Decorated with Rare Earths Applied to Photocatalysis**. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

### ABSTRACT

New advanced oxidative processes aiming at the degradation of pollutants have been studied all over the world, with heterogeneous photocatalysis being one of these technologies, where a semiconductor under sufficiently energetic radiation promotes the formation of electron-gap pairs and oxidative radicals responsible for the degradation of organic molecules. Because the electronic excitation in some semiconductor oxides occurs at more energetic regions of the electromagnetic spectrum, especially under ultraviolet, the efficiency of these oxides, compared to oxides that absorb light in the visible range, becomes reduced. Thus, the main objective of this work was to synthesize and characterize  $\text{TiO}_2$  particles decorated with the  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  pair using the Pechini method, aiming to increase the photocatalytic efficiency of the oxide through the photoluminescent properties of the rare earth  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , through up-conversion process. A factorial design analyzing the degradation response of methylene blue showed that there is a tendency for higher efficiency as the temperature increases ( $500^\circ\text{C}$ ) and the concentration (0,10 mol %  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) is decreased in longer (8h) of calcination. Particles with higher ratio of rutile (> 63 %) with band gap energy averaging 2.96 eV and decoration below the saturation concentration of the  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  species on the surface of  $\text{TiO}_2$  were synthesized for these levels, sufficient to promote punctual emissions in green (525 and 550 nm) and red (665 nm) regions. In a second step, the oxide of enhanced photocatalytic efficiency under infrared radiation was applied in the degradation of the drug sertraline hydrochloride (emergent pollutant), presenting a degradation rate around 8 % higher, after 90 minutes of irradiation, when compared to that of  $\text{TiO}_2$  not decorated.

**Key words:** Nanotechnology. Pechini. Erbium. Ytterbium. Up-conversion

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Principais sistemas de tratamentos por processos oxidativos avançados.....  | 04 |
| <b>Figura 2</b> - Modelos de bandas para metais (a), semicondutores (b) e isolantes (c).....  | 05 |
| <b>Figura 3</b> - Representação esquemática da estrutura e formação do par $e^-/h^+$ na superfície do semicondutor.....   | 07 |
| <b>Figura 4</b> - Estruturas cristalinas para as três fases de $TiO_2$ , anatase, rutilo e broquita.....  | 09 |
| <b>Figura 5</b> - Processos de conversão ascendente de energia envolvendo dois fótons: efeito APTE (a), absorção sequencial de 2 fótons pelo mesmo íon (b), sensibilização cooperativa (c) luminescência cooperativa (d) geração de segundo harmônico (e) e excitação por absorção de 2 fótons (f).....   | 13 |
| <b>Figura 6</b> - Representação esquemática para o processo APTE envolvendo os íons $Er^{3+}/Yb^{3+}$ sob excitação de 980 nm.....  | 14 |
| <b>Figura 7</b> - Reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos.....  | 15 |
| <b>Figura 8</b> - Esquema do processo de síntese por Pechini do material puro ( $TiO_2$ ) e decorado ( $TiO_2-Er^{3+}/Yb^{3+}$ ).....   | 20 |
| <b>Figura 9</b> - Representação gráfica do fotorreator.....   | 21 |
| <b>Figura 10</b> - Esquema da geometria da difração de raios X.....   | 22 |
| <b>Figura 11</b> - Classificação das isotermas de fisissorção de $N_2$ a 77 K.....  | 26 |
| <b>Figura 12</b> - Tipos de histerese em isotermas de fisissorção de $N_2$ a 77 K.....  | 28 |
| <b>Figura 13</b> - Aparato para aquisição de espectros de luminescência.....  | 30 |
| <b>Figura 14</b> - Imagens de MEV das amostras de $TiO_2$ puro calcinados a 400°C e 500°C durante 4h e 8h empregando o método de Pechini. ( <b>T1</b> =500°C/8h; <b>T2</b> =500°C/4h; <b>T3</b> =400°C/8h ; <b>T4</b> =400°C/4h; <b>T5</b> =450°C/6h).....  | 31 |
| <b>Figura 15</b> - Imagens de MEV das amostras de $TiO_2$ decoradas com o par $Er^{3+}/Yb^{3+}$ com as variações de síntese definidas no planejamento experimental. ( <b>TR1</b> =1,00 mol %/500°C/8h; <b>TR2</b> =0,10 mol %/500°C/8h; <b>TR3</b> =1,00 mol %/400°C/8h; <b>TR4</b> =0,10 mol %/400°C/8h; <b>TR5</b> =1,00 mol %/500°C/4h; <b>TR6</b> =0,10 mol %/500°C/4h; <b>TR7</b> =1,00 mol %/400°C/4h; <b>TR8</b> =0,10 mol %/400°C/4h; <b>TR9</b> =0,55 mol %/450°C/6h)..... | 32 |
| <b>Figura 16</b> - Difratoogramas de raios X dos materiais $TiO_2$ puro.....  | 33 |
| <b>Figura 17</b> - Difratoogramas de raios X dos materiais $TiO_2-Er^{3+}/Yb^{3+}$ .....  | 34 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 18</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos puros (TiO <sub>2</sub> ). (T1=500°C/8h; T2=500°C/4h; T3=400°C/8h; T4=400°C/4h; T5=450°C/6h)....  | 39 |
| <b>Figura 19</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos decorados (TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ). (TR1=1,00 mol %/500°C/8h; TR2=0,10 mol %/500°C/8h; TR3=1,00 mol %/400°C/8h; TR4=0,10 mol %/400°C/8h; TR5=1,00 mol %/500°C/4h; TR6=0,10 mol %/500°C/4h; TR7=1,00 mol %/400°C/4h; TR8=0,10 mol %/400°C/4h; TR9=TR10=TR11=0,55 mol %/450°C/6h).....   | 40 |
| <b>Figura 20</b> - Espectro de UV-Vis do corante azul de metileno. Inserção: estrutura química do azul de metileno.....   | 43 |
| <b>Figura 21</b> - Curvas de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> puro (a) e TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> (b) sob radiação UV. (T1 = 500°C/8h; T2 = 500°C/4h; T3 = 400°C/8h ; T4 = 400°C/4h; T5 = 450°C/6h; TR1=1,00 mol %/500°C/8h; TR2=0,10 mol %/500°C/8h; TR3=1,00 mol %/400°C/8h; TR4=0,10 mol %/400°C/8h; TR5=1,00 mol %/500°C/4h; TR6=0,10 mol %/500°C/4h; TR7=1,00 mol %/400°C/4h; TR8=0,10 mol %/400°C/4h; TR9=TR10=TR11=0,55 mol %/450°C/6h).....      | 44 |
| <b>Figura 22</b> - Curvas de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> puro (a) e TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> (b) sob radiação Vis-IR. (T1 = 500°C/8h; T2 = 500°C/4h ; T3 = 400°C/8h ; T4 = 400°C/4h; T5 = 450°C/6h; TR1=1,00 mol %/500°C/8h; TR2=0,10 mol %/500°C/8h; TR3=1,00 mol %/400°C/8h; TR4=0,10 mol %/400°C/8h; TR5=1,00 mol %/500°C/4h; TR6=0,10 mol %/500°C/4h; TR7=1,00 mol %/400°C/4h; TR8=0,10 mol %/400°C/4h; TR9=TR10=TR11=0,55 mol %/450°C/6h)..... | 45 |
| <b>Figura 23</b> - Gráfico de superfície de resposta para degradação de azul de metileno sob radiação UV após 90 min em função das variáveis temperatura (°C) e tempo de calcinação (horas).....  | 48 |
| <b>Figura 24</b> - Gráficos de superfície de resposta para degradação de azul de metileno sob radiação Vis-IR após 90 min em função das variáveis (a) temperatura e concentração, (b) tempo e concentração, e (c) temperatura e tempo. Temperatura: °C; concentração: mol %; tempo: horas.....  | 50 |
| <b>Figura 25</b> - Curvas (a) e cinética (b) de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> puro (T1), TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol %/500°C/8h (TR2), TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 1,00 mol %/400°C/4h (TR7) e mistura física dos óxidos (TiO <sub>2</sub> , Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sob radiação IR.....  | 51 |
| <b>Figura 26</b> - Curvas (a) e cinética (b) de degradação do azul de metileno utilizando o fotocatalisador TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol %/500°C/8h (TR2) em diferentes valores de pH inicial sob radiação IR.....   | 52 |
| <b>Figura 27</b> - Distribuição de estruturas do azul de metileno em função da variação de pH.....  | 54 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 28</b> - Espectros de reflectância difusa UV-Vis em função do comprimento de onda (a) e por função modificada de Kubelka-Munk versus energia (b) para as amostras de TiO <sub>2</sub> puro ( <b>T1</b> = 500°C/8h; <b>T2</b> = 500°C/4h; <b>T3</b> = 400°C/8h; <b>T4</b> = 400°C/4h; <b>T5</b> = 450°C/6h) e TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ( <b>TR1</b> =1,00 mol %/500°C/8h; <b>TR2</b> =0,10 mol %/500°C/8h; <b>TR3</b> =1,00 mol %/400°C/8h; <b>TR4</b> =0,10 mol %/400°C/8h; <b>TR5</b> =1,00 mol %/500°C/4h; <b>TR6</b> =0,10 mol %/500°C/4h; <b>TR7</b> =1,00 mol %/400°C/4h; <b>TR8</b> =0,10 mol %/400°C/4h; <b>TR9</b> = <b>TR10</b> = <b>TR11</b> =0,55 mol %/450°C/6h)..... | 55 |
| <b>Figura 29</b> - Espectros de luminescência para os materiais TiO <sub>2</sub> , Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TR7 (TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 1,00 mol %/400°C/4h) e TR2 (TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol %/500°C/8h) (fonte de excitação: 980 nm).....   | 58 |
| <b>Figura 30</b> - Espectro de luminescência do Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em matriz vítrea.....  | 58 |
| <b>Figura 31</b> - Esquema de diagrama de níveis de energia dos íons Yb <sup>3+</sup> (sensibilizador) e Er <sup>3+</sup> (ativador) e mecanismos de <i>up-conversion</i> para estrutura do tipo TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> sob excitação de laser de 980 nm.....   | 59 |
| <b>Figura 32</b> - Espectro de UV-Vis da solução alcoólica do fármaco cloridrato de sertralina. Inserção: estrutura química do cloridrato de sertralina.....  | 61 |
| <b>Figura 33</b> - Distribuição de estruturas do cloridrato de sertralina em função da variação de pH.....  | 61 |
| <b>Figura 34</b> - Fotodegradação (a) e cinética de degradação (b) do fármaco cloridrato de sertralina utilizando os fotocatalisadores T1 (TiO <sub>2</sub> ) e TR2 (TiO <sub>2</sub> -Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol %/500°C/8h) sob radiação IR.....   | 62 |

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Experimentos de um planejamento fatorial  $2^3$  com os níveis provenientes das respectivas variáveis.....18
- Tabela 2** - Rótulos das amostras de acordo com os experimentos de síntese de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  definidos no planejamento fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central.....19
- Tabela 3** - Proporções de fases cristalinas, parâmetros de rede e volumes da cela unitária obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X para os óxidos puros (**T1** =  $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **T2** =  $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **T3** =  $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **T4** =  $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **T5** =  $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ).....35
- Tabela 4** - Proporções de fases cristalinas, parâmetros de rede e volumes da cela unitária obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X para os óxidos decorados (**TR1**=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR2**=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR3**=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR4**=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR5**=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR6**=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR7**=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR8**=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR9**=0,55 mol %/ $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ).....36
- Tabela 5** - Dados de tamanho de cristalito (D) obtidos por Equação de Scherrer em função da largura a meia altura (FWHM) e proporção das fases cristalinas (% wt).....37
- Tabela 6** - Valores de área superficial, tamanho e volume de poro obtidos por adsorção-dessorção física de nitrogênio gasoso a 77,4 K. (**TR1**=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR2**=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR3**=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR4**=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR5**=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR6**=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR7**=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR8**=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR9**=**TR10**=**TR11**=0,55 mol %/ $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ).....42
- Tabela 7** - Experimentos do planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central e os níveis de suas respectivas variáveis em função da degradação.....47
- Tabela 8** - Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central, seus erros padrão (%) e probabilidade de significância para degradação sob radiação UV.....48
- Tabela 9** - Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central, seus erros padrão (%) e probabilidade de significância para degradação sob radiação Vis-IR.....50
- Tabela 10** - Energias de *band gap* obtidas graficamente por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.....57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|             |   |
|-------------|---|
| POA         | Processos Oxidativos Avançados  |
| SC          | Semicondutor  |
| UV          | Ultravioleta  |
| $E_{gap}$   | Energia de <i>Band gap</i>  |
| BV          | Banda de Valência   |
| BC          | Banda de Condução   |
| $E_F$       | Nível de Fermi  |
| $e^-$       | Elétron   |
| $h^+$       | Lacuna  |
| $E_\lambda$ | Energia associada a determinado comprimento de onda   |
| $h$         | Constante de Planck   |
| $c$         | Velocidade da luz   |
| $\lambda$   | Comprimento de onda   |
| Z           | Número atômico  |
| CAE         | Conversão Ascendente de Energia   |
| UC          | <i>Up-Conversion</i> (Conversão Ascendente)   |
| APTE        | <i>Addition de Photons par Transferts d'Energie</i> (Adição de fótons por transferência de energia) |
| Vis         | Visível   |
| IR          | <i>Infrared</i> (Infravermelho)   |
| ANOVA       | <i>Analysis of Variance</i> (Análise de Variância)  |
| DRX         | Difratometria de Raios X  |
| MEV         | Microscopia Eletrônica de Varredura   |
| BET         | Brunauer–Emmett–Teller  |
| AC          | Ácido Cítrico   |
| EG          | Etilenoglicol   |
| PA          | Para análise  |

|                   |  |
|-------------------|--|
| T                 | Temperatura  |
| UVC               | Ultravioleta de onda curta   |
| ICP               | <i>Inductively Coupled Plasma</i> (Plasma Acoplado Indutivamente)                    |
| $\theta$          | Ângulo entre a radiação incidente e os planos <i>hkl</i> ( <i>Índice de Miller</i> ) |
| $d$               | Distância interplanar para o conjunto de planos <i>hkl</i>                           |
| $\chi^2$          | <i>Goodness of fit</i> (Qualidade de ajuste)   |
| LARX              | Laboratório de Análises por Técnica de Raios X                                       |
| CMLP              | Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa                                     |
| KM                | Kubelka-Munk   |
| B                 | Constante de absorção  |
| $\nu$             | Frequência da luz  |
| $\alpha$          | Coeficiente de extinção  |
| SPEC              | Laboratório de Espectroscopia  |
| LMEM              | Laboratório de Microscopia e Microanálise  |
| $p$               | Pressão do gás   |
| $p^0$             | Pressão de vapor do adsorbato  |
| X                 | Quantidade de gás adsorvido  |
| $X_m$             | Quantidade de gás correlacionada à monocamada de moléculas adsorvidas                |
| C                 | Constante de energia de interação entre adsorbato e adsorbato                        |
| $a_m$             | Área ocupada por uma molécula de gás   |
| N                 | Número de Avogadro   |
| $V_{\text{cela}}$ | Volume da cela unitária  |
| wt                | <i>Weight</i> (Massa)  |
| FWHM              | <i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura à meia altura)                            |
| D                 | Diâmetro de cristalito   |
| $k'$              | Constante de forma para o sistema cristalino   |
| $\beta$           | Largura na metade da altura do pico de difração                                      |
| AM                | Azul de Metileno   |
| k                 | Constante de velocidade de reação  |

|     |   |
|-----|---|
| t   | Tempo   |
| pcz | Ponto de Carga Zero   |
| pKa | Potencial de Dissociação Ácida                                  |
| GSA | <i>Ground State Absorption</i> (Absorção no Estado Fundamental) |
| ET  | <i>Energy Transfer</i> (Transferência de Energia)               |
| ESA | <i>Energy State Absorption</i> (Absorção no Estado Excitado)    |

## SUMÁRIO

|   |            |
|---|------------|
| <b>AGRADECIMENTOS</b> .....                             | <b>iii</b> |
| <b>RESUMO</b> .....                                     | <b>v</b>   |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                   | <b>vi</b>  |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....                              | <b>1</b>   |
| 1.1 POLUENTES EMERGENTES.....                           | 02         |
| 1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....          | 03         |
| 1.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....                       | 05         |
| 1.3.1 Dióxido de Titânio.....                           | 08         |
| 1.4 DECORAÇÃO DE PARTÍCULAS.....                        | 09         |
| 1.5 TERRAS RARAS .....                                  | 11         |
| 1.6 FOTOLUMINESCÊNCIA .....                             | 12         |
| 1.7 SÍNTESE DE PARTÍCULAS.....                          | 15         |
| 1.7.1 Método dos Precursores Poliméricos.....           | 15         |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....                               | <b>16</b>  |
| <b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....                      | <b>16</b>  |
| 3.1 REAGENTES.....                                      | 17         |
| 3.2 PLANEJAMENTO FATORIAL.....                          | 17         |
| 3.2.1 Identificação das Amostras.....                   | 18         |
| 3.3 SÍNTESE DE TiO <sub>2</sub> .....                   | 19         |
| 3.4 DECORAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> .....  | 20         |
| 3.5 FOTORREATOR.....                                    | 21         |
| 3.6 CARACTERIZAÇÕES.....                                | 22         |
| 3.6.1 Difractometria de Raios X (DRX).....              | 22         |
| 3.6.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa.....        | 23         |
| 3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....    | 24         |
| 3.6.4 Análise Textural – Fisissorção de Nitrogênio..... | 25         |
| 3.6.5 Espectroscopia de Luminescência.....              | 30         |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | <b>31</b> |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....  | 31        |
| 4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....  | 33        |
| 4.3 ANÁLISE TEXTURAL – FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....                          | 38        |
| 4.4 DEGRADAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....   | 43        |
| 4.4.1 Estudo da eficiência fotocatalítica aplicando planejamento fatorial..... | 46        |
| 4.4.2 Efeito da Radiação IR.....   | 50        |
| 4.4.3 Efeito do pH.....  | 52        |
| 4.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....                                 | 54        |
| 4.5.1 Determinação da Energia de <i>Band gap</i> ( $E_{gap}$ ).....            | 56        |
| 4.6 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....                                       | 57        |
| 4.7 FOTODEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE SERTRALINA.....                    | 60        |
| <b>5. CONCLUSÕES</b> .....   | <b>63</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | <b>64</b> |
| <b>APÊNDICE A</b> .....  | <b>77</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Questões ambientais tornou-se o foco da sociedade moderna, uma vez que a poluição e degradação ambiental têm aumentado de forma significativa devido a grande quantidade de resíduos tóxicos gerados por diversos setores de atividade agrícola e/ou industrial. Estes resíduos, ao serem descartados de forma irregular podem impactar o meio ambiente de forma negativa, promovendo principalmente a contaminação de águas por espécies tóxicas (NOBILE; TAKASHIMA, 2007).

O monitoramento de microcontaminantes no meio ambiente – poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  – tem aumentado expressivamente, e dentre essas substâncias, os denominados poluentes emergentes têm chamado a atenção de pesquisadores nos últimos anos (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019; PENG et al., 2018; SOUSA et al., 2017; STARLING; LEÃO; AMORIM, 2018), principalmente por serem persistentes no meio ambiente, de difícil remoção por sistemas convencionais de tratamento e por não receberem atenção adequada quanto à legislação regulatória (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; BOLONG et al., 2009; CONAMA, 2005; MS, 2011).

Diante desta problemática, a busca por sistemas de tratamento de águas residuais e efluentes industriais tem impulsionado pesquisas científicas em todo o mundo, buscando o estudo de alternativas eficazes para tratamento destes (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Os processos oxidativos avançados (POAs), têm sido considerados métodos promissores para tecnologias de remoção de contaminantes, uma vez que geram radicais de alto poder oxidante, como hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), capaz de degradar a maioria dos compostos orgânicos para formas mais simples, ou até mesmo a mineralização destes para  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos (BOLTON et al., 2001; MIKLOS et al., 2018; SHARMA; RUPARELIA; PATEL, 2011).

Um dos POAs que tem demonstrado elevada eficiência de degradação frente a grande parte dos poluentes é a fotocatalise heterogênea. Seu mecanismo de degradação baseia-se na utilização de um material catalisador sólido na matriz em que se encontra o poluente, e uma fonte de radiação luminosa que permita a ativação deste fotocatalisador e geração dos radicais oxidantes. Há uma grande relevância na aplicação desses processos em escala industrial devido à eficiência, baixo custo relativo, estabilidade e tempo de vida útil dos materiais empregados como

fotocatalisadores, e também, o uso de luz solar como fonte de energia renovável e sustentável para o processo. (MOURÃO et al., 2009; TERAN, 2014).

Neste contexto, o objetivo principal deste estudo foi realizar modificações na superfície das partículas de TiO<sub>2</sub>, decorando-as com elementos terras raras érbio e itérbio sob diferentes condições de sínteses, buscando modificar as propriedades elétricas, ópticas e morfológicas do óxido, promovendo assim maior eficiência fotocatalítica do material frente à fotodegradação de moléculas orgânicas poluentes sob luz visível e infravermelho. Atualmente, estas modificações com elementos terras raras têm se destacado devido às propriedades fotoluminescentes dos íons terras raras, tornando assim materiais a base de TiO<sub>2</sub> fotossensíveis na região do infravermelho próximo. (ANTIĆ et al., 2012; LIANG et al., 2008; RESZCZYŃSKA et al., 2016; TOBALDI et al., 2014; ULLAH et al., 2017).

## 1.1 POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes são provenientes de uma variedade de produtos comerciais, como medicamentos, corantes, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc., ou ainda qualquer micro-organismo, que podem ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas. Poluentes emergentes são substâncias que não são usualmente monitorados e/ou ainda não possuem legislação regulatória, entretanto podem produzir efeitos adversos aos organismos expostos em concentrações realmente muito baixas, como os desreguladores endócrinos, que são capazes de afetar a saúde, o crescimento e a reprodução de humanos e outros seres vivos (BILA; DEZOTTI, 2007; EPA, 2017).

O mecanismo de liberação de desreguladores endócrinos no ambiente pode ser atribuído, além do aumento da atividade industrial, à excreção contínua de hormônios sexuais femininos não metabolizados pela urina e em menor proporção pelas fezes, ou descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não desejados pelo usuário, contribuindo mesmo que de forma secundária com o aporte dessas substâncias nos ambientes aquáticos (JOHNSON; BELFROID; CORCIA, 2000; SANDERSON et al., 2004).

Ainda existem relativamente poucos estudos no Brasil referentes à ocorrência de desreguladores endócrinos no ambiente, e seus possíveis efeitos nos seres vivos, quando comparados ao número de estudos realizados em países desenvolvidos

(como China, Estados Unidos e alguns países da União Europeia), com detecção frequente de drogas antidepressivas em matrizes aquáticas (BATT et al., 2017; PENG et al., 2018; SOUSA et al., 2017). Na Espanha, um estudo revelou concentrações médias de 43 ng L<sup>-1</sup>, 14 ng L<sup>-1</sup> e 57 ng L<sup>-1</sup> dos fármacos antidepressivos Citalopram (C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>FN<sub>2</sub>O), Fluoxetina (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>NO) e Venlafaxina (C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>), respectivamente, em amostras de água de abastecimento e rios da região metropolitana de Madri (ALONSO et al., 2010). Em águas residuais submetidas ao processo convencional em estações de tratamento de esgotos urbanos em Saint Paul, Minnesota, também foram quantificados teores de 1,9 ng L<sup>-1</sup>, 80 ng L<sup>-1</sup> e 2190 ng L<sup>-1</sup> para Duloxetina (C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NOS), Sertralina (C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N) e Venlafaxina, respectivamente, além de terem sido monitoradas e quantificadas concentrações maiores que 0,1 ng g<sup>-1</sup> destes poluentes em populações de peixes da região (SCHULTZ; FURLONG, 2008). Alguns destes antidepressivos também foram detectados e quantificados em corpos hídricos do estado do Rio de Janeiro, como a Venlafaxina (1,9 ng L<sup>-1</sup>) e Diazepam (1,4 ng L<sup>-1</sup>), com variação de teores proporcional à densidade demográfica e perfil de consumo dos fármacos (GONÇALVES, 2012).

A Resolução Nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (CONAMA, 2005) e a Portaria Nº 2.914 do Ministério da Saúde (MS, 2011), que dispõem sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, respectivamente, não são capazes de assegurar integralmente a proteção da saúde pública aos usuários de sistemas públicos de tratamentos de água diante da ausência de limites de concentração ou diretrizes associadas à variedade de poluentes emergentes que podem ser encontrados na matriz aquática. Atualmente os sistemas convencionais de tratamento são projetados, basicamente, para remoção de sólidos suspensos e desinfecção de organismos patogênicos, enquanto os sistemas avançados são extremamente eficientes na remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas, mesmo com baixos pesos moleculares e em mínimas concentrações (HESPANHOL, 2012).

## 1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

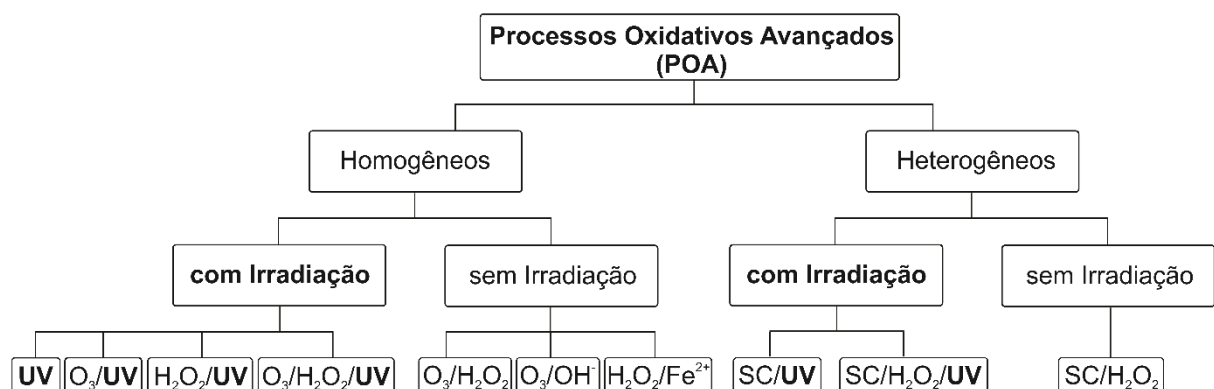
A insuficiência de sistemas de tratamento de água convencionais na degradação de micropoluentes presentes em corpos hídricos justificam a busca pela

minimização do impacto ambiental e desenvolvimento de tecnologia referente a sistemas avançados de tratamento de água (MS, 2011; PÉREZ-UZ et al., 2010).

Os processos baseados na oxidação química de moléculas orgânicas visam a mineralização dos contaminantes em dióxido de carbono, água e inorgânicos ou, pelo menos, na sua transformação em produtos de menor toxicidade relativa ou não tóxicos, diferente das técnicas convencionais de tratamento (floculação, decantação, filtração e desinfecção) que necessitam de pós tratamento para disposição final dos resíduos acumulados (ANDREOZZI et al., 1999).

De maneira geral, o mecanismo de degradação de compostos orgânicos por processos oxidativos avançados compreende principalmente a formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que são altamente reativos, de cinética de reação rápida, portanto deve ser gerado no meio reacional (*in situ*) e pode reagir através de três mecanismos distintos: abstração de íons hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar (KUNZ et al., 2002). A Figura 1 apresenta diferentes POAs conforme tipo e fase dos reagentes, promovendo em sua maioria a geração de radicais livres, com incidência ou não de radiação luminosa, empregando ou não fotocatalisadores sólidos (semicondutores - SC) (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2004; SARRIA et al., 2003). O uso de fotocatalisadores sólidos classifica o processo como catálise heterogênea, onde o catalisador e a molécula poluente estão em fases distintas. Neste caso, é possível a separação do catalisador do meio reacional com relativa facilidade quando e se necessário.

**Figura 1** – Principais sistemas de tratamentos por processos oxidativos avançados.



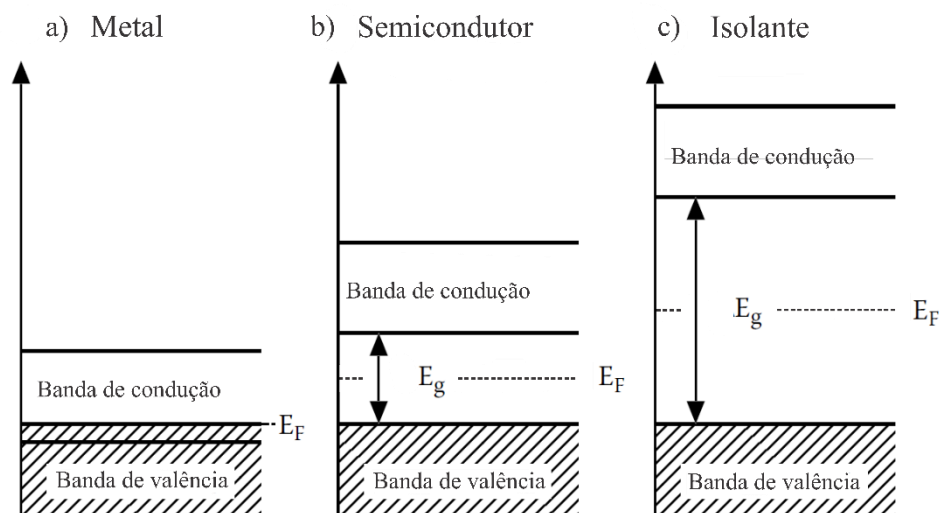
**Fonte:** ANDREOZZI et al., 1999; MIKLOS et al., 2018; SHARMA; RUPARELIA; PATEL, 2011.

Para os processos homogêneos (catalisador e molécula poluente estão na mesma fase), a produção do radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação UV, utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio ( $O_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) ou íons ferro atuando como catalisadores na geração do radical, bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. (NOSSOL, 2015; ROSENTHAL, 2011).

### 1.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é normalmente viabilizada pela incidência de luz sobre uma suspensão contendo um catalisador semiconductor. A energia da radiação luminosa deverá ser igual ou superior à energia de *band gap* ( $E_{gap}$ ), ou banda proibida – região compreendida entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Estas bandas são formadas pela aproximação dos níveis energéticos dos átomos e sua configuração diferencia estruturas eletrônicas de metais, semicondutores e isolantes, como esquematizado na Figura 2.

**Figura 2** - Modelos de bandas para metais (a), semicondutores (b) e isolantes (c).

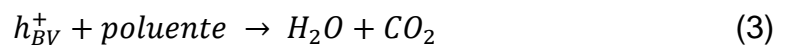
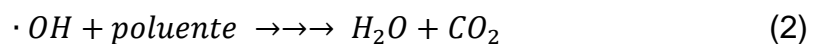
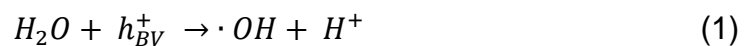


**Fonte:** Adaptada de NOWOTNY, 2012.

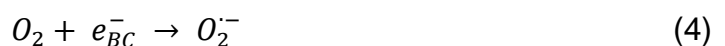
O transporte de carga é determinado pela concentração de elétrons quase livres e lacunas de elétrons nas bandas de condução e de valência, respectivamente,

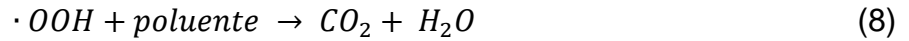
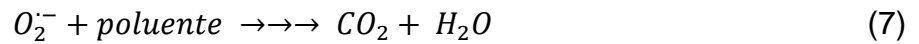
e suas mobilidades. No caso de semicondutores, o nível de Fermi ( $E_F$ ), ou o potencial eletroquímico dos elétrons, é a quantidade determinante de sua reatividade, que pode ser deslocado em função da temperatura ou adição de impurezas à rede cristalina, e influenciar a concentração de portadores de carga positiva (lacuna,  $h^+$ ) ou negativa (elétron,  $e^-$ ) (NOWOTNY, 2012). A variação na densidade dos portadores de carga produz semicondutores do tipo  $n$  ou  $p$ . Em semicondutores do tipo  $n$ , a presença de espécies doadoras aumenta a densidade de elétrons e eleva o nível de Fermi, em contraste, o tipo  $p$  é caracterizado pela geração de níveis energéticos adicionais por espécies aceitadoras e, conseqüentemente a presença majoritária de buracos nas bandas de valência com deslocamento do nível de Fermi para uma energia mais baixa (CORONADO et al., 2013).

A absorção de fótons com energia igual ou superior à  $E_{gap}$ , resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna na banda de valência, gerando assim o par elétron-lacuna,  $e^-/h^+$ . As lacunas formadas possuem elevados potenciais de oxidação, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependentes do semicondutor e do pH do meio reacional. Este potencial pode ser suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila  $\cdot OH$  ( $E_{red}^\circ = 2,80$  V) (PELAEZ et al., 2012) ou ainda, oxidar diretamente moléculas de poluentes adsorvidas na superfície dos fotocatalisadores (Eq 1-3).



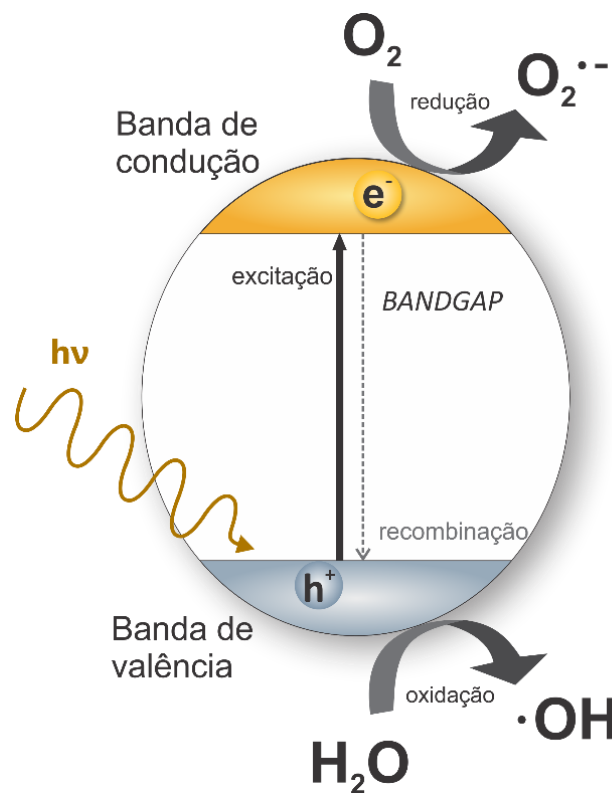
O elétron excitado para a banda de condução poderá reduzir o oxigênio presente no meio reacional e formar radicais superóxido  $O_2^{\bullet -}$  ( $E_{red}^\circ = 0,94$  V) (JALILOV et al., 2016) (eq 4), que pode ainda reagir com  $H^+$  para gerar o radical hidroperoxila  $\cdot OOH$  ( $E_{red}^\circ = 1,06$  V) (BUETTNER, 1993) (Eq. 5) e a redução eletroquímica produz  $H_2O_2$  (Eq. 6). Essas espécies reativas de oxigênio também podem contribuir para as vias oxidativas, como a degradação de um poluente (Eq. 7-8) (DING; LU; GREENFIELD, 2000; MICHAEL et al., 2010; NOGUEIRA, 1998; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; PELAEZ et al., 2012).





Na Figura 3 é esquematizado o semicondutor e as espécies formadas no processo de fotocatalise.

**Figura 3** - Representação esquemática da estrutura e formação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> na superfície do semicondutor.



**Fonte:** Adaptada de LI et al., 2018.

A radiação ultravioleta utilizada em processos oxidativos avançados como fonte de energia para excitação eletrônica estende-se por uma região de 10 nm até cerca de 380 nm do amplo espectro eletromagnético, seguida pelas zonas de luz visível (400 nm a 780 nm) e infravermelho (780 nm a 30.000 nm) (NIEMANTSVERDRIET, 2007). Esta quantidade de energia relacionada ao pacote de fótons pode ser observada na equação a seguir (ATKINS ; PAULA, 2002).

$$E_{\lambda} = \left( \frac{h.c}{\lambda} \right) \quad (9)$$

onde  $E_{\lambda}$  representa a energia associada a um determinado comprimento de onda,  $h$  refere-se à constante de Planck,  $c$  é igual a velocidade da luz no vácuo e o comprimento de onda é dado por  $\lambda$ . Assim, a radiação ultravioleta, possui elevada energia associada e, conseqüentemente pode ser empregada nos processos de oxidação como fonte de energia para excitação eletrônica dos semicondutores (BARAN; MAKOWSKI; WARDAS, 2008).

Nesse contexto, a eficácia do processo aplicado a uma variedade de espécies está relacionada a seleção do fotocatalisador e a radiação incidente suficientemente energética para ativar o semicondutor através da excitação eletrônica, com conseqüente passagem dos elétrons da banda de condução para banda de valência.

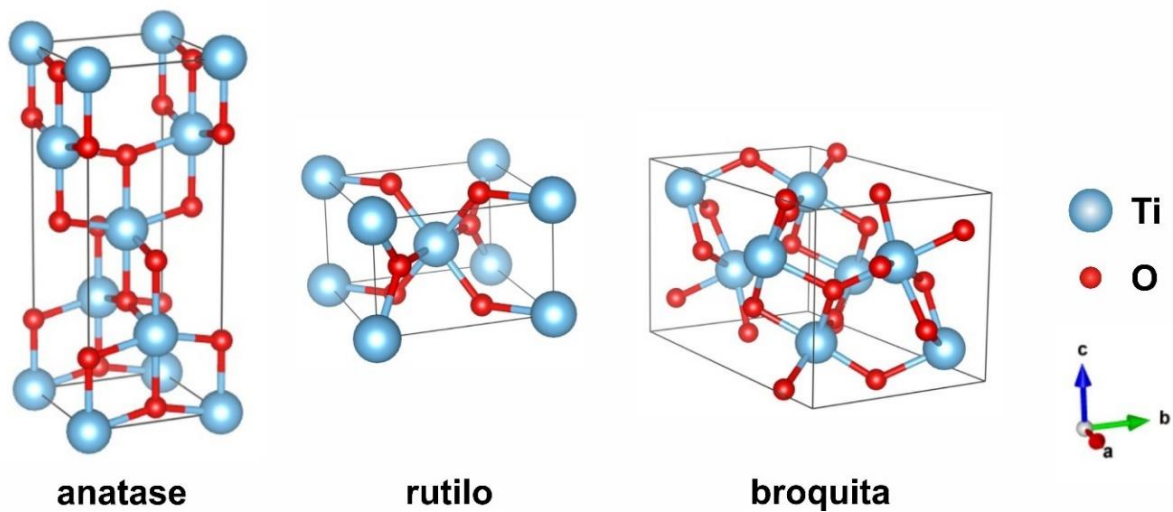
### 1.3.1 Dióxido de Titânio

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor amplamente utilizado como catalisador em fotocatalise por apresentar baixo custo em relação a outros materiais semicondutores, não ser tóxico nem solúvel em água, ter estabilidade química em ampla faixa de pH e foto-estabilidade. No entanto, existem fatores que dificultam a aplicação de  $\text{TiO}_2$  como, por exemplo, a recombinação do par elétron/lacuna (eficiência quântica) e a limitação de ser fotoativado na região ultravioleta (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

As três formas cristalinas em que este óxido se apresenta são: anatase, (tetragonal,  $a = b = 3.771 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.430 \text{ \AA}$ ) (WEIRICH et al., 2000), rutilo (tetragonal,  $a = b = 4.854 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ) (MASHIMO et al., 2017) e broquita (ortorrômbica,  $a = 5.449 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.174 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.138 \text{ \AA}$ ) (MEAGHER; LAGER, 1979) ilustradas na Figura 4.

Os íons  $\text{Ti}^{4+}$  ocupam o centro de um octaedro rodeado por seis íons  $\text{O}_2^-$ , e a cada três titânios há um átomo de oxigênio relativo a três octaedros distintos. O que difere as estruturas anatase e rutilo é a deformação de octaedros constituídos pelos átomos de oxigênio, assim, cada célula de anatase possui quatro clusters de  $\text{TiO}_6$  havendo uma área de espaçamento entre os octaedros, e o rutilo contém dois clusters por cada célula, fazendo com que a estrutura cristalina anatase seja mais estendida e de volume superior comparada à estrutura do rutilo em que se encontra mais concentrada (NERIS, 2014).

**Figura 4** - Estruturas cristalinas para as três fases de  $\text{TiO}_2$ , anatase, rutilo e broquita.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

Estudos apontam que a fase anatase, que possui *band gap* igual a 3.20 eV, exibe maior atividade fotocatalítica quando comparada à rutilo devido sua maior afinidade de adsorção em relação aos compostos orgânicos, juntamente com a menor taxa de recombinação de elétron-buraco. Em consequência, diversos trabalhos avaliam a influência da temperatura, natureza e concentração de dopantes na estabilidade da fase anatase (DING; LU; GREENFIELD, 2000; FARIA, 2011).

#### 1.4 DECORAÇÃO DE PARTÍCULAS

Alguns óxidos, como  $\text{TiO}_2$ , têm sido amplamente estudados como fotocatalisadores (GARCIA, 2011; FARIA, 2011; HERMES; PACHECO; LANSARIN, 2011; NOSSOL, 2015; TERAN, 2014). Entretanto, pelo fato da excitação eletrônica ocorrer principalmente na região do ultravioleta (região que compreende aproximadamente 5 % do espectro solar) (CORONADO et al., 2013), o  $\text{TiO}_2$  possui menor eficiência fotocatalítica quando comparado a óxidos que absorvem luz na região do visível (aproximadamente 45 % do espectro solar) .

Na última década, várias pesquisas têm apresentado estratégias a fim de melhorar ainda mais a eficiência fotocatalítica destes materiais frente às radiações UV e Visível. Dentre estas, é possível destacar os métodos de síntese e modificações químicas ocasionadas pela combinação de nanocompósitos, os quais apresentam

melhor eficiência do que suas partículas individuais correspondentes, podendo apresentar em alguns casos novas propriedades (BIAN et al., 2009; BINGHAM; DAOUD, 2011; FAN; XUE; SUN, 2006; HUANG et al., 2015; MALEKI; HAGHIGHI, 2016; QI et al., 2017; RESZCZYŃSKA et al., 2015a; ROSARIO et al., 2012; SALEM; SALEM; REZAEI, 2016; YANG et al., 2013).

A necessidade de otimização de um material existente por uma limitação intrínseca é o ponto de partida para novas pesquisas e, no caso do  $\text{TiO}_2$ , estuda-se modificar a energia de *band gap* e aumentar a vida útil do par  $e^-/h^+$ , incluindo dopagem, criação de defeitos (inserção de impurezas) ou decoração da superfície do óxido (ELHAGE; SCAIANO; LANTERNA, 2019).

A decoração superficial por partículas menores permite alterar as propriedades utilizando quantidades mínimas de reagentes decoradores, modificando apenas a interface ou junção destas estruturas. Várias nanopartículas de metal como Pt, Au, Pd, Ru, Rh e Ag têm sido empregadas na decoração de  $\text{TiO}_2$  que, ao absorver radiação, apresenta considerável efeito na distribuição de carga pelo deslocamento do nível de Fermi e ressonância plasmônica, pela oscilação de carga eletrônica coletiva livre nas nanopartículas metálicas (PARK et al., 2013).

Sofianou e colaboradores (2014) produziram nanoplacas de  $\text{TiO}_2$  com fotodeposição de Ag em face cristalina {101} de anatase, onde têm-se a migração seletiva de elétrons excitados em oposição à maior densidade de lacunas na face {001} e, assim, aumento da eficiência fotocatalítica na oxidação de NO. De maneira similar, outro estudo recente apresenta decoração com Ag, entretanto, em dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) por impregnação em via úmida; um método simples que promoveu aumento na capacidade adsortiva da partícula à molécula de azul de metileno durante a degradação fotocatalítica (HU et al., 2019). Ainda foi reportada a síntese dos dois óxidos,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , decorados com Ag por nucleação de  $\text{Ag}_2\text{O}$  seguida de decomposição térmica; materiais com potencial aplicação em dispositivos solares e catalisadores (MACCHIONE et al., 2014).

Embora o foco aqui seja dado a partículas esféricas, também são desenvolvidas decorações de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  amplamente utilizados em células solares devido a maior área superficial (SANTANNA et al., 2018; SHRESTHA et al., 2010). Arranjos ordenados de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram decorados com partículas do tipo “*quantum dots*” (pontos quânticos) de ZnS usando um método solvotérmico assistido por micro-ondas, capaz de gerar uma interação de semicondutores benéfica

à formação do par  $e^-/h^+$  e conseqüentemente à reação fotoeletroquímica de “*water splitting*” (quebra da água), principalmente sob radiação visível (SANTANNA et al., 2018). A ativação sob luz visível também motivou o trabalho de Shrestha e colaboradores (2010), que elaboraram nanotubos de  $TiO_2$  por anodização de substrato de Ti com decoração de óxido de Ni por precipitação química. Estes materiais foram avaliados frente às atividades fotoeletroquímicas e fotocatalíticas, apresentando claramente maior eficiência sob luz visível em relação aos nanotubos não decorados.

A decoração de  $TiO_2$  por outros óxidos metálicos é mais uma estratégia vantajosa devido à estabilidade destas estruturas quando formadas, e junção de semicondutores com absorção de radiação em diferentes comprimentos de onda, além da criação de níveis energéticos que retardam a combinação das cargas fotogeradas ( $e^-/h^+$ ). Nesse sentido, são relatadas sínteses de filmes de ZnO decorado com  $TiO_2$  aumentando a eficiência de células solares (LOU et al., 2013), e hematita ( $Fe_2O_3$ ), de *band gap* estreito, decorando partículas de  $TiO_2$  a fim de gerar um material com absorção na região visível (CHENG et al., 2017).

De maneira geral, os trabalhos de modificação do  $TiO_2$  buscam torná-lo ativo sob radiação menos energética ( $> 420$  nm) sem que ocorra perda em sua conhecida eficiência fotocatalítica. Estudos utilizando elementos terras raras têm ganhado destaque pela possibilidade de solucionar a limitação do  $TiO_2$  (elevado  $E_{gap}$ ) com sua característica fotoluminescente que permite processos de transferência energética (HUANG et al., 2015; GRUJIC-BROJCIN et al., 2014; RESZCZYŃSKA et al., 2016; YU et al., 2015).

## 1.5 TERRAS RARAS

Terras Raras são metais da família dos Lantanídeos (elementos químicos com número atômico Z entre 57 e 71) além do escândio (Z = 21) e o ítrio (Z = 39), possuindo propriedades físico-químicas semelhantes aos lantanídeos. Estes elementos estão contidos principalmente no mineral monazita e, apesar de serem denominados de "Terras Raras", sua ocorrência na natureza e as reservas atualmente conhecidas são relativamente abundantes (LEDUC et al., 2017). Estima-se que o território brasileiro detém cerca de 18 % das reservas, sendo a segunda maior do mundo, atrás apenas da China (SINGER; MENZIE, 2010).

Os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica de valência  $6s^2$  e uma ocupação variável da camada mais interna  $4f$  por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração  $4f^n$  ( $n = 1$  a  $14$ ). O estado de oxidação trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos lantanídeos, sendo ainda o mais estável termodinamicamente, e este não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções, possibilitando a formação de complexos com alto caráter iônico. Os lantanídeos trivalentes de escândio, ítrio, lantânio e lutécio possuem seu primeiro estado excitado no ultravioleta distante, enquanto os demais têm seu primeiro estado excitado no infravermelho e, portanto, são de maior importância para a óptica (YAMANE.; ASAHARA, 2004).

As propriedades fotoluminescentes dos íons terras raras justificam seu grande potencial do campo da óptica (YAMANE; ASAHARA, 2004). Em 1907 J. Becquerel foi pioneiro no estudo de espectro de componentes de Terras Raras, observando que as linhas de absorção de sais de Terras Raras podem ficar tão estreitas a baixas temperaturas (85 K) quanto espectros de átomos ou moléculas livres. Dentre muitos outros estudos que sucederam, podemos citar como exemplo o trabalho de Van Vleck (1937), que atribuiu as estreitas linhas do espectro de absorção e emissão dos íons Terras Raras trivalentes em cristais a transições intraconfiguracionais  $4f$ ; e François Auzel que, na década de 1960 foi o proponente de processos de conversão ascendente de energia em sistemas dopados com pares ou tríades de terras raras (AUZEL, 2004; AUZEL; PECILE; MORIN, 1975; BECQUEREL, 1907; VAN VLECK, 1937).

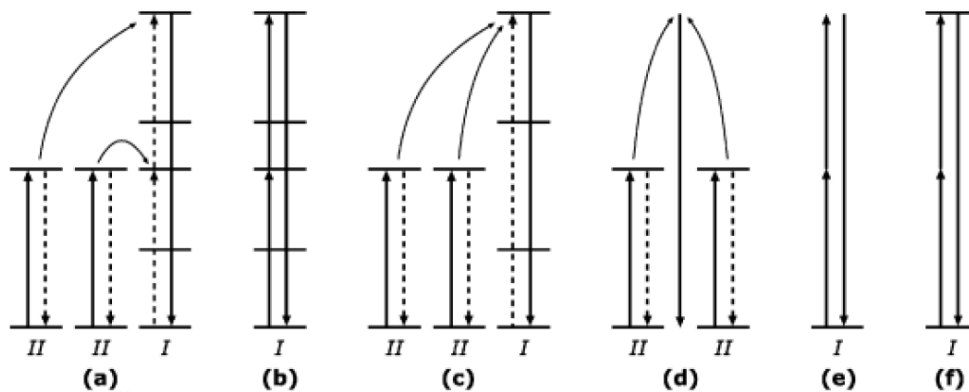
## 1.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência é o processo no qual determinada molécula ou átomo atinge um estado excitado a partir da absorção de radiação eletromagnética específica, e a seguir reemite fótons passando a um estado de energia mais baixa. Este processo engloba os fenômenos de (i) fluorescência, observado para os terras raras, em que ocorre um decaimento radioativo de um estado excitado de mesma multiplicidade que o estado fundamental, sendo as transições permitidas por spin e rápidas, onde as meias-vidas são da ordem de nanosegundos; e (ii) a fosforescência,

que ocorre principalmente em moléculas orgânicas e consiste de um decaimento radioativo de um estado de multiplicidade diferente daquele encontrado no estado fundamental, sendo um processo proibido por spin e, conseqüentemente lento (SHRIVER; ATKINS, 2003). Quando a radiação emitida possui maior energia do que a radiação usada na excitação, temos a chamada fotoluminescência anti-Stokes. A diferença de energia entre essas radiações é então denominada deslocamento anti-Stokes, e pode ter diversas origens (YAMANE e ASAHARA, 2000).

Quando tem-se a fotoluminescência anti-Stokes por emissão de fótons com energia maior do que dois ou mais fótons absorvidos, ocorre o processo denominado Conversão Ascendente de Energia (CAE), ou do inglês “up-conversion” (UC). Como mencionado, os processos de fotoluminescência são regidos por diferentes mecanismos; alguns envolvem um único íon, outros envolvem mais de um íon, sendo no último caso, em sua grande maioria, denominados processos cooperativos entre íons doadores ou aceitadores de energia (Figura 5).

**Figura 5** - Processos de conversão ascendente de energia envolvendo dois fótons: efeito APTE (a), absorção sequencial de 2 fótons pelo mesmo íon (b), sensibilização cooperativa (c) luminescência cooperativa (d) geração de segundo harmônico (e) e excitação por absorção de 2 fótons (f).



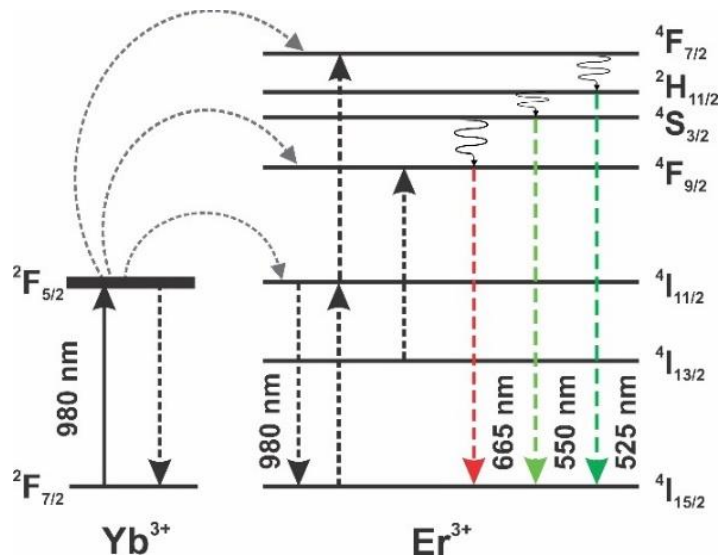
**Fonte:** Adaptada de AUZEL, 2004.

Este fenômeno de UC permite que o semiconductor seja ativado pela emissão de íons terras raras que absorverão a luz solar e emitirão radiação de maior energia, a qual será absorvida pelo semiconductor aumentando a sua eficiência fotocatalítica para o emprego da fotocatalise.

Os íons terras raras érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) são conhecidos como par eficiente no processo de UC, sendo o  $\text{Er}^{3+}$  caracterizado por estados excitados

igualmente espaçados e de longa duração em seu diagrama de energia, e o  $\text{Yb}^{3+}$ , com maior seção de absorção sob excitação de fótons no IR, responsável pela eficiência de transferência energética e aumento na intensidade de emissão do processo, como demonstrado na Figura 6.

**Figura 6** - Representação esquemática para o processo APTE envolvendo os íons  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sob excitação de 980 nm.



**Fonte:** Adaptada de MANZANI et al., 2016.

Salhi e Deschanvres (2016) avaliaram o rendimento quântico de UC com diferentes níveis de co-dopagem do  $\text{TiO}_2$  por íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  empregando síntese hidrotermal e, em função dos resultados observados, justifica-se o emprego do par na síntese destes materiais. De maneira similar, são relatados na literatura trabalhos usando o mesmo par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nos métodos hidrotermal e sol-gel para síntese de novos materiais aplicados em células solares, biossensores e processos fotocatalíticos (RESZCZYŃSKA et al., 2015b; WANG et al., 2017; WU et al., 2011).

No presente trabalho, o par de íons terras-raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foram estudados como responsáveis pela emissão de radiação visível via processos de conversão ascendente de energia e, conseqüentemente, ativando o semiconductor ao qual estão adjacentes, no caso, o  $\text{TiO}_2$ , empregado na fotocatalise (AUZEL, 2004; NIINISTÖ, 1987; PEVERARI, 2007; SERRA; LIMA; SOUSA FILHO, 2015).

## 1.7 SÍNTESE DE PARTÍCULAS

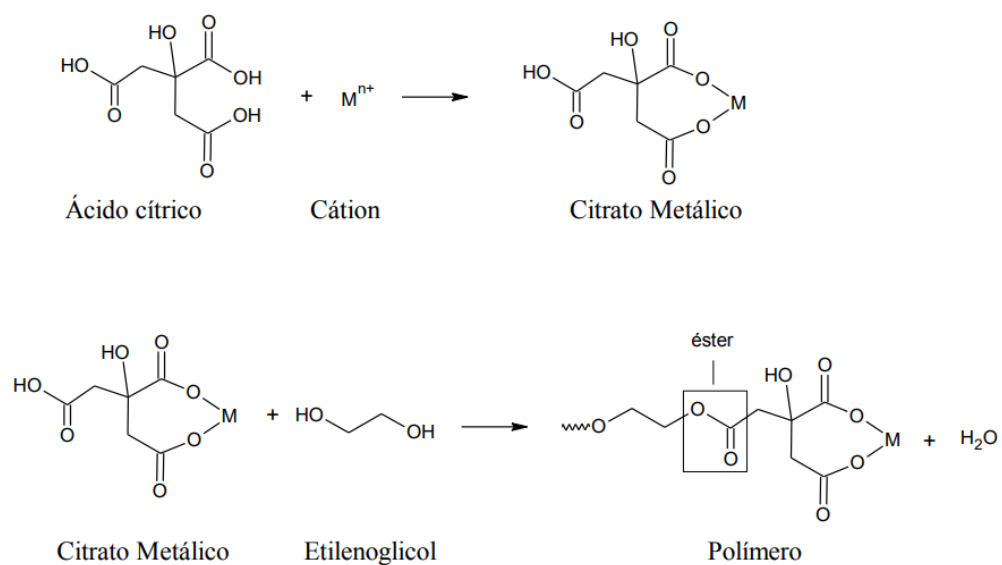
### 1.7.1 Método dos Precursores Poliméricos

A obtenção dos fotocatalisadores nanoestruturados se dá por diferentes métodos, um deles é o método sol-gel, que consiste em etapas de hidrólise e condensação do precursor com a formação de partículas coloidais (sol) e posteriormente obtém-se a rede tridimensional (gel) por tratamento térmico (JAGADALE et al., 2008; XU et al., 2007).

Atualmente, o método de Pechini, um processo de sol-gel alternativo também conhecido como método dos precursores poliméricos, vem sendo amplamente utilizado para a preparação de fotocatalisadores nanoestruturados dopados ou não dopados (PECHINI, 1967; RESZCZYŃSKA et al., 2014; YU; LIN; FANG, 2005).

O método consiste na formação de um polímero (resina) pelas reações de quelação e poliesterificação. Na presença de íons metálicos e um agente quelante, como o ácido alfa-hidroxicarboxílico (ácido cítrico) há formação de um citrato metálico que será distribuído uniformemente em um retículo por um polihidroxiálcool (etileno glicol), conforme demonstrado na Figura 7 (PECHINI, 1967).

**Figura 7** - Reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos.



**Fonte:** Extraída de OLIVEIRA 2013.

Após o tratamento térmico, têm-se a eliminação da matéria orgânica e o arranjo da estrutura cristalina resultando na formação do óxido metálico. Este método apresenta como principais vantagens a simplicidade no preparo, o baixo custo relativo e alta homogeneidade do produto obtido. Além disso, permite a modulação das propriedades dos óxidos pelo controle de variáveis de preparação como, por exemplo, temperaturas de calcinação e razões molares entre o ácido cítrico e o complexo metálico, ou ácido cítrico e o etilenoglicol (PECHINI, 1967).

Considerando as vantagens do método e a escassez de informações na literatura sobre métodos mais simples na síntese de partículas decoradas ou do tipo *core-shell*, o método escolhido na preparação das amostras foi o método de Pechini.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho está relacionado à síntese de óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ) decorados com terras raras ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) e avaliar sua atividade fotocatalítica. Para tanto, os tópicos principais são:

- Sintetizar partículas de dióxido de titânio puro e decoradas com o par de terras raras érbio e itérbio empregando metodologia descrita por Pechini.
- Investigar a influência das variáveis de síntese (concentração, temperatura e tempo de queima) frente às propriedades morfológicas e catalíticas dos óxidos formados.
- Investigar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na degradação de corante orgânico (azul de metileno) sob luz UV, Vis e IR.
- Realizar caracterizações químicas e morfológicas por DRX, MEV, BET, Espectroscopia de Reflectância Difusa e Espectroscopia de Luminescência.
- Aplicar o material sintetizado de melhor resposta na degradação de cloridrato de sertralina - fármaco considerado poluente emergente.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foi utilizado o método de Pechini para obtenção de partículas de dióxido de titânio puro e decoradas com o par de íons terras raras érbio e itérbio

(Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>). Neste item, serão descritas as etapas de síntese bem como as técnicas empregadas na caracterização dos materiais obtidos.

### 3.1 REAGENTES

Como fonte do metal precursor para preparação das partículas de TiO<sub>2</sub>, foi utilizado o isopropóxido de titânio (IV) (97 % Sigma-Aldrich), além de ácido cítrico anidro (99,5 %, Synth) e etilenoglicol (99,5 %, Synth) para formação da resina. Para o processo de decoração das partículas, partiu-se dos óxidos de terras raras Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9 %, Lumintech - China) e ácido nítrico (65 %, Sigma-Aldrich) para a obtenção dos íons precursores Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.

Para os experimentos de degradação, foram utilizados o corante azul de metileno (PA, Nuclear) e o fármaco cloridrato de sertralina (IUPAC: (1S)-cis-4-(3,4-diclorofenil)-1,2,3,4-tetrahydro-N-metil-1-naftalenamina).

### 3.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

Visando diminuir o número de experimentos e conseqüentemente o custo de reagentes, e também, avaliar como o sistema se comportará ao se variar simultaneamente dois ou mais parâmetros de sínteses (variáveis), foi proposto um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos além dos materiais puros (controle) com o intuito de investigar a atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados por Pechini (1967). Foram estudadas as variáveis: concentração do par Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, tempo e temperatura de calcinação de cada resina formada, tendo como resposta a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S). As variáveis e seus respectivos níveis permutados no planejamento fatorial foram dispostos na Tabela 1.

Os níveis determinados para aplicação no planejamento fatorial foram definidos com base nos trabalhos descritos na literatura que utilizam parâmetros semelhantes na obtenção de TiO<sub>2</sub> nas fases cristalográficas pretendidas, anatase e rutilo, sob temperatura e tempo de calcinação a partir de 400°C e 4 horas, respectivamente; além de concentração de reagentes abaixo de 1,00 % mol para decoração ou modificação superficial de nanopartículas (CHAUHAN; MOHANTY, 2015; CHO et al., 2015; MÉLINON et al., 2014; RESZCZYŃSKA et al., 2016; WANG et al., 2014).

**Tabela 1** - Experimentos de um planejamento fatorial  $2^3$  com os níveis provenientes das respectivas variáveis.

| Experimento | [Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ] | Temperatura/°C | Tempo de calcinação/horas |
|-------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------|
| 1           | +                                     | +              | +                         |
| 2           | -                                     | +              | +                         |
| 3           | +                                     | -              | +                         |
| 4           | -                                     | -              | +                         |
| 5           | +                                     | +              | -                         |
| 6           | -                                     | +              | -                         |
| 7           | +                                     | -              | -                         |
| 8           | -                                     | -              | -                         |
| 9           | 0                                     | 0              | 0                         |
| 10          | 0                                     | 0              | 0                         |
| 11          | 0                                     | 0              | 0                         |

[Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>]/mol %: 0,10 (-); 0,55 (0) 1,00 (+); Temperatura/°C: 400 (-); 450 (0); 500 (+); Tempo de calcinação/horas: 4 (-); 6 (0); 8 (+).

### 3.2.1 Identificação das Amostras

Baseado nas respostas obtidas pelo planejamento fatorial foi possível utilizar a técnica de Análise de Variância (ANOVA), ferramenta estatística importante que permite analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos significativos nas respostas de um sistema (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

As amostras sintetizadas receberam códigos a fim de facilitar a identificação durante as análises e o estudo da influência das variáveis, conforme descrito na Tabela 2.

**Tabela 2** - Rótulos das amostras de acordo com os experimentos de síntese de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  definidos no planejamento fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central.

|   | <b>Código</b> | <b>Amostra</b>   |
|---|---------------|--|
| TiO <sub>2</sub> puro   | T1            | TiO <sub>2</sub> (500°C/8h)  |
|   | T2            | TiO <sub>2</sub> (500°C/4h)  |
|   | T3            | TiO <sub>2</sub> (400°C/8h)  |
|   | T4            | TiO <sub>2</sub> (400°C/4h)  |
|   | T5            | TiO <sub>2</sub> (450°C/6h)  |
| TiO <sub>2</sub> decorado<br>com Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> | TR1           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 1,00 mol % (500°C/8h)  |
|   | TR2           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol % (500°C/8h)  |
|   | TR3           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 1,00 mol % (400°C/8h)  |
|   | TR4           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol % (400°C/8h)  |
|   | TR5           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 1,00 mol % (500°C/4h)  |
|   | TR6           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol % (500°C/4h)  |
|   | TR7           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 1,00 mol % (400°C/4h)  |
|   | TR8           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,10 mol % (400°C/4h)  |
|   | TR9           | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,55 mol % (450°C/ 6h) |
|   | TR10          | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,55 mol % (450°C/ 6h) |
|   | TR11          | TiO <sub>2</sub> - Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> 0,55 mol % (450°C/ 6h) |

### 3.3 SÍNTESE DE TiO<sub>2</sub>

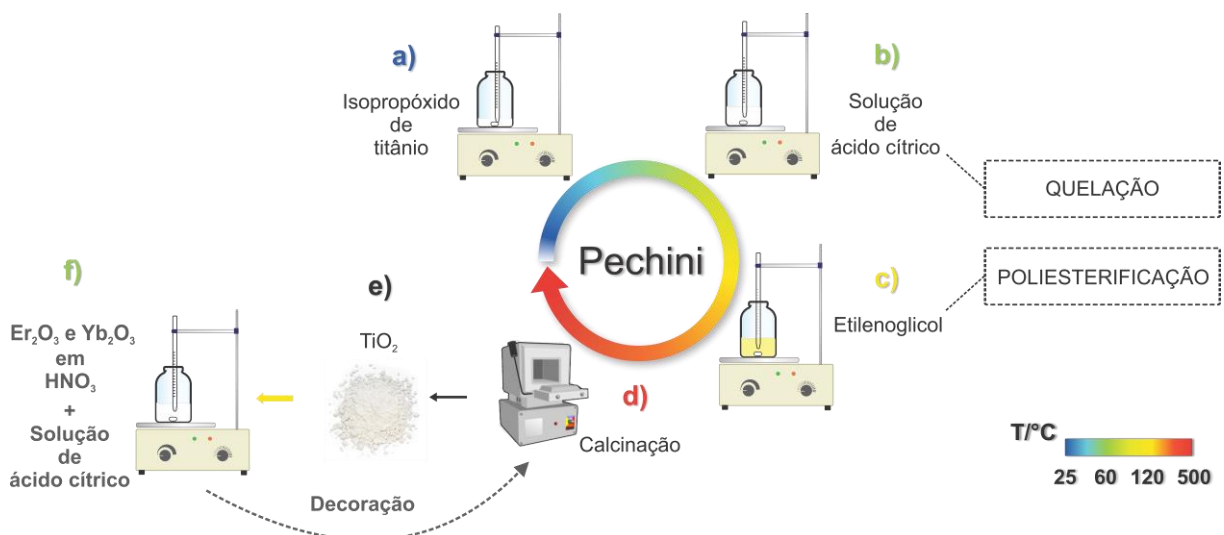
Para síntese das partículas de TiO<sub>2</sub> pelo método de Pechini, foram utilizados como reagentes isopropóxido de titânio, ácido cítrico anidro (AC) e etilenoglicol (EG), sem qualquer purificação adicional, numa proporção 1:8:32 (GARCIA, 2006; PECHINI, 1967). A solução precursora foi obtida por dissolução do isopropóxido do metal (Fig. 8a) em solução aquosa de AC (Fig. 8b) sob agitação vigorosa e aquecimento a 70°C, para formação do citrato metálico. Na sequência, adicionou-se EG (Fig. 8c) e a solução resultante foi submetida à temperatura de 110°C durante 60 min, sob agitação moderada, para ocorrer a poli-esterificação entre o AC e o EG. Para obtenção do pó, a resina polimérica formada foi calcinada (Fig. 8d) seguindo uma rampa de aquecimento em forno mufla Marconi (MA 385). Inicialmente, programou-se a temperatura de 120°C por 30 min para eliminação do excesso de água, na sequência

250°C por 30 min para eliminação de compostos orgânicos e, por fim, a temperatura definida pelo planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central, nos níveis 400°C(-), 450°C (0) e 500°C(+), assim como o tempo proporcional à metade daquele definido pelos níveis 4h (-), 6h (0) e 8h (+) devido à segunda etapa de decoração (item 3.4) na qual as estruturas foram levadas a novo tratamento térmico, totalizando o tempo determinado no planejamento. Os pós obtidos foram macerados em almofariz de vidro por 3 minutos (Fig. 8d).

### 3.4 DECORAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$

As estruturas decoradas do tipo  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  foram sintetizadas mantendo sempre a proporção  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  de 1:3, respectivamente, em todos os materiais sintetizados, seguindo os níveis de concentração molar do planejamento fatorial iguais a 0,10 mol % (-), 0,55 mol % (0) e 1,00 mol % (+) do par érbio e itérbio ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) em relação ao titânio (Ti). A Figura 8 ilustra, resumidamente, as etapas de síntese desde a formação do  $\text{TiO}_2$  até obtenção do material decorado.

**Figura 8** - Esquema do processo de síntese por Pechini do material puro ( $\text{TiO}_2$ ) e decorado ( $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ).



**Fonte:** Elaborada pela autora.

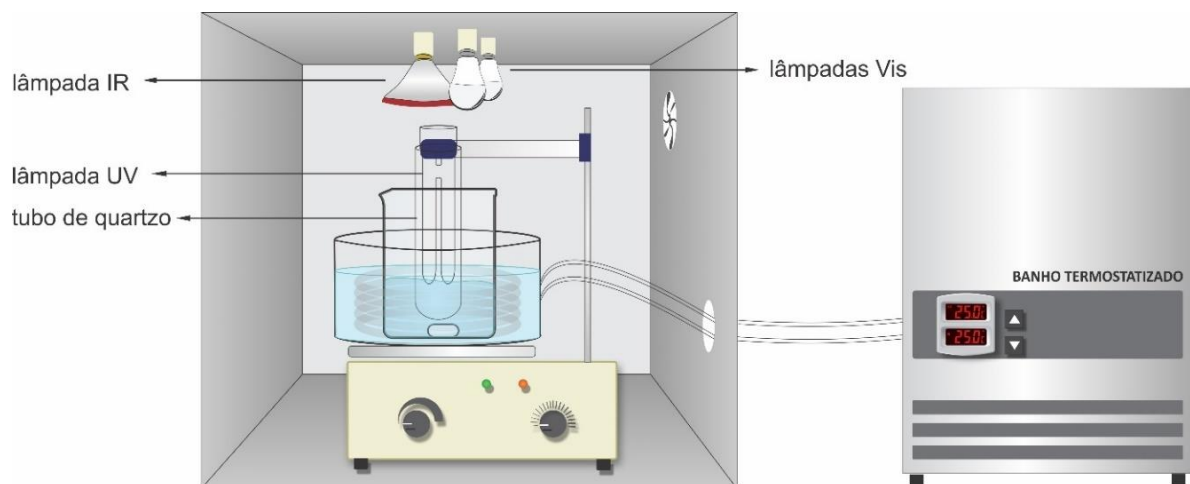
Para a disponibilização dos cátions  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , foi feita uma dissolução dos óxidos  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  em ácido nítrico (65 % PA) sob agitação e aquecimento a 70°C.

Acrescentou-se uma solução saturada de ácido cítrico e na sequência o  $\text{TiO}_2$  sintetizado anteriormente, mantendo-se a proporção definida para cada amostra (Fig. 8f). A solução resultante foi submetida à temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante 60 min, sob agitação, para homogeneização da resina que, posteriormente foi calcinada (Fig. 8d) seguindo o tratamento térmico com os níveis  $400^\circ\text{C}(-)$ ,  $450^\circ\text{C}(0)$  e  $500^\circ\text{C}(+)$  e tempo complementar aos níveis 4h (-), 6h (0) e 8h (+) descritos no item anterior (3.3).

### 3.5 FOTORREATOR

As fotocatalises foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Materiais (LaEEM) utilizando um fotorreator com radiação no ultravioleta proveniente de lâmpada UVC (Osram Puritec, 9W, 254 nm) encapsulada em bulbo de quartzo e imersa em solução, além das lâmpadas com emissão na região do visível (Ourolux LED, 16 W, 450 nm) e infravermelho (Philips PAR38, 150 W, 700 a 1000 nm) conectadas na parte superior do fotorreator com distância de 15,0 cm em relação à solução. A solução utilizada para monitoramento da degradação fotocatalítica foi adicionada a um béquer, assim como o óxido fotocatalisador ( $0,04\text{ g L}^{-1}$  e  $1,20\text{ g L}^{-1}$  para degradação de azul de metileno e cloridrato de sertralina, respectivamente), com agitação magnética e controle de temperatura por acoplamento de uma serpentina em banho termostatizado, como ilustrado na Figura 9.

**Figura 9** - Representação do fotorreator.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

### 3.6 CARACTERIZAÇÕES

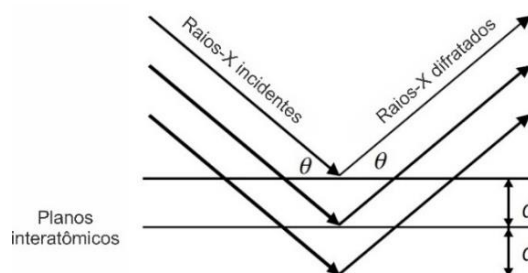
#### 3.6.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma potente técnica de análise cristalográfica, parâmetros de rede, entre outras informações estruturais, em comparação a outras técnicas comumente usadas, como ICP e absorção atômica. Desta forma, as análises por DRX dos óxidos sintetizados neste trabalho permitiram avaliar as composições cristalográficas e parâmetros de rede por refinamentos pelo método de Rietveld nos difratogramas de raios X.

Na técnica de DRX, elétrons são acelerados até um alvo metálico (alta diferença de potencial), o qual gera raios X específicos, no caso deste trabalho, o alvo era de Cu. Os raios X gerados, quando incidem em um conjunto de planos cristalinos com determinado ângulo  $\theta$ , são difratados pelo arranjo periódico dos centros espalhadores separados por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação (Cu  $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ). Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, Equação 10, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  é um número inteiro,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de difração. Alterando o ângulo de incidência, é possível varrer os diferentes grupos de planos cristalinos que compõem o cristal, resultando em um espectro de difração, também conhecido como difratograma de raios X (HE, 2009). A Figura 10 esquematiza a difração de raios X.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (10)$$

**Figura 10** - Esquema da difração de raios X.



**Fonte:** Adaptada de HE, 2009.

O método de refinamento Rietveld baseia-se no ajuste entre o espectro de difração de raios X obtido das amostras com um espectro indexado, que considera uma grande quantidade de parâmetros cristalográficos pré-conhecidos ou atribuídos, que são progressivamente alterados (refinados) para se obter o melhor ajuste possível. A qualidade desse refinamento é estimada por vários parâmetros e, entre eles, o parâmetro  $\chi^2$  (*goodness of fit*), onde valores menores que 5 indicam um bom ajuste entre o difratograma obtido experimentalmente e o calculado pelos refinamentos (MCCUSKER et al., 1999; RIMOLDI et al., 2017).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Análises de Raio X (LARX) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP), da Universidade Estadual de Londrina. Os difratogramas de raios X foram obtidos na configuração Bragg-Brentano em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD, sob radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ), em  $2\theta$  com range de 5-140°, passo de tempo de 3,0 s por ponto e passo angular de 0,02°. As identificações de fases e os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados usando-se o programa computacional X'Pert HighScore Plus.

### 3.6.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa

A técnica de reflectância difusa UV-Vis foi utilizada como ferramenta para verificar bandas de emissão características do material e estimar os valores de energia de *band gap* ( $E_{gap}$ ) por representação gráfica.

Nos espectros, o coeficiente de absorção foi expresso pela função  $F(R)$  de Kubelka-Munk (Eq. 11) (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (11)$$

Como o coeficiente de extinção  $\alpha$  é proporcional à função de Kubelka-Munk, ao considerar a energia do fóton incidente e o coeficiente  $n$  associado à transição eletrônica, temos a Equação 12:

$$\alpha(h\nu) \sim B(h\nu - E_g)^n \quad (12)$$

Na Equação 12,  $E_{gap}$  é a energia de *band gap* (eV),  $h$  representa a constante de Planck (J.s),  $B$  é a constante de absorção,  $\nu$  é a frequência da luz ( $s^{-1}$ ) e  $\alpha$  é o coeficiente de extinção, proporcional a  $F(R)$ . O valor  $n$  para a transição específica pode ser experimentalmente determinado a partir do melhor ajuste linear dos espectros de absorção usando as diferentes equações.

Para a análise gráfica de  $E_{gap}$ , o espectro UV-Vis gerado no modo de refletância é transformado em uma magnitude  $F(R)$  e plotado em relação a  $h\nu$  e, pela extrapolação da inclinação  $\alpha=0$ , obtêm-se o valor de  $E_{gap}$  (BIAN et al., 2009; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

Os espectros de reflectância difusa dos óxidos foram registrados pelo programa computacional UV Probe conectado a Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível Shimadzu, modelo UV-2600 com acessório para reflectância especular, no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina.

### 3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações morfológicas e topográficas sobre uma ampla variedade de superfícies sólidas. O microscópio opera por um feixe de elétrons, que são acelerados e focados em escala nanométrica sobre a superfície de qualquer amostra preparada para sondagem. Para formar uma imagem, a interação entre o feixe e a amostra é monitorada por detectores, que medem as intensidades de diferentes áreas de interação. (SEYFORTH, 2015; SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2016) .

Como resultado dessas interações entre os elétrons do feixe energético e elétrons de condução fracamente ligados no sólido, são produzidos os elétrons secundários que levam à ejeção dos elétrons da banda de condução com determinada energia. A geração do sinal elétrico pela varredura na superfície da amostra é sincronizada com uma varredura através de um tubo de raios catódicos. Devido aos elétrons secundários terem energia relativamente baixa, o sinal varrido através do tubo de raios catódicos é modulado por um amplificador de corrente do detector, preservando a correspondência espacial entre a amostra e a imagem (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2016).

Os óxidos metálicos sintetizados foram submetidos à análise por MEV no

Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM), da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP), da Universidade Estadual de Londrina, em um microscópio eletrônico de varredura FEI 46 QUANTA 200, sob tensão de 8 e 30 kV, 106  $\mu$ A e 30 mA de corrente e aumento de 12000 vezes.

#### 3.6.4 Análise Textural – Fisissorção de Nitrogênio

As medições de adsorção de gás são amplamente utilizadas para determinar a área superficial e a distribuição do tamanho dos poros de uma variedade de materiais sólidos, tais como adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção.

Especificamente a adsorção física, ou fisissorção ocorre sempre que um gás adsorvível (adsorvato) é colocado em contato com a superfície de um sólido (o adsorvente). Além das forças de dispersão atrativas e repulsivas de curto alcance, interações moleculares específicas geralmente ocorrem como resultado de propriedades geométricas e eletrônicas específicas do adsorvente e do adsorvato (THOMMES et al., 2015).

Quando as moléculas do adsorvato penetram a camada superficial do adsorvente e entram na estrutura *bulk* do sólido, o termo adsorção é usado, e o processo inverso é a dessorção, no qual a quantidade adsorvida diminui progressivamente. Os termos adsorção e dessorção são então usados para indicar a direção a partir da qual experimentalmente quantidades determinadas adsorvidas foram abordadas - por referência à curva de adsorção, ou a curva de dessorção. A histerese de adsorção surge quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem (THOMMES et al., 2015).

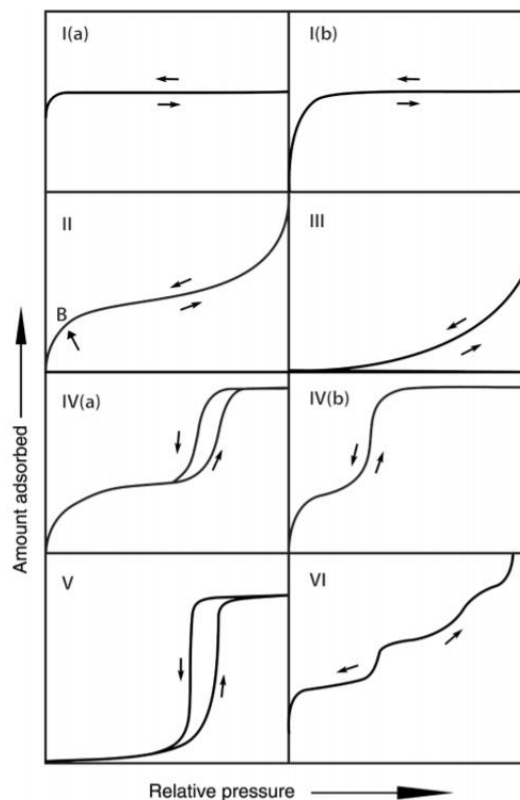
No contexto de fisissorção de adsorventes porosos, é conveniente classificar os poros de acordo com seu tamanho: (i) poros com diâmetros superiores a cerca de 50 nm são chamados macroporos; (ii) poros de larguras entre 2 nm e 50 nm são chamados de mesoporos; (iii) poros com larguras não superiores a 2 nm são chamados de microporos (IUPAC, 1985).

As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido,  $X_a$ , num adsorvente (sólido) medido como uma função da pressão parcial de equilíbrio,  $p$ , à temperatura constante. A pressão,  $p$ , é relacionada preferencialmente à  $p^0$ , a pressão de vapor de saturação do adsorbato. A quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume

nas condições padrões de temperatura e pressão (0°C e 1 atm) enquanto a pressão é expressa como uma pressão relativa,  $p / p^0$ , que é a pressão do gás,  $p$ , dividido pela pressão de vapor do adsorbato,  $p^0$ . As medidas são feitas a temperaturas nas quais o gás, à pressão atmosférica, está no estado líquido, sendo que para o nitrogênio esta temperatura é 77 K (IUPAC, 1985; THOMMES et al., 2015).

De acordo com os perfis apresentados na Figura 11, as isotermas reversíveis do tipo I que são côncavas ao eixo  $p / p^0$  e a quantidade adsorvida tende a um valor limite, são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas e é também obtida pela formação de monocamada durante a adsorção. Sendo as isotermas do tipo I (a) dadas por materiais microporosos que têm principalmente microporos estreitos (de largura <1 nm), enquanto que as isotermas do tipo I (b) são encontradas em materiais com distribuição do tamanho dos poros em uma faixa mais ampla incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos (<2,5 nm).

**Figura 11** - Classificação das isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K.



**Fonte:** Extraída de THOMMES et al., 2015.

As isotermas reversíveis do tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorbentes não porosos ou macroporosos. O perfil é o resultado da adsorção monocamada-multicamada irrestrita até  $p / p^0$  alta. Se o ponto de inflexão da isoterma é bem nítido, pode-se obter no início da parte quase linear o valor do ponto B, que corresponde à formação total da monocamada. Uma curvatura mais gradual (isto é, um Ponto B menos distintivo) é uma indicação de quantidade significativa de sobreposição de cobertura em monocamada e o início da adsorção multicamadas. A espessura de multicamadas adsorvidas geralmente parece aumentar sem limite quando  $p / p^0 = 1$ .

Para isotermas do tipo III, não há Ponto B e, portanto, nenhuma formação de monocamada identificável. Assim, originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente, tornando inviável a análise de área superficial e porosidade.

As isotermas do tipo IV são dadas por adsorbentes mesoporosos. Nesse caso, a adsorção multicamadas nas paredes do mesoporo, que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma tipo II, é seguida por condensação de poros, fenômeno pelo qual um gás se condensa a uma fase semelhante à líquida em um poro a uma pressão  $p$  menor que a pressão de saturação  $p^0$  ( $p / p^0 < 1$ ). Para uma isoterma do tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura. As isotermas do tipo IVb são também dadas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica.

Isotermas do tipo V podem aparecer com certos adsorbentes porosos. Elas possuem perfil semelhante ao das isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorvato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de  $p/p^0$ .

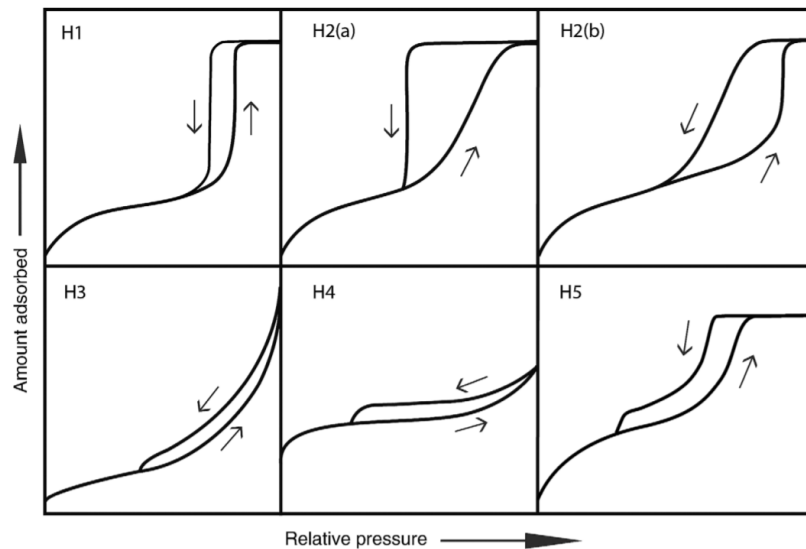
A isoterma reversível do tipo VI representa a adsorção camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme. A altura do degrau representa agora a capacidade de cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do degrau depende do sistema e da temperatura.

No fenômeno da histerese, geralmente associado à condensação capilar, a geometria da interface é assumida ser diferente daquela da adsorção, durante a dessorção, porque a pressão  $p$  durante a evaporação do menisco é diferente da pressão de saturação de vapor,  $p^0$  (THOMMES et al., 2015). A classificação da IUPAC

para isotermas de adsorção engloba quatro tipos de histereses, designados como H1, H2(a), H2(b), H3, H4 e H5. Estes tipos são ilustrados na Figura 12.

A histerese do tipo H1 é característica de materiais com distribuição uniforme de poros e mínimos efeitos de rede na estrutura. A dessorção muito íngreme, característica do tipo H2(a), pode ser atribuída ao bloqueio de poros em uma faixa estreita ou à evaporação induzida por cavitação, quando ocorre a formação de bolhas de gás por efeito da pressão total. O perfil do Tipo H2(b) também está associado ao bloqueio de poros, mas a distribuição da largura da histerese torna-se maior (THOMMES et al., 2015).

**Figura 12** - Tipos de histerese em isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K.



**Fonte:** Extraída de THOMMES et al., 2015.

Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Para o tipo H3, a adsorção se assemelha a uma isoterma do tipo II, enquanto que, para o perfil H4 a adsorção é representada por um composto dos tipos I e II. Para esses tipos de histerese há uma evidência clara de que os adsorventes são formados por agregados não rígidos de partículas ou não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas (IUPAC, 1985; THOMMES et al., 2015).

Embora o tipo H5 seja incomum, ele tem uma forma distinta associada a certas estruturas de poros contendo ambos os mesoporos abertos e parcialmente bloqueados. Para as histereses vistas nos perfis H3, H4 e H5 é uma característica comum o abaixamento acentuado do processo de dessorção, que está localizado em uma faixa estreita de  $p/p^0$  (THOMMES et al., 2015).

Brunauer, Emmet e Teller (BET) desenvolveram expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção que permitiram a adaptação às diferentes isotermas obtidas experimentalmente. Para tal, considerou-se que: i) as condições de adsorção das demais camadas acima da primeira são iguais; ii) em todas as camadas, exceto a primeira, a energia de adsorção é igual à energia de condensação; iii) quando  $p/p^0$ , a multicamada tem espessura infinita (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Estas considerações permitiram simplificar o somatório da adsorção resultando na seguinte equação (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938):

$$[p/X(p - p^0)] = (1 - X_m C) + [(C - 1)/(X_m C)(p/p^0)] \quad (13)$$

Na Equação 13,  $p$  é a pressão parcial do gás,  $p^0$  é a pressão de vapor de saturação do adsorvato,  $X$  é a quantidade de gás adsorvido,  $X_m$  é a quantidade de gás correspondente à monocamada de moléculas adsorvidas e  $C$  é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorvato (gás) e o adsorvente (sólido).

Através do método de BET a área de superfície pode ser calculada pela Equação 14:

$$sA_{BET} = X_m a_m N \quad (14)$$

Sendo  $X_m$  é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa ( $\text{mol m}^{-2}$ ),  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula de gás ( $0,162 \text{ nm}^2$  por molécula de nitrogênio) e  $N$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; THOMMES et al., 2015).

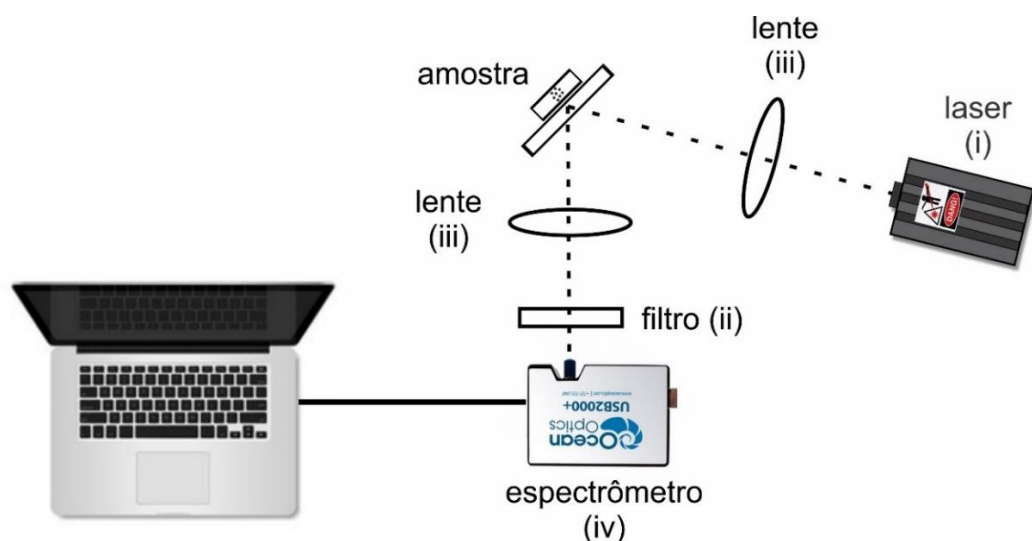
Para se obter a curva de distribuição de mesoporos a partir da adsorção de nitrogênio foram propostos procedimentos computacionais diferentes baseados na Equação de Kelvin e, em parte, relacionados ao conhecido procedimento BJH (Barret, Joyner e Hallenda) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

Para obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio, bem como os dados de área superficial e porosidade dos óxidos metálicos sintetizadas, foi utilizado o programa computacional NovaWin e os experimentos realizados no analisador textural Quantachrome NOVA 1200 no Laboratório de Química da Universidade Estadual de Londrina.

### 3.6.5 Espectroscopia de Luminescência

As medidas de fotoluminescência permitem estudar os mecanismos envolvidos na emissão de luz de compostos luminescentes e conseqüentemente conhecer a sua estrutura eletrônica, fatores importantes para compreensão da resposta fotocatalítica dos óxidos. Pelas análises de emissão fotoluminescente foi possível estudar mecanismos de recombinação radiativa e conseqüentemente a estrutura eletrônica dos materiais analisados, fatores importantes para compreensão da resposta fotocatalítica dos óxidos. Para isso, foi montado um sistema contendo: (i) laser diodo operando a 400 mW (classe 3B) de 12 V com excitação de 980 nm, (ii) filtro short pass FES0700 700 nm cutoff (Edmund Optics), (iii) lente de quartzo convergente para colimar a radiação e (iv) espectrômetro Ocean Optics USB2000+ controlado por um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e o sistema descrito é ilustrado na Figura 13.

**Figura 13** - Aparato para aquisição de espectros de luminescência.



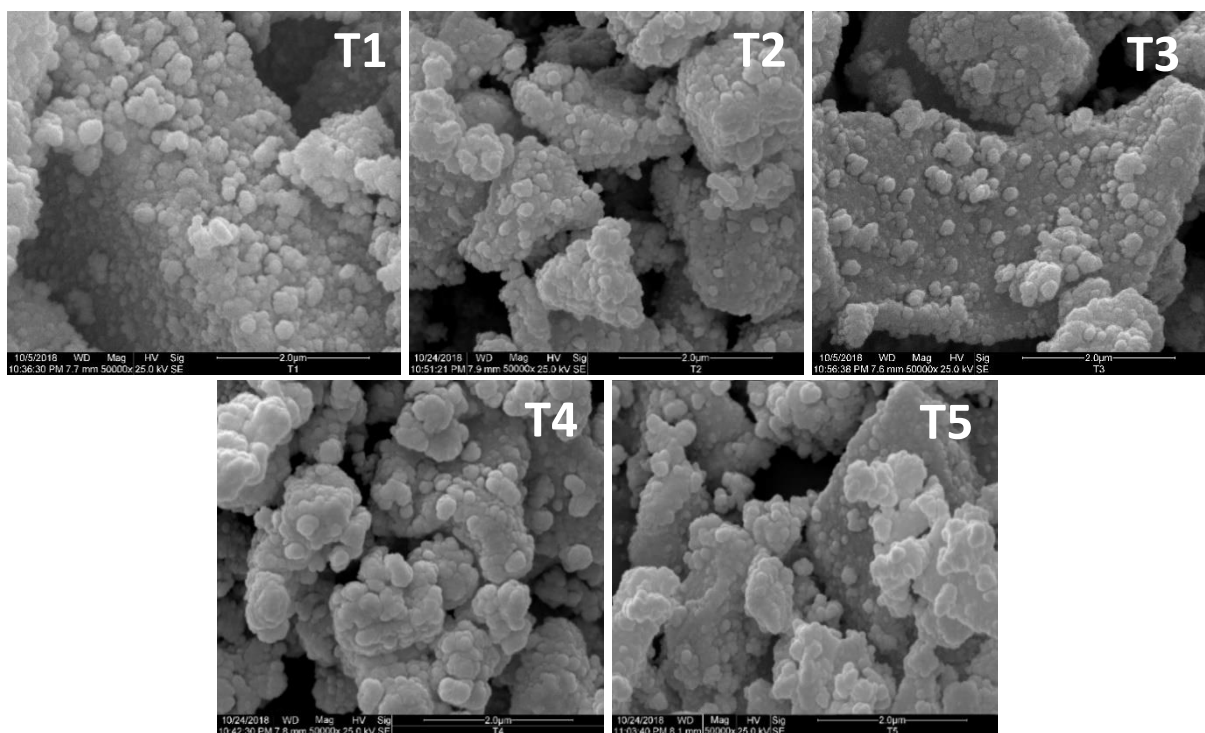
**Fonte:** Elaborada pela autora.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram avaliar a morfologia de cada material formado após alterações nos parâmetros de síntese. Na Figura 14 é mostrado como ficaram os óxidos de titânio puros variando temperatura e tempo de calcinação (T1 = 500°C/8h; T2 = 500°C/4h ; T3 = 400°C/8h ; T4 = 400°C/4h; T5 = 450°C/6h).

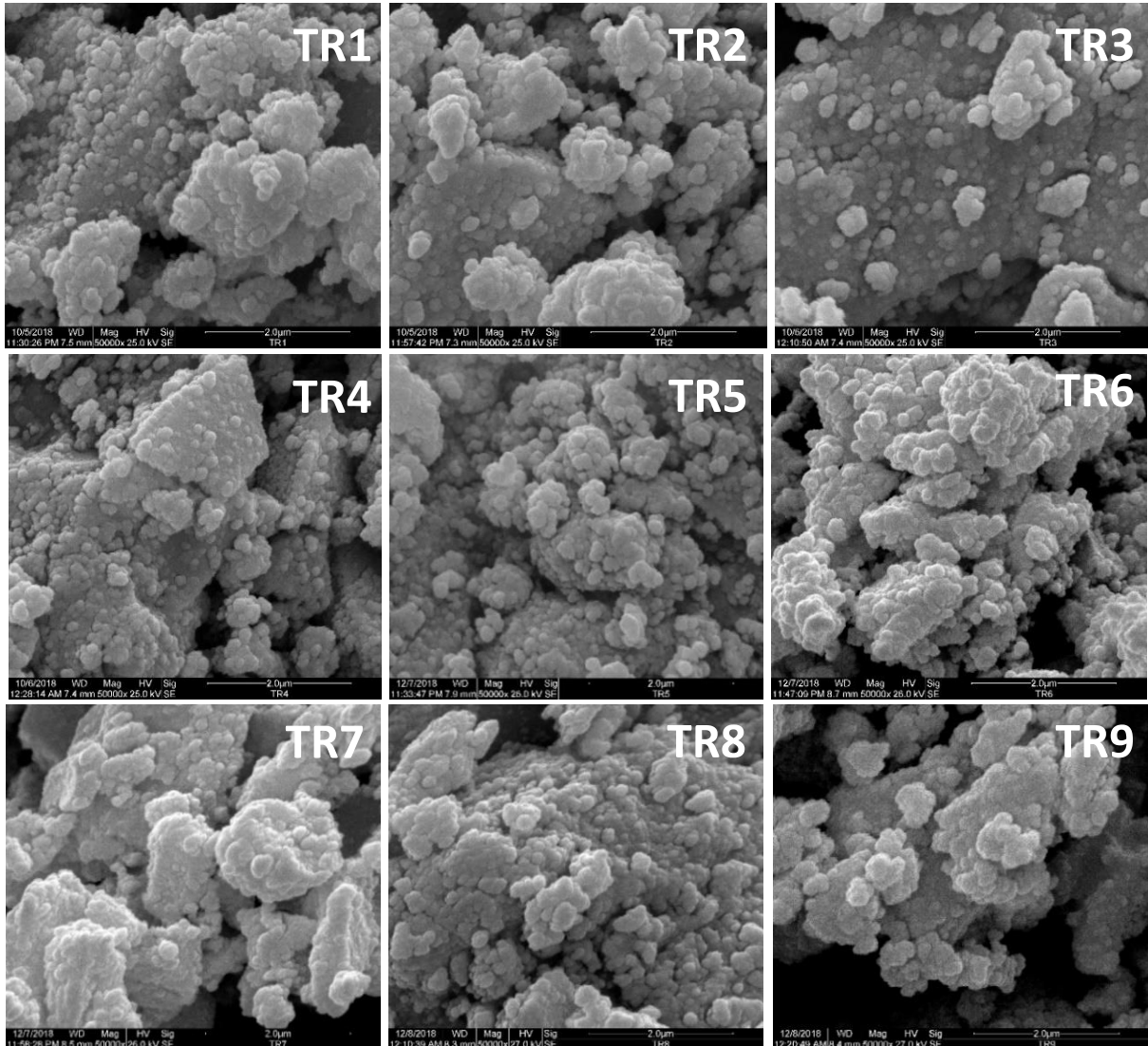
**Figura 14** - Imagens de MEV das amostras de TiO<sub>2</sub> puro calcinados a 400°C e 500°C durante 4h e 8h empregando o método de Pechini. (T1=500°C/8h; T2=500°C/4h; T3=400°C/8h ; T4=400°C/4h; T5=450°C/6h).



**Fonte:** Própria autora.

Para todas as amostras observou-se partículas de mesma ordem de grandeza e forma esferoidal compondo aglomerados de tamanhos e formatos diferentes. Para os óxidos de titânios calcinados durante 8h, foi observado que os aglomerados maiores em formato de placas são mais frequentes.

**Figura 15** - Imagens de MEV das amostras de  $\text{TiO}_2$  decoradas com o par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  com as variações de síntese definidas no planejamento experimental. (**TR1**= 1,00 mol %/500°C/8h; **TR2**=0,10 mol %/500°C/8h; **TR3**=1,00 mol %/400°C/8h; **TR4**=0,10 mol %/400°C/8h; **TR5**=1,00 mol %/400°C/8h; **TR6**=0,10 mol %/500°C/4h; **TR7**=1,00 mol %/400°C/4h; **TR8**=0,10 mol %/400°C/4h; **TR9**=0,55 mol %/450°C/6h).



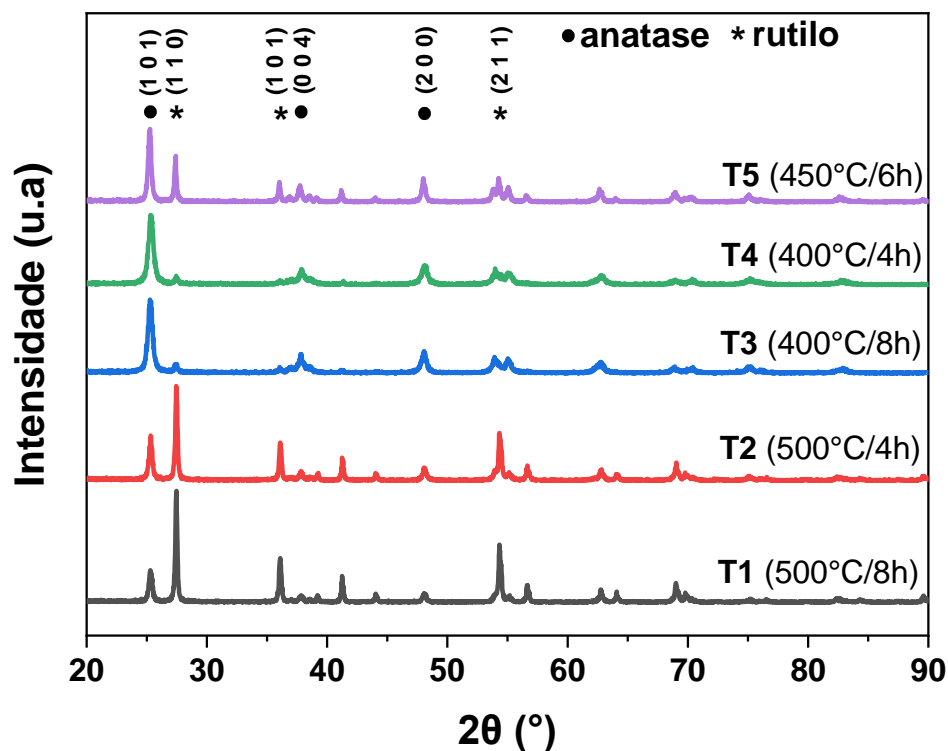
**Fonte:** Própria autora.

Nas micrografias dos materiais contendo o par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$  (Figura 15) a variação de temperatura e concentração do par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  na superfície (0,10 mol % e 1,00 mol %) não influenciaram significativamente na morfologia do  $\text{TiO}_2$  puro. Isso provavelmente ocorreu devido às baixas proporções molares do par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  em relação ao  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras preparadas pelo método de Pechini, seguindo o planejamento fatorial  $2^3$ , apresentam picos de difração característicos de amostras com alto grau de cristalinidade, sendo todas as distâncias interplanares referentes às fases tetragonais, anatase e rutilo do  $\text{TiO}_2$ , de acordo com as referências PDF 71-1166, 71-1167, 73-1764 e 72-1148, 76-0649, 71-0650, 75-1751, respectivamente. Os difratogramas do conjunto de amostras  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  estão representados nas Figuras 16 e 17.

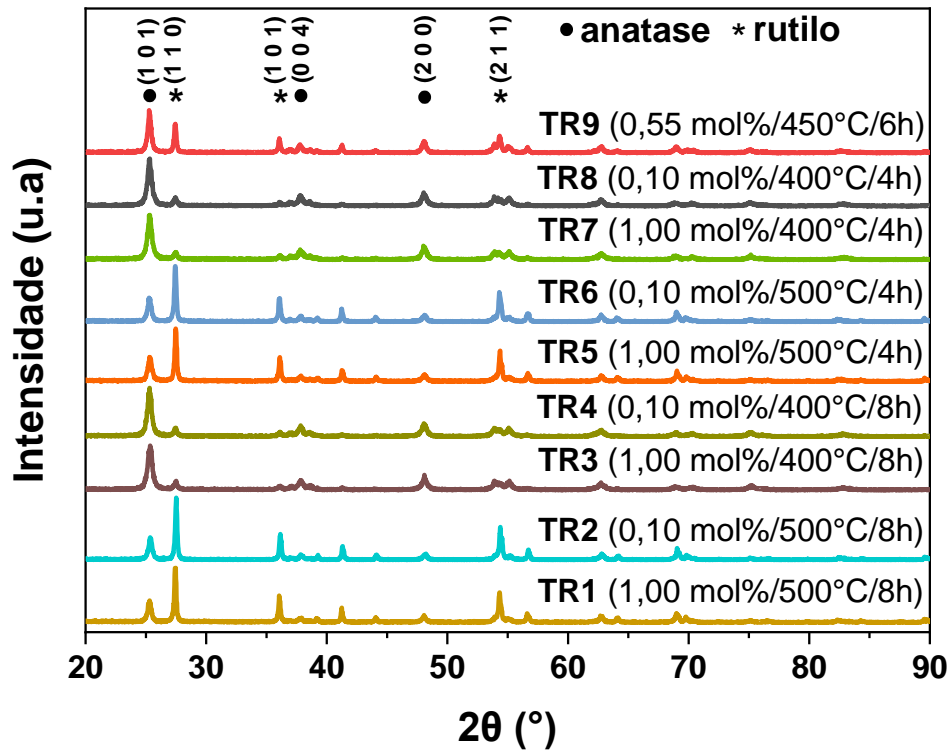
**Figura 16** - Difratogramas de raios X dos materiais  $\text{TiO}_2$  puro.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

Os picos de DRX observados são atribuídos aos planos (1 0 1), (0 0 4) e (2 0 0) da fase anatase e (1 1 0), (1 0 1), (2 1 1) da rutilo. Para os materiais calcinados a 500°C, T1, T2, TR1, TR2, TR5 e TR6, foi observado a formação predominante da fase rutilo e aumento de sua proporção na amostra, conforme indicam os dados obtidos por refinamento Rietveld nas Tabelas 3 e 4.

Figura 17 - Difratomogramas de raios X dos materiais  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .



Fonte: Elaborada pela autora.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os valores de porcentagens de fase, parâmetros de rede e volume de célula unitária ( $V_{\text{cela}}$ ) para os materiais puros e decorados, respectivamente, onde pode-se verificar que maiores porcentagens de fase rutilo são obtidas com o aumento de temperatura de calcinação (ex.: T2 e T4), comparado com a variável tempo de calcinação (ex.: T3 e T4), tanto para materiais puros quanto decorados.

Na Tabela 4, é observado também que os valores dos parâmetros de rede não mostram variações significativas entre as amostras, o que sugere a decoração superficial das partículas de  $\text{TiO}_2$  pelo par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , e que provavelmente não está ocorrendo difusão dos íons  $\text{Er}^{3+}$  (88 pm) e  $\text{Yb}^{3+}$  (99 pm) para camadas mais internas das estruturas formadas, isso mesmo com maior tempo e temperatura de calcinação, o que poderia resultar na expansão da rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  em virtude de terem raio iônico maior que a espécie  $\text{Ti}^{4+}$  (61 pm) (RESZCZYŃSKA et al., 2015a).

**Tabela 3** - Proporções de fases cristalinas, parâmetros de rede e volumes de cela unitária obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X para os óxidos puros (T1=500°C/8h; T2=500°C/4h ; T3=400°C/8h ; T4=400°C/4h; T5=450°C/6h).

| Cód. | Rutilo  |  |  | Anatase |  |  | $\chi^2$ |
|------|---------|--|--|---------|--|--|----------|
|      | % (.wt) | Parâmetros de rede (Å)                   | V <sub>cela</sub> (10 <sup>6</sup> pm) | % (.wt) | Parâmetros de rede (Å)                   | V <sub>cela</sub> (10 <sup>6</sup> pm) |          |
| T1   | 75,7(6) | a = b =<br>4,5917(2)<br>c =<br>2,9592(1) | 62,3908                                | 24,3(4) | a = b =<br>3,7850(9)<br>c =<br>9,5095(4) | 136,2428                               | 1,60     |
| T2   | 66,7(6) | a = b =<br>4,5915(6)<br>c =<br>2,9592(3) | 62,3880                                | 33,3(4) | a = b =<br>3,7840(0)<br>c =<br>9,5121(2) | 136,2013                               | 1,46     |
| T3   | 11,2(3) | a = b =<br>4,5937(3)<br>c =<br>2,9591(0) | 62,4440                                | 88,8(6) | a = b =<br>3,7849(2)<br>c =<br>9,5072(9) | 136,1943                               | 1,03     |
| T4   | 8,7(3)  | a = b =<br>4,5938(5)<br>c<br>=2,9587(7)  | 62,4401                                | 91,3(6) | a = b =<br>3,7856(1)<br>c<br>=9,5039(6)  | 136,1996                               | 1,05     |
| T5   | 35,6(5) | a = b =<br>4,5909(3)<br>c<br>=2,9584(2)  | 62,3528                                | 64,4(6) | a = b =<br>3,7833(3)<br>c<br>=9,5128(9)  | 136,1636                               | 1,37     |

**Cód.:** códigos das amostras;  $\chi^2$ : parâmetro de qualidade de ajuste do refinamento Rietveld.

De maneira geral, o aumento da concentração do par Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> de 0,10 mol % para 1,0 mol %, mesmo não sendo observado nos difratogramas pelo teor abaixo do limite de detecção, inibiu a formação de cerca de 0,8 % a 1,9 % wt da fase rutilo e consequentemente o aumento proporcional da fase anatase. Esta inibição da fase rutilo pode estar associada à modificações que ocorreram na interface provocadas pela formação da estrutura Ti-O-Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nesta região, restringindo assim o contato direto dos cristalitos e a transição de fase anatase-rutilo. Este efeito também foi observado por MA et al., 2010 e YAN et al., 2013, para o TiO<sub>2</sub> dopado com íons terras raras.

**Tabela 4** - Proporções de fases cristalinas, parâmetros de rede e volumes da cela unitária obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X para os óxidos decorados (**TR1**=1,00 mol %/500°C/8h ; **TR2**=0,10 mol %/500°C/8h; **TR3**=1,00 mol mol %/400°C/8h; **TR4**=0,10 mol %/400°C/8h; **TR5**=1,00 mol %/500°C/4h; **TR6**=0,10 mol %/500°C/ 4 h; **TR7**=1,0 mol %/400°C/4h; **TR8**=0,10 mol %/400°C/4h; **TR9**=0,55 mol %/450°C/6h).

| Cód. | Rutilo  |                                       |                                | Anatase |                                       |                                | $\chi^2$ |
|------|---------|---------------------------------------|--------------------------------|---------|---------------------------------------|--------------------------------|----------|
|      | % (.wt) | Parâmetros de rede (Å)                | $V_{\text{cela}}$ ( $10^6$ pm) | % (.wt) | Parâmetros de rede (Å)                | $V_{\text{cela}}$ ( $10^6$ pm) |          |
| TR1  | 68,4(6) | a = b =<br>4,5912(9)<br>c = 2,9593(8) | 62,3835                        | 31,6(5) | a = b =<br>3,7851(4)<br>c = 9,5090(4) | 136,2385                       | 1,63     |
| TR2  | 67,6(5) | a = b =<br>4,5924(0)<br>c = 2,9598(3) | 62,4235                        | 32,4(4) | a = b =<br>3,7848(5)<br>c = 9,5105(1) | 136,2393                       | 1,29     |
| TR3  | 13,6(4) | a = b =<br>4,5909(8)<br>c = 2,9600(8) | 62,3847                        | 86,4(6) | a = b =<br>3,7848(4)<br>c = 9,5093(0) | 136,2174                       | 1,29     |
| TR4  | 14,7(3) | a = b =<br>4,5909(5)<br>c = 2,9606(5) | 62,3978                        | 85,3(6) | a = b =<br>3,7843(2)<br>c = 9,5110(2) | 136,2051                       | 1,20     |
| TR5  | 63,2(7) | a = b =<br>4,5914(1)<br>c = 2,9594(1) | 62,3878                        | 36,8(6) | a = b =<br>3,7848(4)<br>c = 9,5085(3) | 136,2075                       | 1,97     |
| TR6  | 65,1(6) | a = b =<br>4,5915(1)<br>c = 2,9591(1) | 62,3832                        | 34,9(4) | a = b =<br>3,7843(4)<br>c = 9,5098(4) | 136,1875                       | 1,31     |
| TR7  | 12,8(3) | a = b =<br>4,5930(9)<br>c = 2,9582(0) | 62,4077                        | 87,2(6) | a = b =<br>3,7845(1)<br>c = 9,5073(3) | 136,1695                       | 1,69     |
| TR8  | 13,7(3) | a = b =<br>4,5904(7)<br>c = 2,9580(8) | 62,3291                        | 86,3(6) | a = b =<br>3,7846(2)<br>c = 9,5093(8) | 136,2021                       | 1,20     |
| TR9  | 38,2(5) | a = b =<br>4,5911(2)<br>c = 2,9591(2) | 62,3728                        | 61,8(6) | a = b =<br>3,7838(3)<br>c = 9,5109(2) | 136,1688                       | 1,41     |

**Cód.:** códigos das amostras;  $\chi^2$ : parâmetro de qualidade de ajuste do refinamento Rietveld.

A distinção entre os volumes da cela unitária,  $V_{\text{cela}}$ , mesmo que baixa, pode estar acompanhada de aspectos observados na análise por MEV. Como visto anteriormente, o tempo de 8 horas de calcinação resulta na formação de aglomerados

em formato de placas compostas por grãos esferoidais que implicam na contração da cela unitária e conseqüentemente diminuição no seu volume.

As deformações microestruturais afetam a forma e a largura das reflexões de Bragg e conseqüentemente os dados obtidos nos difratogramas, nesse sentido, os alargamentos das linhas de difrações podem ser utilizados como um indicador da cristalinidade da amostra do material. Para avaliar essa característica foi calculado o tamanho médio de cristalito das amostras pela Equação de Scherrer (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009), dada por:

$$D = \frac{k'\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (15)$$

Sendo D o diâmetro médio de cristalito (Tabela 5),  $k'$  a constante de forma para o sistema cristalino,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\theta$  o ângulo de difração e  $\beta$  representa a largura na metade da altura do pico de difração, sendo considerados valor observado e instrumental.

**Tabela 5** - Dados de tamanho de cristalito (D) obtidos por Equação de Scherrer em função da largura a meia altura (FWHM) e proporção das fases cristalinas (% wt).

| Amostra                   | Rutilo  |         |        | Anatase |         |        |
|---------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|
|                           | %.wt)   | FWHM    | D (nm) | %.wt)   | FWHM    | D (nm) |
| T1 (500°C/8h)             | 75,7(6) | 0,20119 | 50,8   | 24,3(4) | 0,34510 | 25,2   |
| T2 (500°C/4h)             | 66,7(6) | 0,21754 | 45,2   | 33,3(4) | 0,33467 | 26,1   |
| T3 (400°C/8h)             | 11,2(3) | 0,27537 | 33,0   | 88,8(6) | 0,46636 | 18,1   |
| T4 (400°C/4h)             | 8,7(3)  | 0,31401 | 28,2   | 91,3(6) | 0,50747 | 16,5   |
| T5 (450°C/6h)             | 35,6(5) | 0,20694 | 48,6   | 64,4(6) | 0,32836 | 26,6   |
| TR1 (1,00 mol %/500°C/8h) | 68,4(6) | 0,19595 | 52,9   | 31,6(5) | 0,37137 | 23,2   |
| TR2 (0,10 mol %/500°C/8h) | 67,6(5) | 0,20318 | 50,0   | 32,4(4) | 0,37407 | 23,0   |
| TR3 (1,00 mol %/400°C/8h) | 13,6(4) | 0,28879 | 31,2   | 86,4(6) | 0,46726 | 18,0   |
| TR4 (0,10 mol %/400°C/8h) | 14,7(3) | 0,27270 | 33,4   | 85,3(6) | 0,43327 | 19,6   |
| TR5 (1,00 mol %/500°C/4h) | 63,2(7) | 0,20929 | 47,8   | 36,8(6) | 0,41551 | 20,5   |
| TR6 (0,10 mol %/500°C/4h) | 65,1(6) | 0,20508 | 49,3   | 34,9(4) | 0,39560 | 21,6   |
| TR7 (1,00 mol %/400°C/4h) | 12,8(3) | 0,29068 | 30,9   | 87,2(6) | 0,46264 | 18,2   |
| TR8 (0,10 mol %/400°C/4h) | 13,7(3) | 0,31198 | 28,4   | 86,3(6) | 0,45125 | 18,7   |
| TR9 (0,55 mol %/450°C/6h) | 38,2(5) | 0,21937 | 44,6   | 61,8(6) | 0,36863 | 23,4   |

Na Tabela 5 é possível identificar que, a elevação da temperatura é proporcional ao aumento do tamanho do cristalito, assim, tanto para as amostras de  $\text{TiO}_2$  puro quanto para as amostras decoradas, observa-se maior valor do diâmetro médio (D) dos cristalitos no nível superior de temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ). A variação no tempo de calcinação também apresentou o mesmo efeito sobre o diâmetro médio, entretanto de maneira menos significativa. Esse aumento do tamanho de cristalito ocorre, possivelmente, devido às interfaces nos grãos de anatase que atuam como locais de nucleação para transição da fase rutilo a partir de  $450^\circ\text{C}$  (DUBEY, 2018; WETCHAKUN et al., 2012).

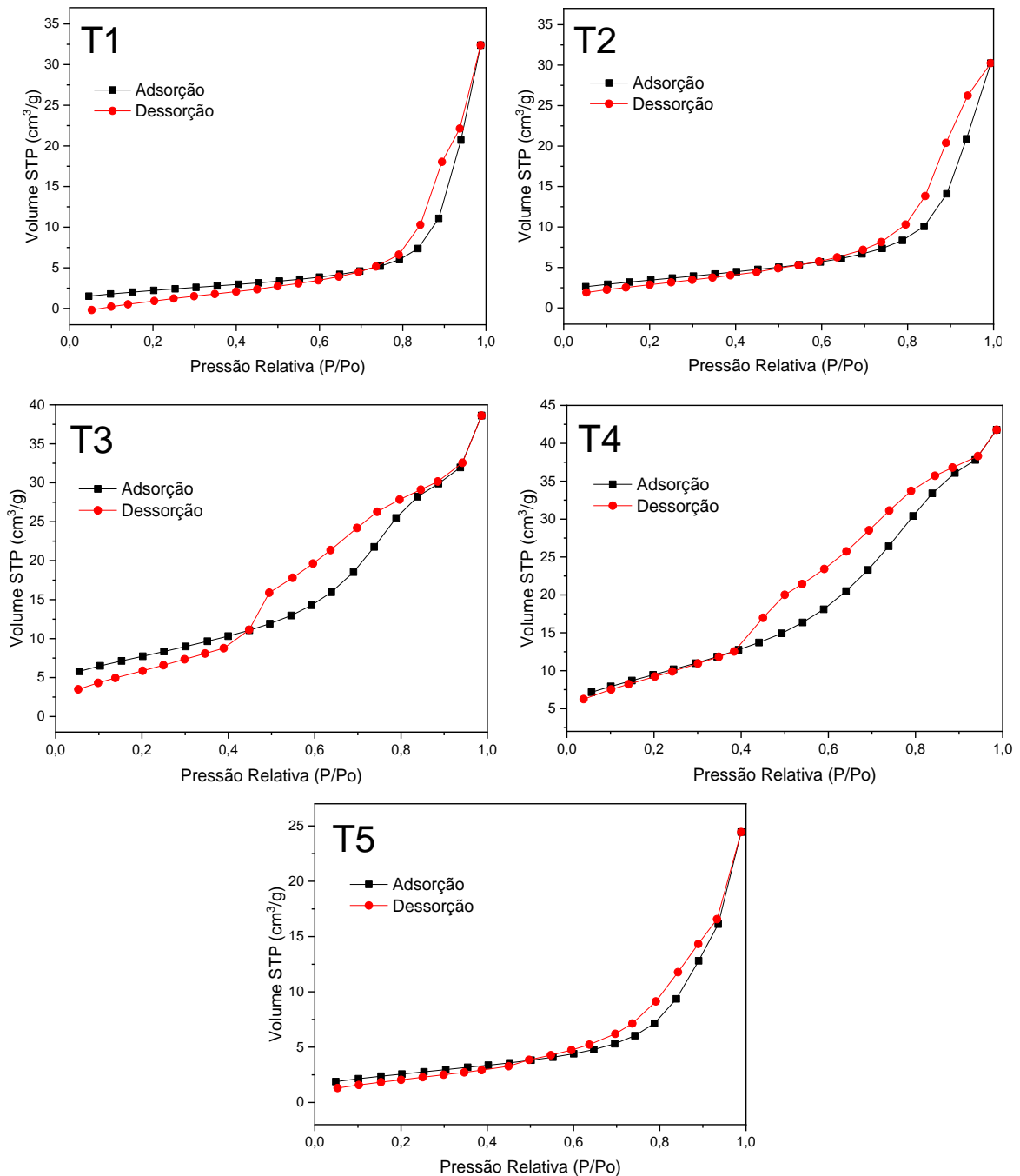
#### 4.3 ANÁLISE TEXTURAL – FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A análise textural dos pós sintetizados foi feita pelo processo de adsorção física de nitrogênio gasoso sob temperatura de nitrogênio líquido ( $77,4\text{ K}$ ) após degaseificação. As isotermas obtidas para as amostras do tipo  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  estão dispostas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Entre os óxidos puros (Fig. 18) observa-se o mesmo perfil de isoterma que, segundo a IUPAC, pode ser classificado como tipo IV, característico de estruturas mesoporosas que permitem a rápida difusão de diferentes espécies (reagentes e produtos) durante a reação fotocatalítica. As histereses formadas a partir da condensação capilar iniciam em duas faixas distintas em função da temperatura de calcinação das amostras (KARI et al., 2014; YOO; CHOI; DIONYSIOU, 2004).

Os óxidos calcinados a  $450^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , T1, T2 e T5, apresentaram perfil de histerese H1, com faixa mais estreita de pressão relativa ( $0,70 < p / p^0 > 0,90$ ), enquanto os óxidos calcinados a  $400^\circ\text{C}$ , T3 e T4, possuem histereses mais amplas ( $0,45 < p / p^0 > 0,95$ ) do tipo H2(b), características de materiais com distribuição de poros menos homogênea.

**Figura 18** - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos puros ( $\text{TiO}_2$ ). ( $T_1=500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ;  $T_2=500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ;  $T_3=400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ;  $T_4=400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ;  $T_5=450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ).



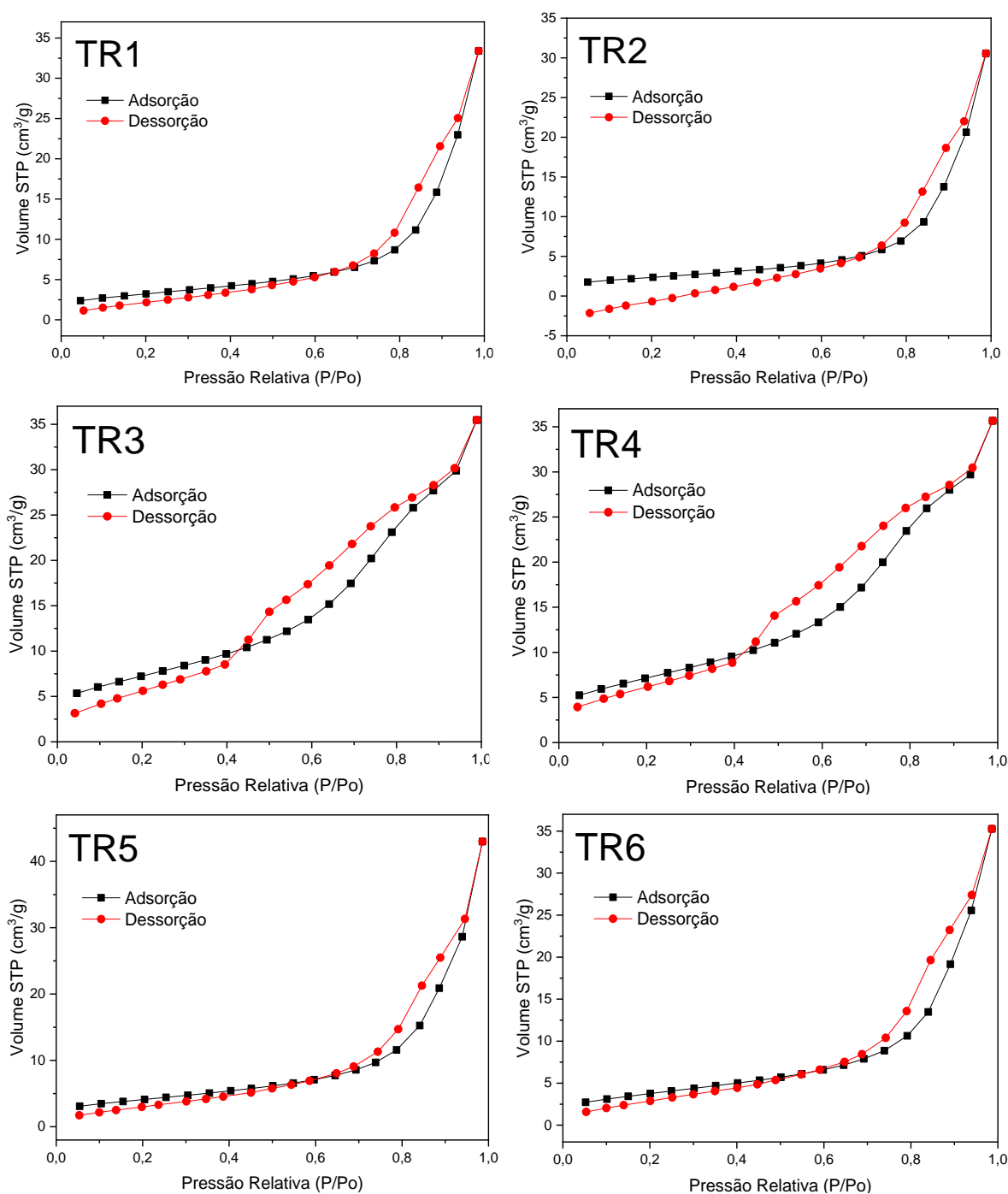
**Fonte:** Elaborada pela autora.

Na Figura 19, as isotermas dos óxidos decorados seguem o mesmo comportamento observado para os óxidos puros (Fig. 18), classificadas como tipo IV. Da mesma maneira, o fator que determina a diferenciação entre as histereses é a temperatura. A diminuição de temperatura e, conseqüentemente, da fase rutilo é

associada à distribuição menos homogênea de poros e não há modificação no perfil quanto à variação no tempo de calcinação e concentração de terras raras.

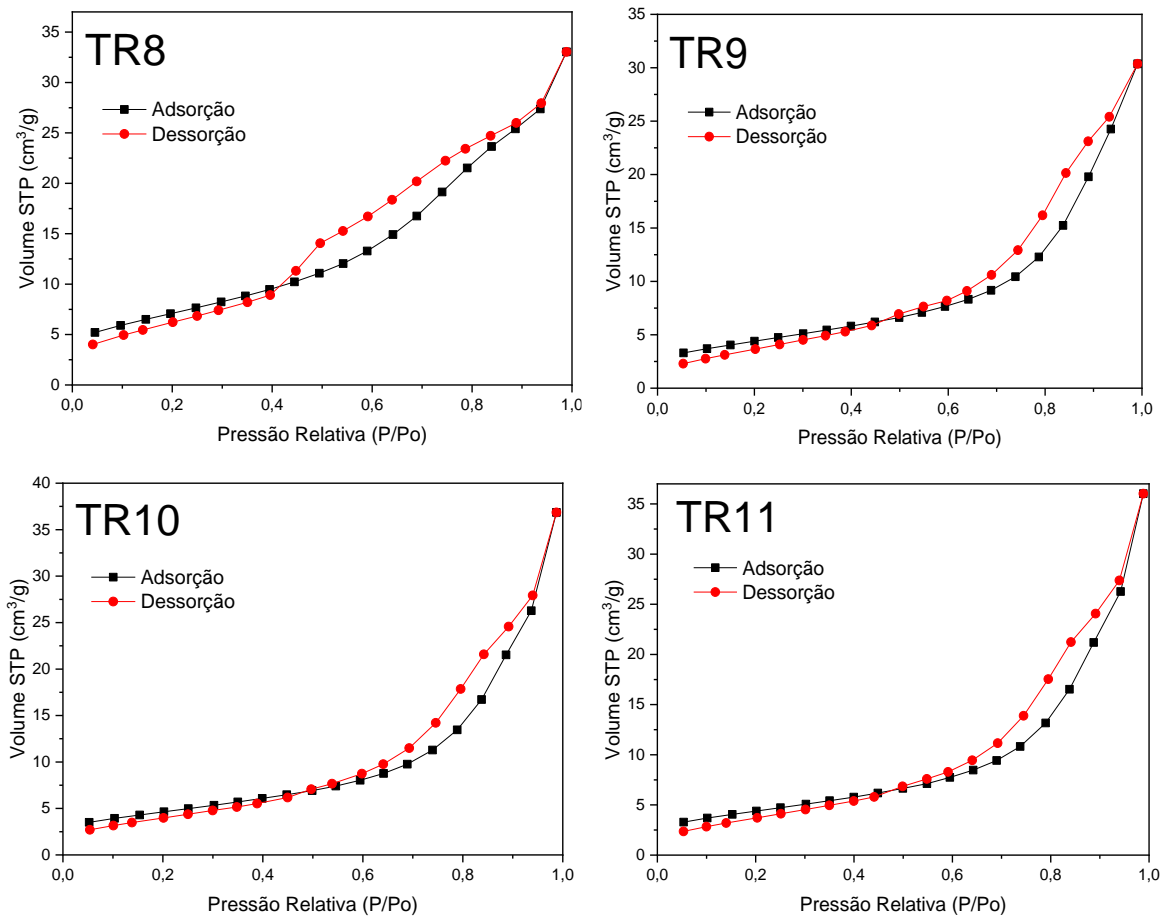
**Figura 19** - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos decorados ( $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ). (TR1=1,00 mol %/500°C/8h; TR2=0,10 mol %/500°C/8h; TR3=1,00 mol %/400°C/8h; TR4=0,10 mol %/400°C/8h; TR5=1,00 mol %/500°C/4h; TR6=0,10 mol %/500°C/4h; TR7=1,0 mol %/400°C/4h).

(continua)



**Figura 19** - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos decorados ( $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ). (TR8=0,10 mol %/400°C/4h; TR9=TR10=TR11=0,55 mol %/450°C/6h).

(continuação)



**Fonte:** Elaborada pela autora.

A partir das análises de adsorção de  $\text{N}_2$ , os valores de área superficial, tamanho e volume de poro foram determinados pelo método de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e são apresentados na Tabela 6.

Analisando as amostras com maior proporção de fase rutilo, T1, T2, TR1, TR2, TR5 e TR6, nota-se que houve diminuição da área superficial em relação aos outros materiais, provavelmente pela distribuição de poros maiores nessas estruturas com proporção majoritária da fase rutilo, como relatado na literatura (WETCHAKUN et al., 2012).

**Tabela 6** - Valores de área superficial, tamanho e volume de poro obtidos por adsorção-dessorção física de nitrogênio gasoso a 77,4 K.

| <b>Amostra</b>        | <b>Área Superficial<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Tamanho de<br/>poro (nm)</b> | <b>Volume de<br/>poro (cm<sup>3</sup>/g)</b> |
|-----------------------|---|---------------------------------|--|
| T1 (500°C/8h)         | 8,202   | 12,220                          | 0,050  |
| T2 (500°C/4h)         | 12,200  | 7,672                           | 0,047  |
| T3 (400°C/8h)         | 28,040  | 4,260                           | 0,060  |
| T4 (400°C/4h)         | 34,650  | 3,731                           | 0,065  |
| T5 (450°C/6h)         | 9,244   | 8,181                           | 0,038  |
| TR1 (1,00%/500°C/8h)  | 11,550  | 8,946                           | 0,052  |
| TR2 (0,10%/500°C/8h)  | 8,436   | 11,210                          | 0,047  |
| TR3 (1,00%/400°C/8h)  | 26,250  | 4,181                           | 0,055  |
| TR4 (0,10%/400°C/8h)  | 26,030  | 4,239                           | 0,055  |
| TR5 (1,00%/500°C/4h)  | 14,710  | 9,043                           | 0,067  |
| TR6 (0,10%/500°C/4h)  | 13,780  | 7,915                           | 0,055  |
| TR7 (1,00%/400°C/4h)  | 27,500  | 4,059                           | 0,056  |
| TR8 (0,10%/400°C/4h)  | 25,770  | 3,965                           | 0,051  |
| TR9 (0,55%/450°C/6h)  | 15,940  | 5,895                           | 0,047  |
| TR10 (0,55%/450°C/6h) | 16,600  | 6,868                           | 0,057  |
| TR11 (0,55%/450°C/6h) | 15,840  | 7,038                           | 0,056  |

Nas amostras calcinadas por 8 horas (T1, T3, TR1, TR2, TR3 e TR4), formadas em grande parte por placas ou aglomerados, observou-se também a diminuição nos valores de área superficial em relação às amostras com tempo de 4 horas (T2, T4, TR5, TR6, TR7 e TR8), entretanto, a compactação do material resultou em estruturas com poros relativamente maiores.

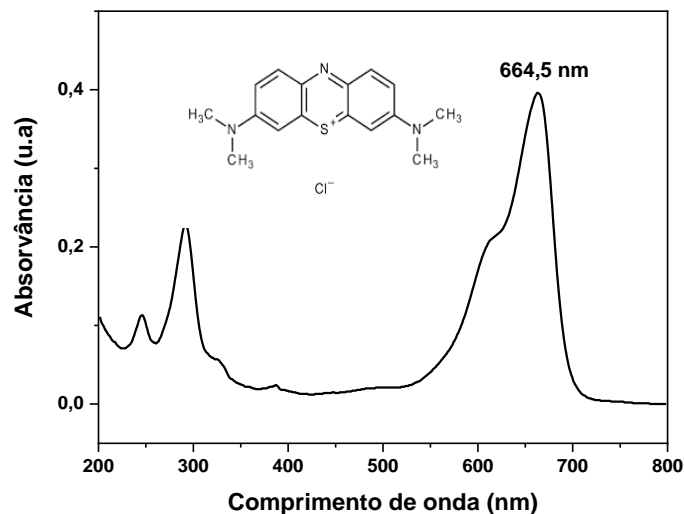
O efeito da concentração de terras raras indicou que há uma tendência de maior área superficial para amostras com 1,0 % do par Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (TR1, TR3, TR5 e TR7) que, como mencionado anteriormente, pode estar relacionado à inibição da transição de fase anatase-rutilo, assim como, à estabilidade térmica da estrutura mesoporosa. Yan e colaboradores (2013) também observaram esta tendência pela adição de Yb em TiO<sub>2</sub>, considerando que a cobertura superficial do óxido Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ponto de fusão 2619 K, superior ao ponto de fusão do TiO<sub>2</sub> (2116 K), dificulta o ajuste das partículas na matriz e rearranjo do cristal (YAN et al., 2013). Outros trabalhos relatados na

literatura sugerem que a formação de pequenos cristais de óxidos de terras raras ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) são responsáveis pelo aumento da área superficial (RESZCZYŃSKA et al., 2015a, 2016).

#### 4.4 DEGRADAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

O corante azul de metileno foi selecionado como molécula padrão para monitoramento da fotocatalise devido a sua estrutura simples e espectro UV-Vis com banda característica de absorção em 664,5 nm referente à excitação eletrônica dos elétrons  $\pi$  presentes no anel aromático (KERMANIORYANI et al., 2016) como mostrado na Figura 20.

**Figura 20** - Espectro de UV-Vis do corante azul de metileno. Inserção: estrutura química do azul de metileno.



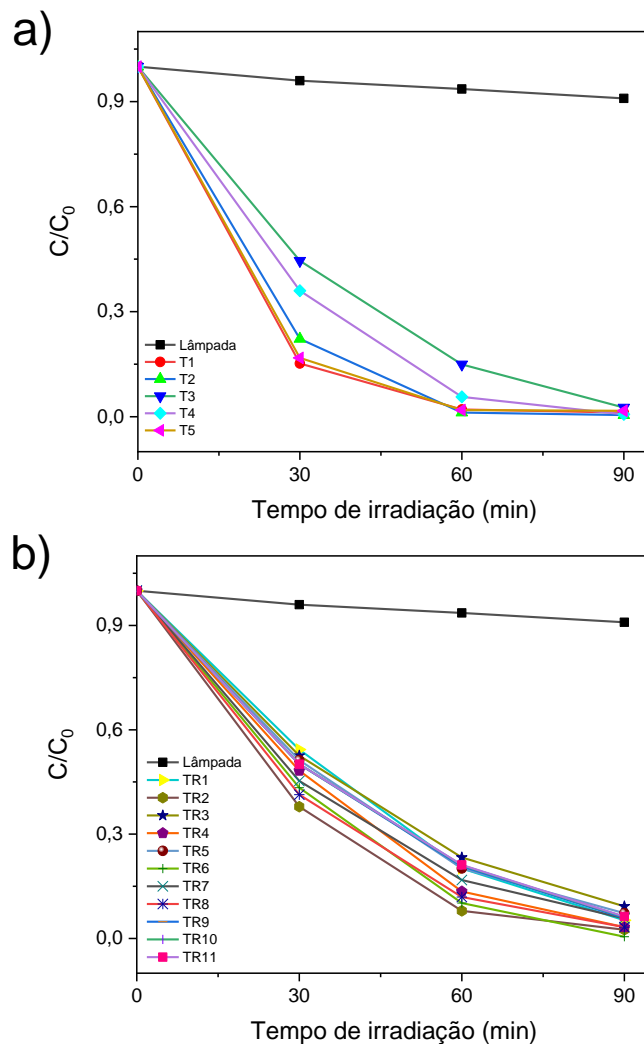
**Fonte:** Elaborada pela autora.

A atividade fotocatalítica de partículas de  $\text{TiO}_2$  decoradas com o par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  frente a fotodegradação do corante azul de metileno ( $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 8,0) sob luz UVC (254 nm) e visível-infravermelho (Vis-IR, 400 a 1000 nm) foi avaliada de acordo com os parâmetros de síntese: tempo (4, 6 e 8 horas) e temperatura de calcinação ( $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ ), além da porcentagem do par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (0,10 mol %,

0,55 mol % e 1,00 mol %). Os dióxidos de titânio sintetizados sob as mesmas condições, sem adição dos precursores de terras raras, foram utilizados como amostras de referência. A concentração dos materiais fotocatalisadores em solução foi mantida constante e igual a  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  e alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos para monitoramento espectrofotométrico UV-Vis (Hitachi U-3000).

A cinética de degradação do corante azul de metileno em solução aquosa contendo os fotocatalisadores sob radiação UV e Vis-IR, obtidas a partir dos espectros UV-Vis (Apêndice A), estão apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

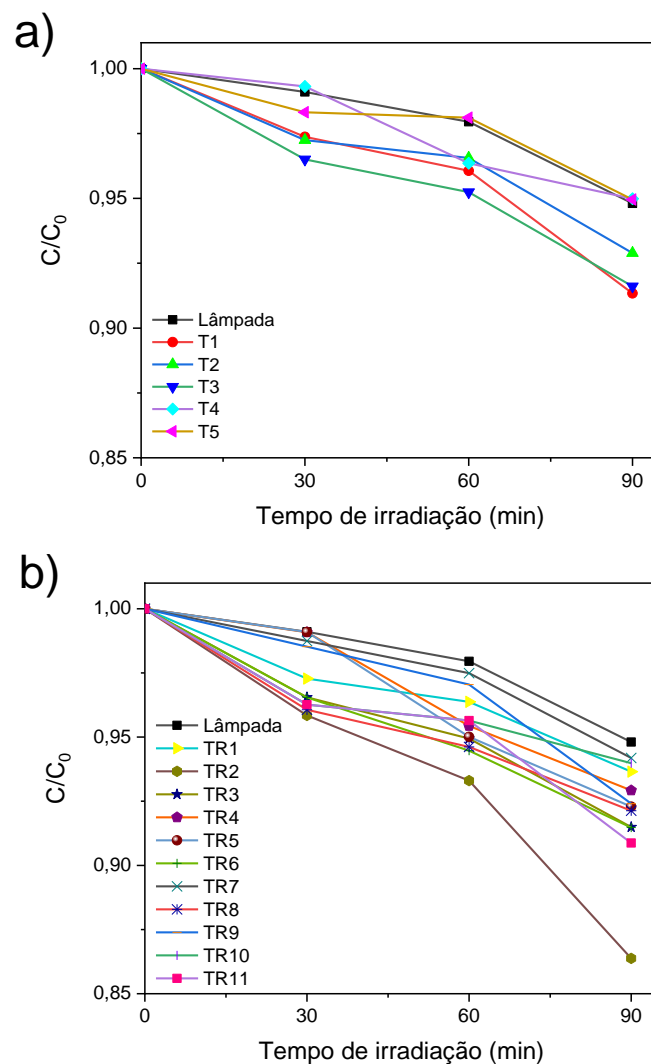
**Figura 21** - Curvas de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  puro (a) sob radiação UV. (**T1**= $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **T2**= $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **T3**= $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **T4**= $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **T5**= $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ; **TR1**=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR2**=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR3**=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR4**=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; **TR5**=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR6**=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR7**=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR8**=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; **TR9**=**TR10**=**TR11**=0,55 mol %/ $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ).



**Fonte:** Elaborada pela autora.

Nas curvas de degradação do corante azul de metileno apresentadas na Figura 21a, é possível observar o desempenho dos materiais puros ( $\text{TiO}_2$ ) como referência para avaliar a eficiência dos óxidos decorados com os terras raras. A amostra T1 ( $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ) foi mais eficiente sob luz UVC comparada a todas as amostras decoradas (Fig. 21b) nos primeiros 60 min, com cerca de 90 % de degradação, sugerindo que ocorreu modificação superficial e conseqüentemente alterações nas propriedades fotocatalíticas. Em contraste, T3 ( $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ) teve a menor taxa de degradação.

**Figura 22** - Curvas de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  puro (a) e  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (b) sob radiação Vis-IR. (T1= $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; T2= $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; T3= $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; T4= $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; T5= $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ; TR1=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; TR2=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; TR3=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; TR4=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ ; TR5=1,00 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; TR6=0,10 mol %/ $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; TR7=1,00 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; TR8=0,10 mol %/ $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ ; TR9=TR10=TR11=0,55 mol %/ $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ ).



**Fonte:** Elaborada pela autora.

Na Figura 22, para as degradações sob radiação Vis-IR, os óxidos puros apresentaram menor taxa de degradação em função do tempo, comparado aos óxidos decorados. O material TR2 ( $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  0,10 mol %/500°C/8h) foi o que apresentou maior eficiência fotocatalítica na degradação do corante, quando comparado aos materiais puros (Fig. 22a) e também decorados (Fig. 22b). O material TR7 ( $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  1,00 mol %/400°C/4h) tem curva de degradação similar à fotólise – processo de degradação do corante somente na presença de luz - demonstrando assim que, com o aumento da concentração das espécies  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$  houve uma diminuição na eficiência do fotocatalisador durante a fotodegradação do corante.

#### 4.4.1 Estudo da eficiência fotocatalítica aplicando planejamento fatorial

As respostas de degradação do corante azul de metileno (AM) após 90 minutos de irradiação utilizando lâmpadas com emissão na região UV e Vis-IR, em função das variáveis determinadas pelo planejamento fatorial, estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Experimentos do planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central e os níveis de suas respectivas variáveis em função da degradação.

| Experimento | $[\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}]$ | Temperatura/<br>°C | Tempo de<br>calcinação/<br>horas | Degradação<br>UV (%) | Degradação<br>Vis-IR (%) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 1           | -                                 | -                  | -                                | 96,753               | 7,867                    |
| 2           | +                                 | -                  | -                                | 94,253               | 5,812                    |
| 3           | -                                 | +                  | -                                | 99,516               | 8,525                    |
| 4           | +                                 | +                  | -                                | 92,739               | 7,710                    |
| 5           | -                                 | -                  | +                                | 96,750               | 7,078                    |
| 6           | +                                 | -                  | +                                | 90,783               | 8,506                    |
| 7           | -                                 | +                  | +                                | 97,506               | 13,626                   |
| 8           | +                                 | +                  | +                                | 94,778               | 6,349                    |
| 9           | 0                                 | 0                  | 0                                | 94,648               | 7,595                    |
| 10          | 0                                 | 0                  | 0                                | 93,854               | 6,817                    |
| 11          | 0                                 | 0                  | 0                                | 93,688               | 7,129                    |

$[\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}]/\text{mol } \%$ : 0,10 (-); 0,55 (0) 1,00 (+); Temperatura/°C: 400 (-); 450 (0); 500 (+); Tempo de calcinação/horas: 4 (-); 6(0); 8 (+)

A mudança ocorrida na resposta quando se move do nível inferior (-) para o nível superior (+) é definida como efeito, este pode ser categorizado como efeito principal ou de interação quando têm-se a combinação de fatores. Visando analisar a influência das variáveis de síntese do TiO<sub>2</sub> na eficiência de degradação foram calculados os efeitos para as respostas obtidas sob UV e Vis-IR por Análise de Variância (ANOVA). Os resultados estão contidos nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

Na Tabela 8, que apresenta os parâmetros da degradação sob UV, os valores de erro padrão e a probabilidade de significância entre o valor estatístico e observado, é mostrado que o efeito da concentração de Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> é o mais significativo (-4,493). O sinal negativo é indicativo de que a resposta do planejamento diminui à medida que o valor deste fator aumenta, sendo assim, para aumentar a eficiência fotocatalítica do material sob radiação UV deve-se trabalhar com menores valores de concentração do par Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> na superfície do TiO<sub>2</sub>, que neste caso foi de 0,10 mol %.

**Tabela 8** - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central, seus erros padrão (%) e probabilidade de significância para degradação sob radiação UV.

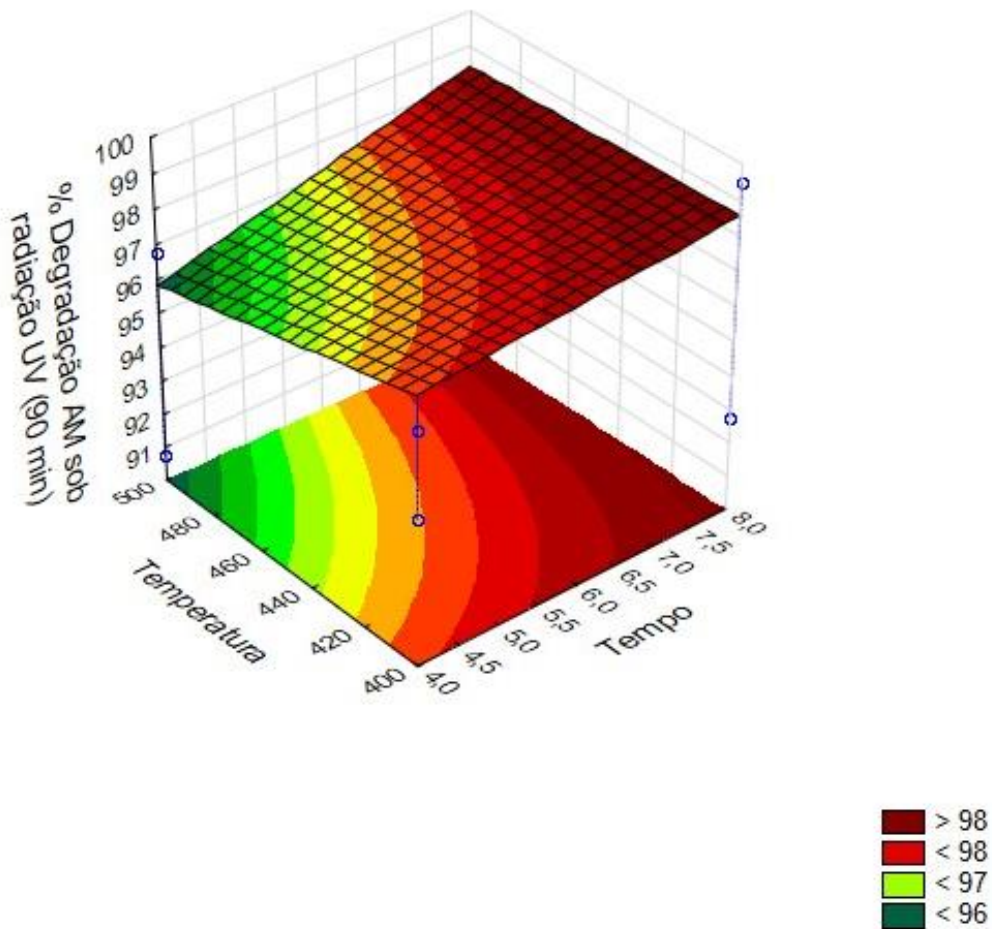
| <b>Efeitos</b>                            | <b>Erro padrão</b>   | <b>Probabilidade de significância</b> |
|---|----------------------|---------------------------------------|
| <b>Média</b>                              | 95,02436 ± 0,3624954 | 1,0x10 <sup>-7</sup>                  |
| <b>Efeitos principais</b>                 |                      |                                       |
| 1 ([Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ]) | -4,493 ± 0,850127    | 0,0132                                |
| 2 (Temperatura)                           | 1,5 ± 0,850127       | 0,1758                                |
| 3 (Tempo)                                 | -0,861 ± 0,850127    | 0,3857                                |
| <b>Interação de 2 fatores</b>             |                      |                                       |
| 12  | -0,2595 ± 0,850127   | 0,7801                                |
| 13  | 0,1455 ± 0,850127    | 0,8750                                |
| 23  | 0,8755 ± 0,850127    | 0,3788                                |
| <b>Interação de 3 fatores</b>             |                      |                                       |
| 123                                       | 1,879 ± 0,850127     | 0,1141                                |
| Nível de significância: 0,05              |                      |                                       |

Os métodos de superfícies de respostas são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais por uma representação gráfica. Definidos os efeitos e suas

significâncias, foi delineada na Figura 23, a superfície de resposta da degradação de AM frente a variações dos fatores temperatura e tempo.

Analisando a interação entre temperatura e tempo de queima (Fig. 23), foi possível observar maior eficiência na degradação para o nível superior de tempo.

**Figura 23** - Gráfico de superfície de resposta para degradação de azul de metileno sob radiação UV após 90 min em função das variáveis temperatura (°C) e tempo de calcinação (horas).



**Fonte:** Elaborada pela autora.

De maneira análoga ao experimento de degradação sob UV, foram determinados os efeitos e parâmetros pela ANOVA (Tabela 9), bem como a superfície de resposta (Fig. 24) sob radiação Vis-IR, permitindo assim melhor entendimento da influência dos parâmetros estudados neste trabalho.

A Tabela 9 mostra que, com os parâmetros da eficiência dos catalisadores sob Vis-IR, o efeito da concentração de  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  também foi o mais significativo entre os efeitos principais. Assim como analisado anteriormente sob radiação UV, a diminuição da concentração do par de terras raras (0,10 mol %) resultou em uma maior taxa de degradação do corante AM. Além disso, a interação dos três fatores (concentração, temperatura e tempo) possui efeito bastante expressivo, indicando que é necessária a análise combinatória destes fatores.

**Tabela 9** - Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central, seus erros padrão (%) e probabilidade de significância para degradação sob radiação Vis-IR.

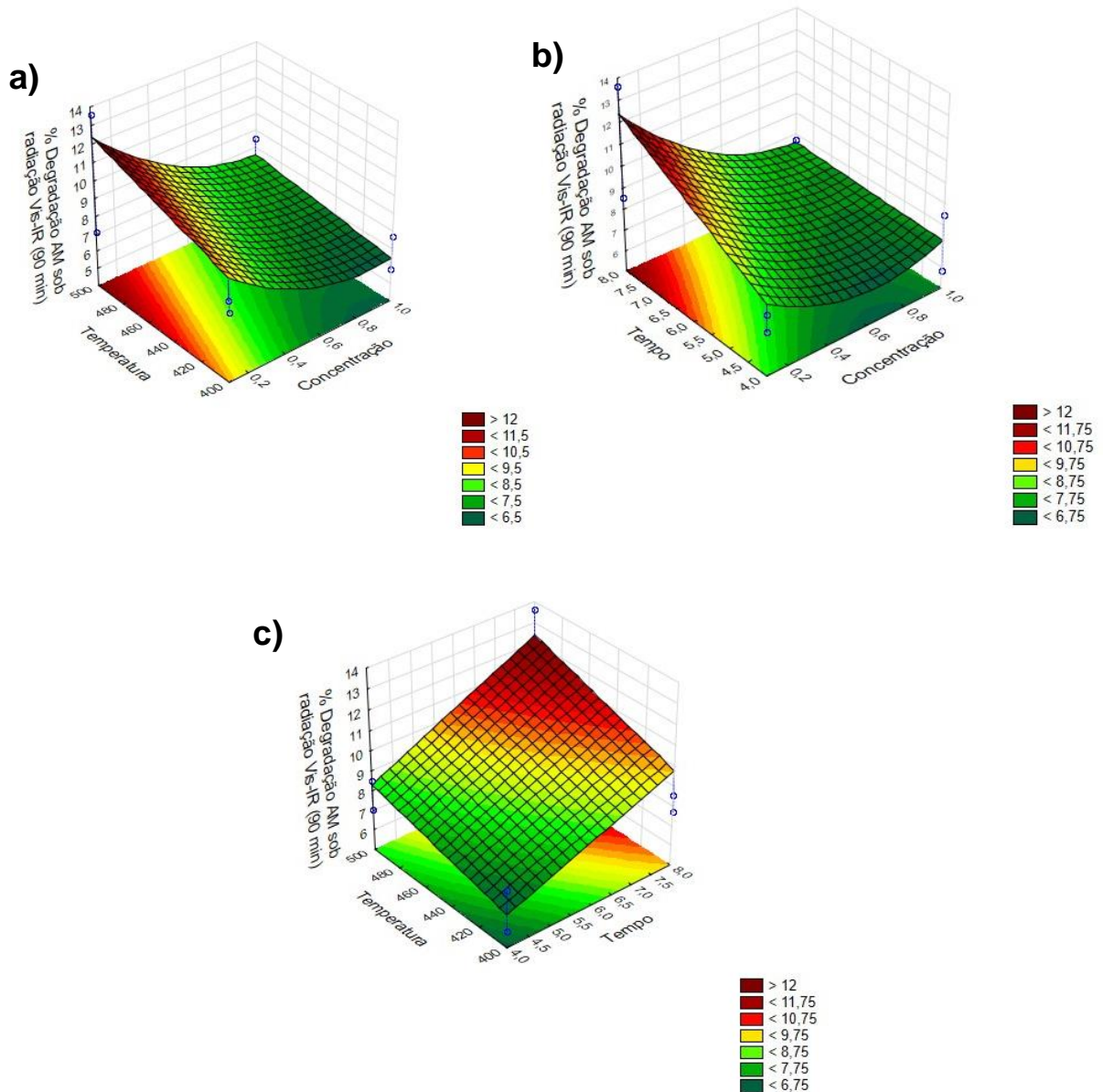
| Efeitos                                 | Erro padrão          | Probabilidade de significância |
|---|----------------------|--------------------------------|
| <b>Média</b>                            | 7,910364 ± 0,2755155 | 9,0x10 <sup>-5</sup>           |
| <b>Efeitos principais</b>               |                      |                                |
| 1 ( $[\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}]$ ) | -2,17975 ± 0,6461411 | 0,0433                         |
| 2 (Temperatura)                         | 1,73675 ± 0,6461411  | 0,0745                         |
| 3 (Tempo)                               | 1,41125 ± 0,6461411  | 0,1169                         |
| <b>Interação de 2 fatores</b>           |                      |                                |
| 12                                      | -1,86625 ± 0,6461411 | 0,0631                         |
| 13                                      | -0,74475 ± 0,6461411 | 0,3326                         |
| 23                                      | 0,45875 ± 0,6461411  | 0,5289                         |
| <b>Interação de 3 fatores</b>           |                      |                                |
| 123                                     | -2,48625 ± 0,6461411 | 0,031                          |

Nível de significância: 0,05

Ao analisar os efeitos dos fatores investigados na resposta fotocatalítica, observou-se que, para ambos os experimentos sob radiações UV e Vis-IR, a concentração de terras raras foi o de maior significância. A diminuição da fotoatividade do material sob maior concentração de  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (1,00 % mol) pode ser justificada pela aglomeração destes óxidos ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Com o maior recobrimento das partículas, há um aumento da taxa de recombinação do par elétron-lacuna, e também pode estar ocorrendo uma diminuição da adsorção efetiva da

molécula do poluente à superfície do fotocatalisador, e conseqüentemente a redução da eficiência fotocatalítica (RESZCZYŃSKA et al., 2016).

**Figura 24** - Gráficos de superfície de resposta para degradação de azul de metileno sob radiação Vis-IR após 90 min em função das variáveis (a) temperatura e concentração, (b) tempo e concentração, e (c) temperatura e tempo. Temperatura: °C; concentração: mol %; tempo: horas.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

#### 4.4.2 Efeito da Radiação IR

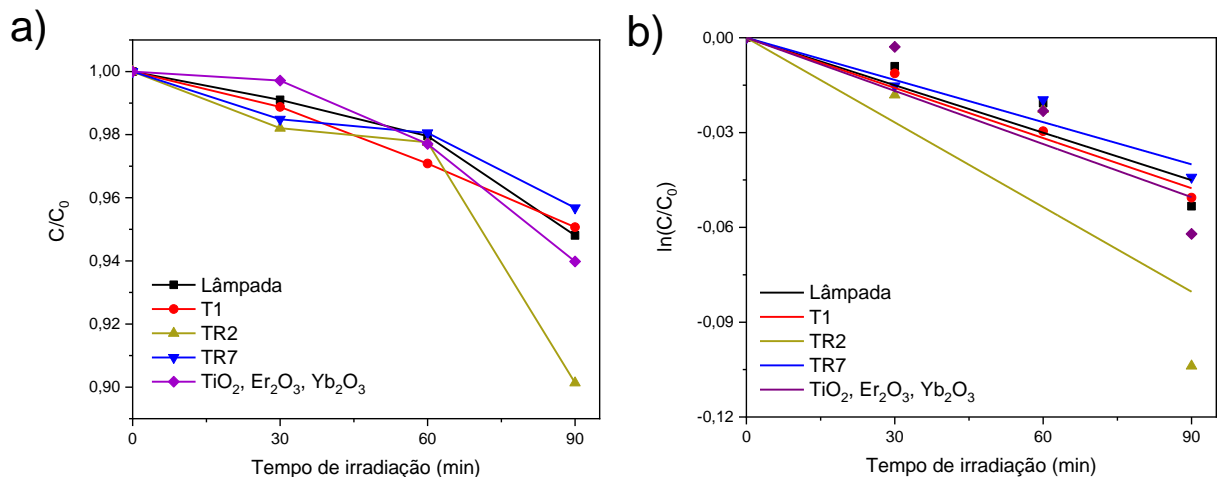
A fim de se eliminar a hipótese de formação de materiais constituídos apenas por uma simples mistura dos óxidos de partida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) após calcinação

da resina precursora da amostra TR2, e comparar a atividade fotocatalítica destes materiais com a do óxido puro (T1) e de menor resposta (TR7), sob radiação IR (150 W, 700 – 1000 nm), foram feitos novos experimentos de degradação do corante de azul de metileno. As curvas de degradação e gráfico correspondente ao modelo cinético pseudo primeira ordem (Eq. 16), de melhor ajuste linear para este ensaio, estão apresentados na Figura 24 (ATKINS; PAULA, 2012).

$$\ln[C]_t = -kt + \ln[C]_0 \quad (16)$$

Com os dados mostrados na Figura 25 se confirmou que o material TR2 apresentou maior eficiência catalítica na fotodegradação do AM após 90 min sob luz infravermelha, quando comparado principalmente à mistura simples dos óxidos precursores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), na mesma razão molar  $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  utilizada para formar os materiais decorados.

**Figura 25** - Curvas (a) e cinética (b) de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  puro (T1),  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  0,10 mol %/500°C/8h (TR2),  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  1,00 mol %/400°C/4h (TR7) e mistura física dos óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) sob radiação IR.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

De acordo com os espectros nas regiões do visível e infravermelho registrados durante as fotodegradações em pH 8,0, Apêndice A, Figura IV, o processo de adsorção das moléculas do corante sobre as partículas dos materiais (solução + óxido

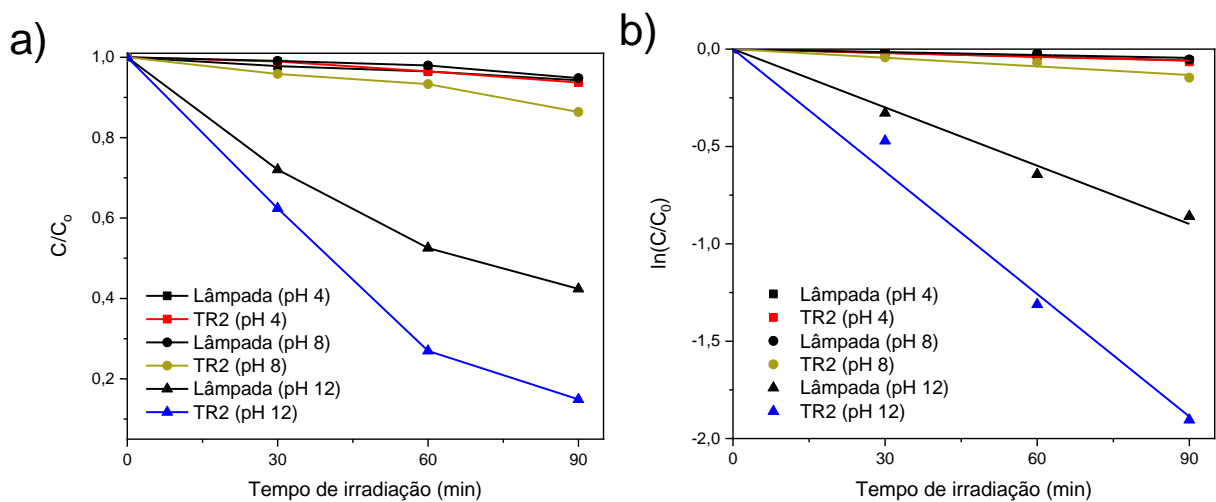
30 min sob agitação no escuro) não influenciaram significativamente. Isso é um indicativo de que a carga superficial dos materiais não se alterou mediante as diferentes condições de síntese avaliadas neste trabalho.

Para verificar a influência do pH do meio reacional na eficiência catalítica do material TR2 (material com maior eficiência catalítica sob luz IR), foram realizadas fotodegradações do corante AM também nos pHs 4,0 e 12,0.

#### 4.4.3 Efeito do pH

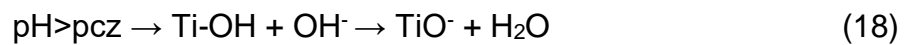
Há uma importante relação entre atividade fotocatalítica e interação da espécie contaminante e fotocatalisador (XU et al., 2010). Sendo assim, tendo em vista a grande influência do pH no mecanismo de adsorção do poluente à superfície do semicondutor durante o processo de fotocatalise (CHU; CHOY; SO, 2007; TOKODE et al., 2014), foi avaliado o efeito dos valores de pH inicial da solução de corante azul de metileno, seguindo os parâmetros anteriores de degradação quanto à concentração e radiação. Na Figura 26 é apresentado as curvas de degradação (a) e cinética (b) das degradações, obedecendo a modelo de pseudo primeira ordem também aplicado no item 4.4.2 (ATKINS; PAULA, 2012):

**Figura 26** - Curvas (a) e cinética (b) de degradação do azul de metileno utilizando o fotocatalisador  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  0,10 mol %/500°C/8h (TR2) em diferentes valores de pH inicial sob radiação IR.



Fonte: Elaborada pela autora.

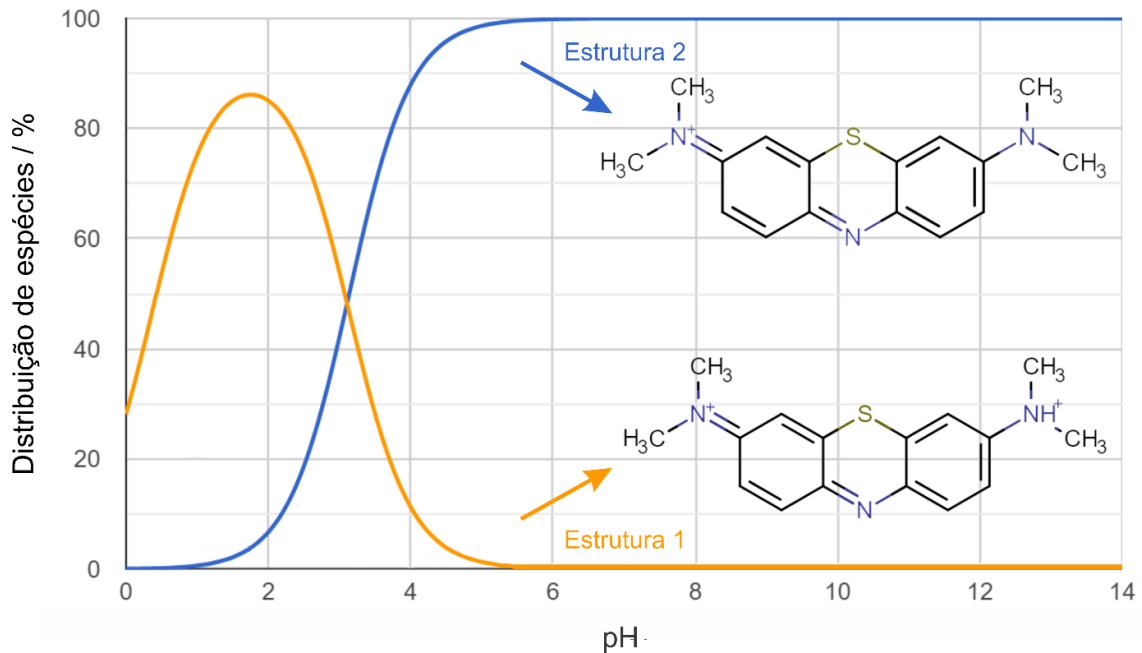
O valor de pH do meio reacional influencia na protonação da superfície do material semiconductor, e conseqüentemente na eficiência do fotocatalisador. Valores de pH acima ou abaixo do ponto de carga zero (pcz) do óxido provocam variações em sua carga superficial. Em pHs inferiores ao ponto de carga zero (pcz), o catalisador está com predominância de cargas positivas em sua superfície, conforme Equação 17, e, para valores de pH superiores ao pcz, a superfície estará desprotonada (Eq. 18), deixando suas partículas com densidade de carga negativa.



Considerando que o pKa do dióxido de titânio (pKa 6,3) (MACEDO et al., 2007) não tenha sofrido variações tão significativas com o processo de decoração com os íons terras raras, em pH 4,0 tanto o TiO<sub>2</sub> como o corante estarão protonados, ou seja, por repulsão eletrostática as moléculas do corante vão estar relativamente mais distantes do catalisador. Como nos Processos Oxidativos Avançados (catálise heterogênea) o mecanismo de degradação envolve diretamente a produção e ação dos radicais livres (Figura 3; reações de 1 a 8) no meio reacional, e como estes possuem tempo de vida extremamente curtos (AGHAEINEJAD-MEYBODI et al., 2014), se as moléculas do poluente estiverem relativamente distantes do material fotocatalisador, a eficiência do processo de degradação certamente será afetado.

Diante destes fatos, de acordo com a Figura 27, em pH 4,0 as concentrações das estruturas 1 e 2 do corante no meio reacional são aproximadamente 11,0 % e 88,0 %, respectivamente. Acima de pH 6,0, o corante se encontra 100 % desprotonado (Estrutura 2). Logo, à medida que o pH do meio se tornar maior que 6,5 (pH > pKa do óxido) a superfície do óxido ficará mais desprotonada, favorecendo assim maior interação eletrostática entre molécula poluente e óxido, aumentando a ação dos radicais livres no processo de fotodegradação, ou seja, o fotocatalisador se tornará mais eficiente.

**Figura 27** - Distribuição de estruturas do azul de metileno em função da variação de pH.



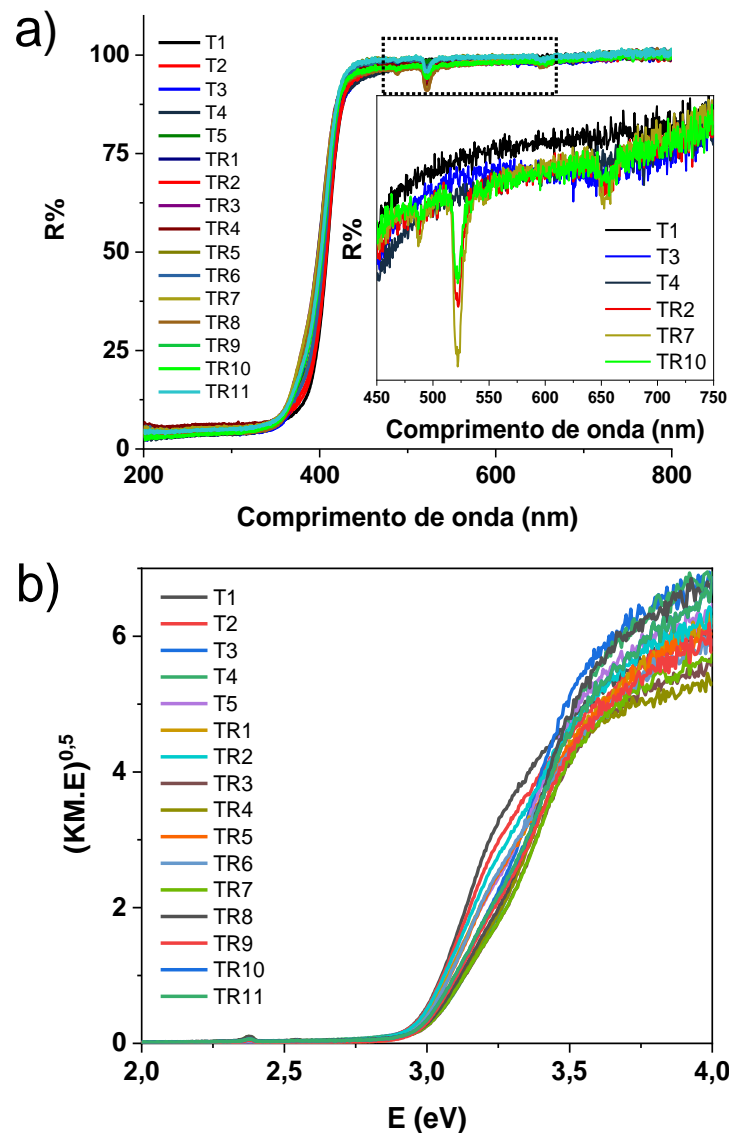
**Fonte:** Adaptada de <https://chemicalize.com>.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Considerando a complementariedade entre a luz absorvida, refletida e transmitida, nos espectros de reflectância difusa, a alta porcentagem de reflectância indica baixa absorção no correspondente comprimento de onda. Na Figura 28a são apresentados os espectros de reflectância para todas as amostras, com inserção para absorção na região visível (450 a 750 nm) dos materiais puros e decorados de maior e menor resposta fotocatalítica e, na Figura 28b os espectros transformados pela função de Kubelka-Munk (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012) para determinação da energia de *band gap*.

Os espectros da Figura 28a apresentaram um perfil semelhante para todas as amostras, sendo baixa taxa de reflectância na região UV com aumento brusco a partir de 350 nm até 500 nm, demonstrando a absorção característica e significativa do óxido de titânio na região do UV.

**Figura 28** - Espectros de refletância difusa UV-Vis em função do comprimento de onda (a) e por função modificada de Kubelka-Munk versus energia (b) para as amostras de  $\text{TiO}_2$  puro (**T1**=500°C/8h; **T2**=500°C/4h; **T3**=400°C/8h; **T4**=400°C/4h; **T5**=450°C/6h) e  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (**TR1**=1,00 mol %/500°C/8h; **TR2**=0,10 mol %/500°C/8h; **TR3**=1,00 mol %/400°C/8h; **TR4**=0,10 mol %/400°C/8h; **TR5**=1,00 mol %/400°C/8h; **TR6**=0,10 mol %/500°C/4h; **TR7**=1,00 mol %/400°C/4h; **TR8**=0,10 mol %/400°C/4h; **TR9**=**TR10**=**TR11**=0,55 mol %/450°C/6h).



**Fonte:** Elaborada pela autora.

Em destaque na região ampliada da Figura 28a, é possível observar bandas de absorção em 487, 522 e 655 nm, regiões verde e vermelha, apenas nos espectros das estruturas do tipo  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , sendo mais intensos para a amostra TR7, que possui maior concentração de terras raras (1,0 mol %). Essas bandas condizem com estudos da literatura (RESZCZYŃSKA et al., 2014; YANG et al., 2010) e são atribuídos

a transições do estado fundamental  $4I_{15/2}$  para os estados  $4F_{7/2}$  (475 nm),  $2H_{11/2}$  (524 nm) e  $4F_{9/2}$  (655 nm) dos íons érbio (RESZCZYŃSKA et al., 2015b, 2016). A banda de absorção dos íons  $Yb^{3+}$  referente à transição  $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$ , apesar de intensa e ampla, não foi visível no espectro registrado, pois este não abrangeu a região do IR (SOKÓLSKA et al., 1997).

#### 4.5.1 Determinação da Energia de *band gap* ( $E_{gap}$ )

De maneira geral, as energias de *band gap* apresentadas na Tabela 10 variam em função dos parâmetros de síntese e podem ser relacionadas à área superficial dos materiais puros e modificados.

**Tabela 10** - Energias de *band gap* obtidas graficamente por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.

| Amostra                   | $E_{gap}$ (eV) |
|---------------------------|----------------|
| T1 (500°C/8h)             | 2,97           |
| T2 (500°C/4h)             | 2,97           |
| T3 (400°C/8h)             | 2,91           |
| T4 (400°C/4h)             | 2,90           |
| T5 (450°C/6h)             | 2,94           |
| TR1 (1,00 mol %/500°C/8h) | 2,95           |
| TR2 (0,10 mol %/500°C/8h) | 2,94           |
| TR3 (1,00 mol %/400°C/8h) | 3,00           |
| TR4 (0,10 mol %/400°C/8h) | 2,98           |
| TR5 (1,00 mol %/400°C/8h) | 2,97           |
| TR6 (0,10 mol %/500°C/4h) | 2,96           |
| TR7 (1,00 mol %/400°C/4h) | 3,07           |
| TR8 (0,10 mol %/400°C/4h) | 2,99           |
| TR9 (0,55 mol %/450°C/6h) | 2,98           |
| T10 (0,55 mol %/450°C/6h) | 2,97           |
| T11 (0,55 mol %/450°C/6h) | 2,96           |

Os valores de energia de *band gap* determinados pela extrapolação da função linear obtida por Kubelka-Munk apresentados na Tabela 10 indicaram baixa variação entre o material particulado e estão próximos aos obtidos na literatura principalmente para fase rutilo, ~3,02 eV (HERRMANN, 1999).

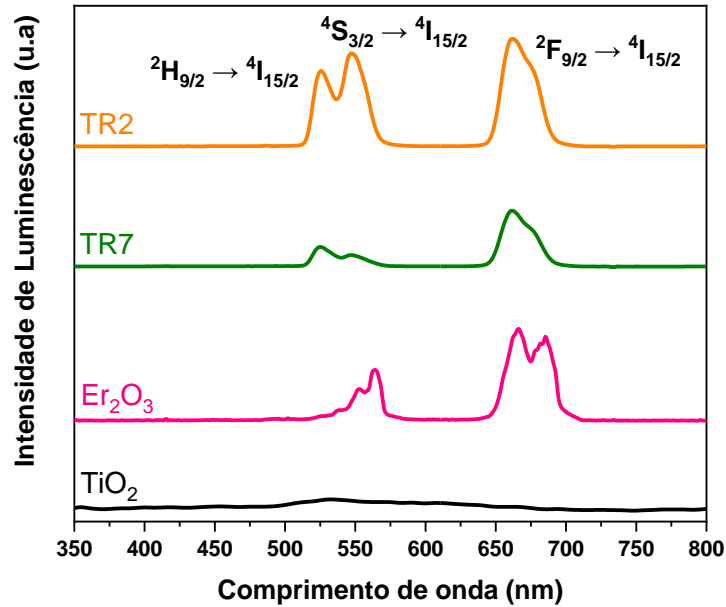
Sabe-se que maiores áreas superficiais podem ser associadas a menores tamanhos de partícula, o que conseqüentemente pode estar associado a um menor valor de  $E_{gap}$  (BIAN et al., 2009; DUBEY, 2018; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012). Mesmo com valores de  $E_{gap}$  muito próximos, esta característica foi observada para os materiais do tipo  $TiO_2$ , entretanto, para os materiais decorados ( $TiO_2-Er^{3+}/Yb^{3+}$ ), o efeito observado foi o inverso, ou seja, materiais com maior área superficial apresentaram maiores valores de  $E_{gap}$ . Isso pode estar relacionado, assim como discutido na análise textural (BET), à formação dos pequenos cristais de óxido de terras raras na superfície do  $TiO_2$ , responsáveis pelo aumento da área superficial, inibição da fase rutilo e aumento nos valores de  $E_{gap}$ .

#### 4.6 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Na Figura 29, são mostradas as emissões obtidas através de mecanismos de conversão ascendente de energia (UC) para as amostras  $TiO_2-Er^{3+}/Yb^{3+}$  de maior (TR2) e menor (TR7) resposta fotocatalítica após 60 minutos de degradação sob radiação Vis-IR, além do material puro  $TiO_2$  e óxidos de terras raras precursores  $Er_2O_3$  e  $Yb_2O_3$ , para avaliar a influência da decoração por partículas contendo  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  no processo de emissão e respectiva ativação do fotocatalisador.

Com a excitação de 980 nm, foram observadas na Figura 29 emissões características dos óxidos  $Er_2O_3$  e  $Yb_2O_3$ , além das amostras decoradas TR6 e TR7, de maior e menor fotoatividade na região Vis-IR. O óxido puro  $TiO_2$ , como esperado, não apresentou bandas de emissão para a região analisada (SALHI; DESCHANVRES, 2016).

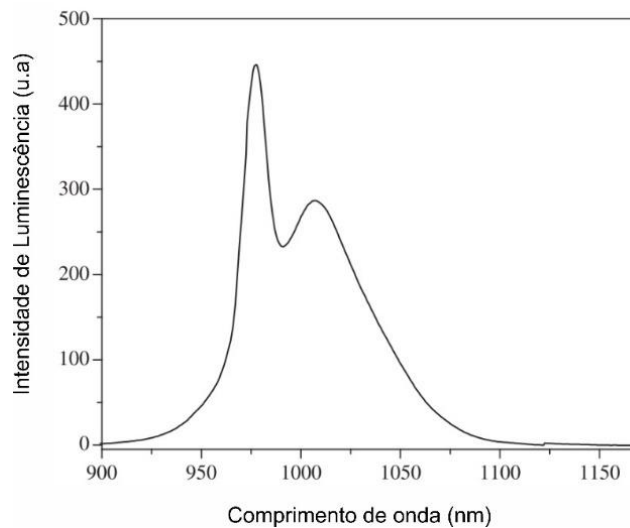
**Figura 29** - Espectros de luminescência para os materiais TiO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TR7 (TiO<sub>2</sub>-Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 1,00 mol %/400°C/4h) e TR2 (TiO<sub>2</sub>-Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 0,10 mol %/500°C/8h). (fonte de excitação: 980 nm).



**Fonte:** Elaborada pela autora.

O íon Yb<sup>3+</sup> possui apenas um nível absorvedor que ocorre entre 920 e 1050 nm (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) (DEL CACHO et al., 2006), conforme espectro típico de emissão desta espécie mostrado na Figura 30.

**Figura 30** - Espectro de luminescência do Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em matriz vítrea.

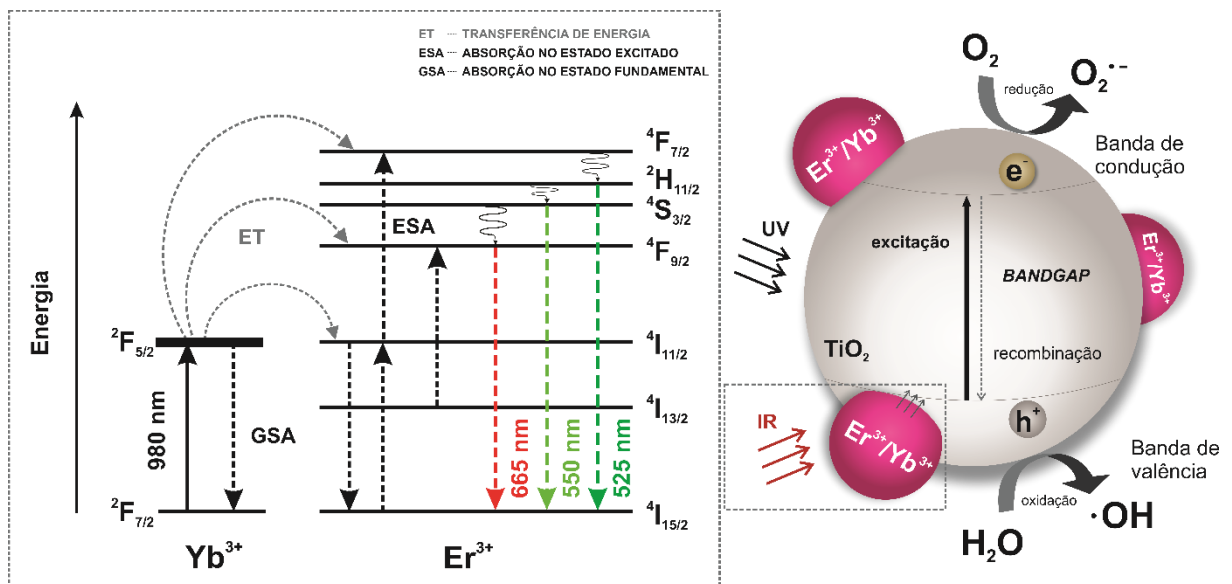


**Fonte:** Adaptada de DEL CACHO et al., 2006.

De acordo com as emissões observadas, na Figura 31 é esquematizado o diagrama de energia para o processo de conversão de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  sob excitação de 980 nm. A UC é regida por múltiplos processos de absorção no estado fundamental (GSA), transferência de energia (ET) e absorção no estado excitado (ESA), que para o íon  $\text{Er}^{3+}$ , ocorre principalmente na presença de íons  $\text{Yb}^{3+}$  que atuam como sensibilizadores dos emissores  $\text{Er}^{3+}$  (AUZEL, 2004). As emissões observadas nos espectros em 525, 550 (verde) e 665 nm (vermelha) são atribuídas às transições  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^2\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$  (GRZYB et al., 2013).

Embora tenha apresentado maior taxa de absorção em linhas específicas do espectro de reflectância, a amostra TR7 apresentou menor intensidade de luminescência, o que condiz com a baixa fotoatividade sob Vis-IR. A conversão mais intensa foi observada para a amostra TR2 com melhor resposta de degradação sob irradiação Vis-IR.

**Figura 31** - Esquema de diagrama de níveis de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  (sensibilizador) e  $\text{Er}^{3+}$  (ativador) e mecanismos de *up-conversion* para estrutura do tipo  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sob excitação de laser de 980 nm.



**Fonte:** Adaptada de (MANZANI et al., 2016; SALHI; DESCHANVRES, 2016).

Com esses resultados é possível relacionar a baixa luminescência, no material de maior concentração do par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , à saturação dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  em relação à

espécie ativadora  $\text{Er}^{3+}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Estudos mostram o mesmo comportamento à medida em que são extrapoladas as concentrações dos íons, causando extinção da UC, conhecida como *quenching* (BHETHANABOTLA; RUSSELL; KUHN, 2017; GRZYB et al., 2013).

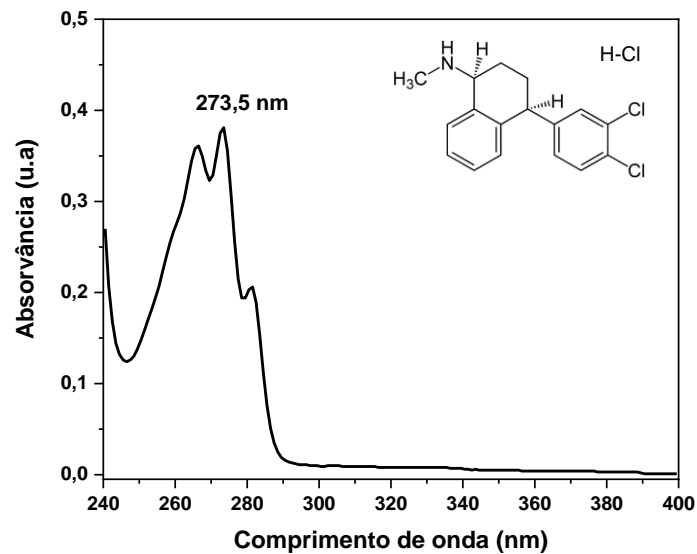
Como a  $E_{\text{gap}}$  do material TR2 é uma das mais baixas entre os óxidos decorados (2,94 eV), formado por maior proporção de fase rutilo (67,6 % wt) devido à temperatura de síntese de 500°C, este torna-se fotoativo na região do visível (~420 nm). Com a decoração da partícula de  $\text{TiO}_2$  com o par de terras raras Er e Yb a 0,10 mol % em relação ao Ti e excitação na região de 980 nm, têm-se o processo de *up-conversion*. A radiação de menor energia (980 nm) é absorvida e convertida em emissão fotoluminescente pelo íon sensibilizador, Yb, adjacente ao íon responsável pela ativação do fotocatalisador, Er, como observado na Figura 31, aumentando a eficiência de degradação do corante azul de metileno sob luz Vis-IR.

#### 4.7 FOTODEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE SERTRALINA

A eficiência fotocatalítica do material TR2 ( $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  0,10 mol %/ 500°C/8h), óxido que apresentou maior eficiência fotocatalítica na degradação do corante AM sob luz infravermelha, também foi avaliada frente à fotodegradação do fármaco cloridrato de Sertralina ( $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}$ ), poluente emergente amplamente utilizado em terapias psiquiátricas no Brasil (FORLENZA et al., 2000; ROCHA; WERLANG, 2013). Na Figura 32 são mostrados o espectro UV-Vis característico do cloridrato de sertralina, identificado a partir de agora por SER, e também, sua estrutura química.

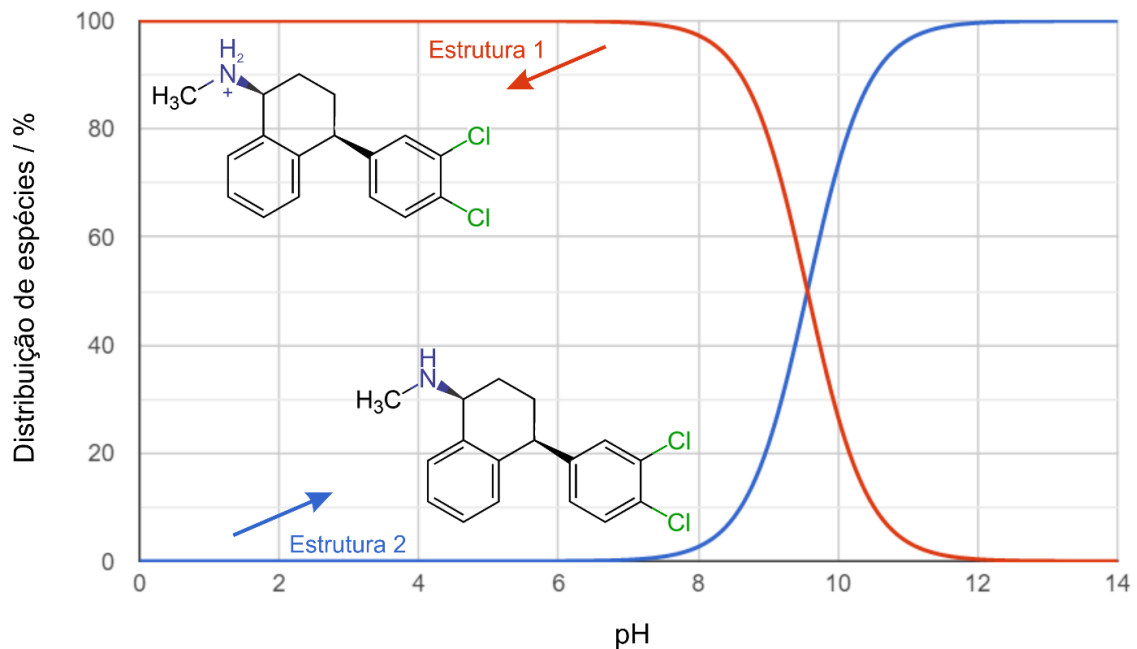
Considerando que a solução alcoólica de cloridrato de sertralina apresenta pH 8,0, a superfície do catalisador TR2 ( $\text{pK}_a \sim 6,3$ ) terá maior densidade de cargas negativas, conforme discutido no item 4.4.3. De acordo com a Figura 32, que relaciona a distribuição de espécies, em pH 8,0, cerca de 98 % das espécies estão na forma protonada (Estrutura 1) e apenas 2 % desprotonada (Estrutura 2). A maior proporção de estrutura protonada favorece uma interação eletrostática mais efetiva entre poluente e óxido, aumentando a ação dos radicais livres no processo de fotodegradação e, conseqüentemente, a eficiência do fotocatalisador.

**Figura 32** - Espectro de UV-Vis da solução alcoólica do fármaco cloridrato de sertralina. Inserção: estrutura química do cloridrato de sertralina.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

**Figura 33** - Distribuição de estruturas do cloridrato de sertralina em função da variação de pH.

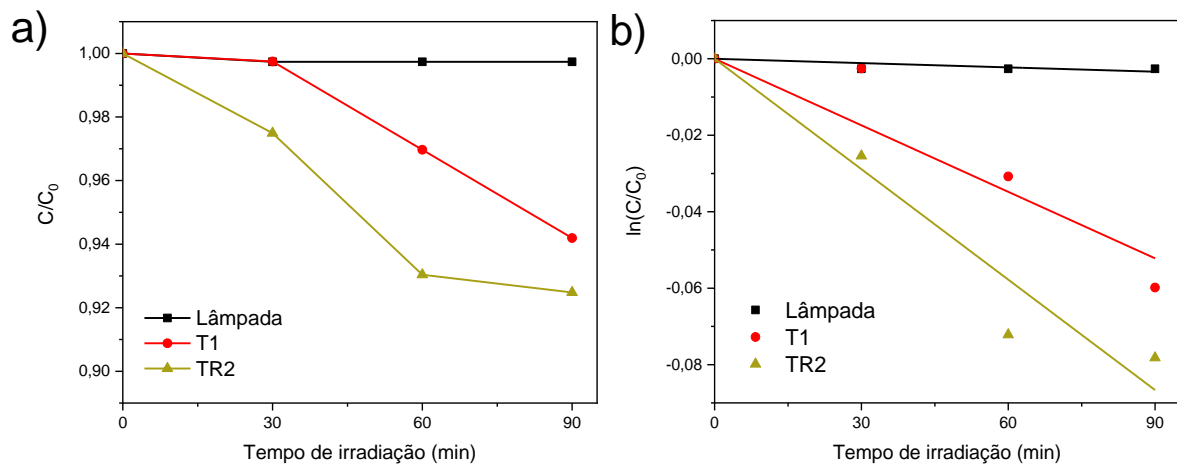


**Fonte:** Adaptada de <https://chemicalize.com>.

Para o ensaio fotocatalítico foi mantida a concentração inicial da solução de SER em  $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 8 (natural), com  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  de fotocatalisador e fonte de radiação proveniente da lâmpada IR. As degradações do fármaco foram

acompanhadas pela redução da intensidade da banda com pico em 273,5 nm dos espectros de UV-Vis durante 90 min sob luz IR. Para efeito de comparação, além da amostra decorada TR2, foram realizadas degradações sem adição de fotocatalisador (fotólise) e com o óxido puro T1 ( $\text{TiO}_2/500^\circ\text{C}/8\text{h}$ ). Estes resultados estão demonstrados na Figura 33.

**Figura 34** - Fotodegradação (a) e cinética de degradação (b) do fármaco cloridrato de sertralina utilizando os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  (T1) e  $\text{TiO}_2\text{-Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  0,10 mol %/500°C/8h (TR2) sob radiação IR.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

Como pode ser observado na Figura 33, o processo de fotólise da SER utilizando a lâmpada com emissão IR é nulo para o tempo total analisado. Com a adição dos óxidos têm-se a redução na concentração do poluente. Assim como observado nos experimentos de degradação do corante AM, o material TR2 apresentou também maior eficiência fotocatalítica na degradação da SER sob luz IR quando comparada a T1, formada pelo óxido puro sob as mesmas condições de síntese, com redução de cerca de 7,5 % da concentração inicial após 90 minutos de irradiação.

Este estudo preliminar mostrou que o material TR2 possui elevado potencial como fotocatalisador na degradação de poluentes emergentes como a SER, utilizando radiação de menor energia e quantidade reduzida de fotocatalisador em comparação a estudos reportados na literatura (PLIEGO et al., 2014; REJEK; GRZECHULSKA-DAMSZEL, 2018).

## 5. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos foi possível constatar que as partículas de TiO<sub>2</sub> foram decoradas com o par de terras raras Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> empregando o método de Pechini.

Por meio da análise estatística empregando um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central foi possível verificar que o material sintetizado a 500°C, com maior tempo de calcinação (8h) e com menor porcentagem do par Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (0,10 mol % em relação ao TiO<sub>2</sub>) apresentou maior eficiência fotocatalítica durante a fotodegradação do corante AM e do fármaco SER. Para estes níveis (maior temperatura e tempo de calcinação, e menor concentração do par Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>) foram obtidos materiais com maior proporção de fase rutilo, com energia de *band gap* em média 2,96 eV, maiores diâmetros de cristalito (permitindo maior mobilidade das cargas fotogeradas (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) e decoração abaixo da concentração de saturação das espécies Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> na superfície do TiO<sub>2</sub>. Modificações estas suficientes para promover maior emissão por *up-conversion* nas regiões verde (525 e 550 nm) e vermelha (665 nm) do espectro eletromagnético provocando a fotoativação pontual e direta do TiO<sub>2</sub> utilizando como fonte principal de excitação uma lâmpada de emissão no infravermelho próximo (1000 nm), ou seja, radiação de baixa energia relativa.

Por fim, foi verificado que o material TR2 (TiO<sub>2</sub>-Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 0,10 mol %/500°C/8h) também é um material fotocatalisador promissor para a degradação de moléculas classificadas como poluentes emergentes como o cloridrato de sertralina, utilizando como fonte de radiação apenas uma lâmpada de IR.

## REFERÊNCIAS

- AGHAEINEJAD-MEYBODI, A.; EBADI, A.; SHAFIEI, S.; KHATAEE, A.; ROSTAMPOUR, M. Degradation of antidepressant drug Fluoxetine in aqueous media by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Process optimization using central composite design. **Environmental Technology**, v. 36, n. 12, p. 1477-1488, 2014.
- ALONSO, S. G.; CATALÁ, M.; MAROTO, R. R.; GIL, J. L. R.; MIGUEL, A. G.; VALCÁRCEL, Y. Pollution by psychoactive pharmaceuticals in the Rivers of Madrid metropolitan area (Spain). **Environment International**, v. 36, n. 2, p. 195–201, 2010.
- AMÉRICO, J. H. P., MESSIAS, T. G., TORRES, N. H., AMÉRICO, G. H. P. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 22, p. 17-34, 2012.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSULA, A. MAROTT, R. Advanced oxidation process (aop) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, 53, 51–59, 1999.
- ANTIĆ, Ž.; KRSMANOVIĆ, R. M.; NIKOLIĆ, M. G.; MARINOVIĆ-CICOVIĆ, M.; MITRIĆ, M.; POLIZZI, S.; DRAMIĆANIN, M. D. Multisite luminescence of rare earth doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2–3, p. 1064–1069, 2012.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto : revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 187–204, 2013.
- ATKINS, P. W. e PAULA J., **Físico-Química**, 9ª ed., vol. 1 e 2, trad. E. C. da Silva, M. J. E. de M. Cardoso e O. E. Barcia, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**. v. 104, p. 139-173, 2004.
- AUZEL, F.; PECILE, D.; MORIN, D. Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 122, n. 1, p. 101, 1975.
- BARAN W., MAKOWSKI, A. WARDAS, W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO<sub>2</sub>. **Dyes and Pigments**, 76, 226, 230, 2008.
- BARRETT, E. P.; JOYNER L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**. v. 73, n. 1948, p. 373–380, 1951.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 2. ed. Campinas - SP - Brasil: Editora da Unicamp, 2001.

BARUAH, S., DUTTA, J. Hydrothermal growth of *ZnO nanostructures*. **Science and Technology of Advanced Materials**. v. 10 n. 1, 013001. 2009.

BATT, A. L.; FURLONG, E. T.; MASH, H. E.; GLASSMEYER, S. T.; KOLPIN, D. W. The Importance of Quality Control in Validating Concentrations of Contaminants of Emerging Concern in Source and Treated Drinking Water Samples. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 1618–1628, 2017.

BAUMANIS, C. BLOH, J. C., DILLERT, R., BAHNEMANN, D. W. Hematite Photocatalysis: Dechlorination of 2,6-Dichloroindophenol and Oxidation of Water. **The Journal of Physical Chemistry C**. 115, 51, 25442-25450, 2011.

BECQUEREL, J. Influence des variations de température sur l'absorption dans les corps solides. **Radium (Paris)**, v. 4, n. 9, p. 328–339, 1907.

BHETHANABOTLA, V. C.; RUSSELL, D. R.; KUHN, J. N. Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 156–164, 2017.

BIAN, L.; SONG, M.; ZHOU, T.; ZHAO, X.; DAI, Q. Band gap calculation and photocatalytic activity of rare earths doped rutile TiO<sub>2</sub>. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 3, p. 461–468, 2009.

BILA, D. M; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo , v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BINGHAM, S.; DAOUD, W. A. Recent advances in making nano-sized TiO<sub>2</sub> visible-light active through rare-earth metal doping. **Journal of Materials Chemistry**. v. 21, p. 2041–2050, 2011.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1–3, p. 229–246, 2009.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry. - IUPAC Technical Report**, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUETTNER, G. R. The Pecking Order of Free Radicals and Antioxidants: Lipid Peroxidation,  $\alpha$ -Tocopherol, and Ascorbate. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, p. 535–543, 1993.

BYRAPPA, K., ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology, **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**. v. 53, n. 2, p. 117-166, 2007.

CAIMEI F; PENG X; YANPING, S. Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub> doped with cerium and its photocatalytic activity. **Journal of rare earths** v. 24, n. 3, p. 309–313, 2006.

CALIJURI, M. DO C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**, Cap. 8, Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**. v. 32, n. 9, p. 2423–2428, out. 2009.

CHAUHAN, I.; MOHANTY, P. In situ decoration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface of cellulose fibers and study of their photocatalytic and antibacterial activities. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 507–519, 2015.

CHENG, L., QIU, S., CHEN, J., SHAO, J., CAO, S.: A practical pathway for the preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced visible-light photoactivity. **Materials Chemistry and Physics**. v. 190, p. 53–61, 2017.

CHO, C.; LEE, J.; LEE, D. C.; HYUK, J. Uniform Decoration of CdS Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Inverse Opals for Visible Light Photoelectrochemical Cell. **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 350–355, 2015.

CHU, W.; CHOY, W. K.; SO, T. Y. The effect of solution pH and peroxide in the TiO<sub>2</sub> - induced photocatalysis of chlorinated aniline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 86–91, 2007.

CLAUSEN, D.N; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova** v. 30, n. 8 p. 1896-1889, 2007.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 053, p. 58–63, 2005.

CORNELL, R. W., SCHUWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. Weinheim: VCH, 573, 1996.

CORONADO, J. M.; FRESNO, F. HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; PORTELA, R. **Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications**. Springer, 2013. v. 71, 348 p.

CUI, L.; HUI, K. N.; HUI, K. S.; LEE, S. K.; ZHOU, W.; WAN, Z. P.; THUC, C. N. H. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Materials Letters**, v. 75, p. 175-178. 2012.

DEL CACHO, V. D; KASSAB, R. L. P. Blue cooperative emission in Yb<sup>3+</sup> - doped GeO<sub>2</sub> - PbO glasses. **Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 21–24, 2006.

DING, Z.; LU, G.Q.; GREENFIELD, P.F. Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 104 n. 19, p. 4815-4820, 2000.

DOMENECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Ciencia t Tecnologia para el Desarrollo**. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. cap. 1, p. 3-25. La Plata, **2001**.

ELHAGE, A. A.; SCAIANO, J. C.; LANTERNA, A. E. **Photoactive Inorganic Nanoparticles - Dressing up for the occasion: the many faces of decorated titanium dioxide in photocatalysis**. Cap. 4. Elsevier Inc., 2019.

ELMOLLA, E.S., CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Desalination**, v. 252, p. 46–52, 2010.

EPA, U.S. Environmental Protection Agency. EPA, U. S. Water Quality Standards Handbook. Chapter 3: **Water Quality Criteria**. 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>. Acesso em: 25 Nov 2018.

FAN, C.; XUE, P.; SUN, Y. Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub> doped with cerium and its photocatalytic activity. **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 3, p. 309–313, **2006**.

FARIA, E. de. Avaliação do uso da fotólise direta (UVC) e fotocatalise heterogênea (UVC/TiO<sub>2</sub>) para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de água e efluente biológico. 110 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011**.

FORLENZA, O. V.; STOPPE JR, A.; HIRATA, E. S.; FERREIRA, S. C. R. Antidepressant efficacy of sertraline and imipramine for the treatment of major depression in elderly outpatients. **São Paulo Medical Journal - Revista Paulista de Medicina**, v. 118, n. 4, p. 99–104, 2000.

GARCIA, A. P. Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica. 60 f. **Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011**.

GARCIA, R. G. F. Preparação e Caracterização de Filmes de Platina Metálica Preparados Utilizando O Método Dos Precursores Poliméricos 122 f. **Dissertação (Programa De Pós-Graduação em Química - Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006**.

GONÇALVES, E. S. Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-a em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro. 197 f. **Tese (Programa de Pós-graduação em Geociências - Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012**.

GRUJIC-BROJCIN, M.; ARMAKOVIC, S.; TOMIC, N.; ABRAMOVIC, B.; GOLUBOVIC, A.; STOJADINOVIC, B.; KREMENOVIC, A.; BABIC, B; DOHCEVIC-MITROVIC, Z. Surface modification of sol – gel synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles induced by La-doping.

**Materials Characterization**, v. 88, p. 30-41, 2013.

GRZYB, T.; GRUSZECZKA, A.; WIGLUSZ, R. J.; LIS, S. The effects of down- and up-conversion on dual-mode green luminescence from Yb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> doped LaPO<sub>4</sub> nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 34, p. 5410–5418, 2013.

GUIMARÃES, J. R. Processos Oxidativos Avançados. **Revista TAE**, v. 01, p. 32–36, 2013.

HE, B. B. **Two-Dimensional X-Ray Diffraction**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 426 p., New Jersey, 2009.

HERMES, N. A; PACHECO, A. S.; LANSARIN, M. A. Degradação fotocatalítica de rosuvastatina sobre catalisadores de ZnO preparados por diferentes métodos: desempenho sob radiação visível. **X Oktoberfórum**, Porto Alegre, p. 1-4, 2011.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HESPANHOL, I. “Poluentes Emergentes, Saúde Pública e Reúso Potável Direto”, cap.20, p.501-537, in: Engenharia Ambiental – Conceitos, Tecnologia e Gestão, Coords. Maria do Carmo Calijuri e Davi Gasparian Fernandes Cunha, p. 789, **Elsevier Campus**, 2012.

HU, M.; YAN, X.; HU, X; FENG, R.; ZHOU, M. Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent and catalyst for methylene blue removal. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 89, n. 3, p. 754–763, 2019.

HUANG, J.; FU, K.; YAO, N.; XU, X.; WEI, M. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with CdSe using an upconversion TiO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> thin film. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 2, p. 659–665, 2015.

IUPAC. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Recommendations*. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

JAGADALE T. C.; SHRIKANT, T. C.; RAVINDRA, S. S. HRUSHIKESH, M. J.; SHANKAR, I. P. BHARAT, B. K.; SATISHCHANDRA, B. O. N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 14595–14602, 2008.

JAGADISH, C., PEARTON, S. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**, 1 ed. Elsevier Science, Gainesville USA. 2006.

JALILOV, A. S.; ZHANG, C.; SAMUEL, E. L. G.; SIKKEMA, W. K. A.; WU, G.; BERKA, V.; KENT, T. A.; TSAI, A.; TOUR, J. M. Mechanistic Study for the Conversion of Superoxide to Oxygen and Hydrogen Peroxide in Carbon Nanoparticles. **Applied Materials and Interfaces**. v. 8, n. 24, p. 15086–15092, 2016.

JANOTTI, A., VAN DE WALLE, C.G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**. v. 72 n. 12, 126501. 2009.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **The Science Total Environment**, v. 256, p.163-173, 2000.

KARI, M. MONTAZERI-POUR, M.; RAJABI, M.; TIZJANG, V.; MOGHADAS, S. Maximum SiO<sub>2</sub> layer thickness by utilizing polyethylene glycol as the surfactant in synthesis of core / shell structured TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 25, n. 12, p. 5560–5569, 2014.

KERMANIORYANI, M.; MUTALIB, M. I. A.; ADI, K.; CHELLAPAN, K.; KRISHNAN, S.; LEVEQUE, J. Enhancement of p e p aromatic interactions between hydrophobic Ionic Liquids and Methylene Blue for an optimum removal efficiency and assessment of toxicity by microbiological method. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1149–1157, 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

LEDUC, J.; GONULLU, Y.; RAAUF, A.; FISCHER, T.; MATHUR, S. Rare-Earth-Containing Materials for Photoelectrochemical Water Splitting Applications. In: JAGADISH, C. (Ed.). **Semiconductors and Semimetals**. Elsevier Inc., 2017.

LI, X.; XIE, J.; JIANG, C.; YU, J.; ZHANG, P. Review on design and evaluation of environmental photocatalysts. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 12, n. 5, p. 1–32, 2018.

LIANG, B.; MIANXIN, S.; TIANLIANG, Z.; XIAOYONG Z.; QINGGING, D. Band gap calculation and photo catalytic activity of rare doped rutile TiO<sub>2</sub>. **Journal of Rare Earths**, v. 27, p. 461, 2009.

LIU, H.Y., GAO, L. J. Preparation and Properties of Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanosheets as a Visible Light Photocatalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 1, 370, 2006.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

LOU, Y.; YUAN, S.; ZHAO, Y.; HU, P.; WANG, Z; ZHANG, M.; SHI, L.; LI, D. A simple route for decorating TiO<sub>2</sub> nanoparticle over ZnO aggregates dye-sensitized solar cell. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 190–196, 2013.

LU, D., FANG, P.; LIU, X.; ZHAI, S.; LI, C.; ZHAO, X.; DING, J.; XIONG, R. A facile one-pot synthesis of TiO<sub>2</sub>-based nanosheets loaded with Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanoparticles with enhanced visible light–driven photocatalytic performance for removal of Cr(VI) or RhB. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 179, p. 558–573, 2015.

MA, Y.; ZHANG, J.; TIAN, B.; CHEN, F.; WANG, L. Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1–3, p. 386–393, 2010.

MACCHIONE, M. A.; DOUGLAS-GALLARDO, O. A.; PÉREZ, L. A.; PASSARELLI, N.; MOIRAGHI, R.; SPITALE, A.; BAHENA, D.; OLIVA, F. Y.; MARISCAL, M. M.; JOSÉ-YACAMÁN, M.; CORONADO, E. A.; MACAGNO, V. A.; PÉREZ, M. A. Journal of Colloid and Interface Science One-step / one-pot decoration of oxide microparticles with silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 428, p. 32–35, 2014.

MACEDO, L. C.; ZAIA, D. A. M.; MOORE, G. J.; SANTANA, H. Degradation of leather dye on TiO<sub>2</sub>: A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 185, n. 1, p. 86–93, 2007.

MALEKI, M., HAGHIGHI, M. Sono-Dispersion of CuS-CdS over TiO<sub>2</sub> in One-Pot Hydrothermal Reactor as Visible-Light Driven Nanostructured Photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 424, p. 283-296, 2016.

MANZANI, D.; MONTESSO, M.; MATHIAS, C. F.; KRISHANAIAH, K. V.; RIBEIRO, S. J. L.; NALIN, M. Visible up-conversion and near-infrared luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SbPO<sub>4</sub>-GeO<sub>2</sub> glasses. *Optical Materials*, v. 57, p. 71–78, 2016.

MASHIMO, T. et al. Structure of Single-Crystal Rutile (TiO<sub>2</sub>) Prepared by High-Temperature Ultracentrifugation. *Crystal Growth and Design*, v. 17, n. 4, p. 1460–1464, 2017.

MEAGHER, E. P.; LAGER, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *The Canadian Mineralogist*, v. 17, p. 77–85, 1979.

MÉLINON, P.; BEGIN-COLIN, S.; DUVAIL, J. L.; GAUFFRE, F.; BOIME, N. H.; LEDOUX, G.; PLAIN, J.; REISS, P.; SILLY, F.; WAROT-FONROSE, B. Engineered inorganic core/shell nanoparticles. *Physics Reports*, v. 543, n. 3, p. 163–197, 2014.

MCCUSKER, L. B.; DREELE, R. B.; VON COX, D. E.; LOUE, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36–50, 1999.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D. Solar Fenton and solar TiO<sub>2</sub> catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Research*, v. 44, n. 18, p. 5450-5462, 2010.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HUBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, v. 139, p. 118–131, 2018.

MOELLMANN J, EHRLICH,S. , TONNER, R., GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO<sub>2</sub> modifications. *Journal of Physics Condensed Matter*. v. 24, n. 42, 424206, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: ma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

Ministério da Saúde. **Portaria N° 2.914**, de 12 Dez de 2011.

NERIS, A. M. Atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> e do sistema core-shell CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> obtidos pelo método Pechini modificado. 85 f. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2014.

NIEMANTSVERDIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis**. 3 ed. Wiley-VCH, 2007.

NIINISTÖ L. Industrial applications of the rare earths, an overview. *Inorganica Chimica Acta*, v. 140, p. 339–343, 1987.

NOBILE, D.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**. v. 30, n. 8, p. 1896–1899, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOSSOL, A.B.S. Preparo, Caracterização E Aplicação de Nanocompósitos TiO<sub>2</sub>/C Na Degradação De Poluentes Emergentes Por Fotocatalise Heterogênea. Curitiba. Universidade Federal do Paraná. 108 f. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Curitiba, 2015.

NOWOTNY, J. **Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide**. 393 p. Taylor & Francis, 2012.

OLIVEIRA, A. L. M. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de SrSn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. **Tese (Doutorado em Química)** - Universidade Federal da Paraíba, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 2013.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**. v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PALOMINOS, R.A., MONDACA, M.A., GIRALDO, A., PENUELA, G., PEREZ-MOYA, M., MANSILLA, H.D. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 100-105. 2009

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, n. 1, p. 1–20, 2013.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2 ed. Springer US, 2009.

PECHINI, M. **Patente dos EUA, n° 3 330 697**, 1967.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; SHEA, K. O.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PEÑA-GUZMÁN, C.; ULLOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BARRERA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America : A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 408–423, 2019.

PENG, Y.; FANG, W.; KRAUSS, M.; BRACK, W.; WANG, Z.; LI, F.; ZHANG, X.. Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, distribution, ecological risk. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 484–493, 2018.

PÉREZ-UZ, B. ARREGUI, L.; CALVO, P.; SALVADÓ, H.; FERNÁNDEZ, N.; RODRÍGUEZ, E.; ZORNOZA, A.; SERRANO, S. Assessment of plausible bioindicators for plant performance in advanced wastewater treatment systems. **Water Research**, v. 44, p. 5059–5069, 2010.

PEVERARI, C. Compostos de Terras Raras, com Alta Absortividade no Ultravioleta, como Agentes de Proteção de Radiações Solares UV-A E UVB. 84 f. **Tese (Doutorado em Ciências)** - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

PLIEGO, G.; XEKOUKOULOTAKIS, N.; VENIERI, D.; ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J.; MANTZAVINOSC, D. Complete degradation of the persistent antidepressant sertraline in aqueous solution by solar photo-Fenton oxidation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, p. 814–818, 2014.

QI, K.; CHENG, B. YU, J.; HO, W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 792–820, 2017.

REJEK, M.; GRZECHULSKA-DAMSZEL, J. Degradation of sertraline in water by suspended and supported TiO<sub>2</sub>. **Polish Journal of Chemical Technology**. v. 10, n. 2, 2018.

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

RESZCZYŃSKA, J.; GRZYB, T.; SOBCZAK, J. W.; LISOWSKI, W.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; ZALESKA, A. Visible light activity of rare-earth metal doped (Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> or Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>) titania photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 163, p. 40–49, 2015.

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

RIMOLDI, L.; MERONI, D.; FALLETTA, E.; FERRETTI, A. M.; GERVASINI, A.; CAPPELLETTI, G.; ARDIZZONE, S. The role played by different TiO<sub>2</sub> features on the photocatalytic degradation of paracetamol. **Applied Surface Science**, v. 424, p. 198–205, 2017.

ROCHA, B. S.; WERLANG, M. C. Psicofármacos na Estratégia Saúde da Família: perfil de utilização, acesso e estratégias para a promoção do uso racional. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 18, n. 11, p. 3291–3300, 2013.

ROSARIO, A.V.; CHRISTINELLI, W.A.; BARRETO, R.N.; PEREIRA, E.C. Investigation of photocatalytic activity of metal-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by Pechini method. **Journal of Sol - Gel Science and Technology**, v. 64, p. 734-742, 2012.

ROSENTHAL, D. Functional surfaces in heterogeneous catalysis: A short review. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**. v. 208, n. 6, p. 1217-1222, 2011.

SALEM, S.; SALEM, A.; REZAEI, M. Facile decoration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene for solar degradation of organic dye. **Solid State Sciences**, v. 61, p. 131–135, 2016.

SALHI, R.; DESCHANVRES, J. Efficient green and red up-conversion emissions in Er / Yb co-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders prepared by hydrothermal-assisted sol – gel process. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 250–259, 2016.

SANDERSON, H., JOHNSON, D.J., REITSMA, T., BRAIN, R.A., WILSON, C.J., SOLOMON, K.R. Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 39, n. 2, p. 158–183, 2004.

SANTANNA, M. A. MENEZES, W. T.; SANTANA, Y. V. B.; FERRER, M. M.; GOUVEIA, A. F.; FACETO, A. D.; TEREZO, A. J.; OLIVEIRA, A. J. A.; LONGO, E.; FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C. ScienceDirect The effect of TiO<sub>2</sub> nanotube morphological engineering and ZnS quantum dots on the water splitting reaction: A theoretical and experimental study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 14, p. 6838–6850, 2018.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 3, p. 231-236, 2003.

SCHULTZ, M. M.; FURLONG, E. T. Trace Analysis of Antidepressant Pharmaceuticals and Their Select Degradates in Environmental Matrices by LC / ESI / MS / MS.

**Analytical Chemistry**, v. 80, n. 5, p. 1756–1762, 2008.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 242-264, 2015.

SEYFORTH, J. A. Scanning Electron Microscopy (SEM): An Introduction to the use of SEM for character-ising the Surface Topology and Composition of Matter with Further Applications. **Experimental Techniques In Condensed Matter Physics**, 2015.

SHARMA, S.; RUPARELIA, J. P.; PATEL, M. L. A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment. **International Conference on Current Trends in Technology, NUICONE**, p. 8–10, 2011.

SHRESTHA, N. K.; YANG, M.; NAH, Y.- C.; PARAMASIVAM, I.; SCHMUKI, P. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes: Visible light activation by Ni oxide nanoparticle decoration. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 2, p. 254–257, 2010.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3 ed. Bookman, 2003.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**. v. 38, n. 3, p. 393-398, 2014.

SINGER, D. A., MENZIE, W.D., **Quantitative mineral resource assessments—An integrated approach**: Oxford, United Kingdom, Oxford University Press, 219 p. 2010.

SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Principles of Instrumental Analysis**. 7 ed. Cengage Learning, 2016.

SOKÓLSKA, I., RYBA-ROMANOWSKI, W. GOŁAB, S., ŁUKASIEWICZ, T. The optical properties of Yb<sup>3+</sup> ions in LiTaO<sub>3</sub>:Nd, Yb crystals. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 498, p. 495–498, 1997.

SOFIANOU, M.- V.; BOUKOS, N.; VAIMAKIS, T.; TRAPALIS, C. Decoration of TiO<sub>2</sub> anatase nanoplates with silver nanoparticles on the {101} crystal facets and their photocatalytic behaviour. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158–159, p. 91–95, 2014.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O.; PEREIRA, M. F.; SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146-162, 2017.

STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Occurrence, Control And Fate Of Contaminants Of Emerging Concern In Environmental Compartments In Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 18, p. 1–20, 2018.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **REMOA/UFSM**, Santa Maria, v. 14, n.3, p.3316-3325, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

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

TOKODE, O.; PRABHU, R.; LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J. The effect of pH on the photonic efficiency of the destruction of methyl orange under controlled periodic illumination with UV-LED sources. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 337–342, 2014.

ULLAH, S.; HAZRA, C.; FERREIRA-NETO, E. P.; SILVA, T. C.; ROFRIGUES-FILHO, U. P.; RIBEIRO, S. J. L. Microwave-assisted synthesis of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> upconversion particles with tailored morphology and phase for the design of UV/NIR-active NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>@TiO<sub>2</sub> core@shell photocatalysts. **CrystEngComm**, v. 19, n. 25 p. 3465-3475, 2017.

VAN UITERT, L. G. LEVINSTEIN, H. J., GRODKIEWICZ, W. H. Infra-red Stimulable rare earth oxy-halide phosphors; their synthesis, properties and applications. **Materials Research Bulletin**. v. 4, p. 381–390, 1969.

VAN VLECK, J. H. The puzzle of Rare - Earth Spectra in Solids, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 67-80, 1937.

WANG, X.; ZHANG, Z.; QIN, J.; SHI, W.; LIU, Y.; GAO, H. Enhanced Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells Based on Er-Yb Co-doped TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 839–845, 2017.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 11, p. 2139–2177, 2014.

WEIRICH, T. E.; WINTERER, M.; SEIFRIED, H.; HAHN, H.; FUESS, H. Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO<sub>2</sub>. **Ultramicroscopy**, v. 81, n. 3–4, p. 263–270, 2000.

WETCHAKUN, N.; INCESSUNGVORN, B.; WETCHAKUN, K.; PHANICHPHANT, S. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by the modified sol – gel method. **Materials Letters**. v. 82, p. 195–198, 2012.

WU, K.; CUI, J.; KONG, X.; WANG, Y. Temperature dependent upconversion luminescence of Yb/Er codoped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 5, 2011.

XU, J; YANG, H. FU; DU, K.; SUI, Y.; CHEN, J; ZENG, Y.; LI, M; ZOU, G. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. **Journal of**

**Magnetism and Magnetic Materials**, v. 309, p. 307–311, 2007.

XU, S.; ZHU, Y.; JIANG, L.; DAN, Y. Visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange by polythiophene/TiO<sub>2</sub> composite particles. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 213, n. 1–4, p. 151–159, 2010.

YAMANE, M, ASAHARA, Y. **Glasses for Photonics**. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

YAN, P.; JIANG, H.; ZANG, S.; LI, J.; WANG, Q; WANG, Q. Sol-solvothermal preparation and characterization of (Yb, N)-codoped anatase-TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst with high visible light activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, n. 2–3, p. 1014–1022, 2013.

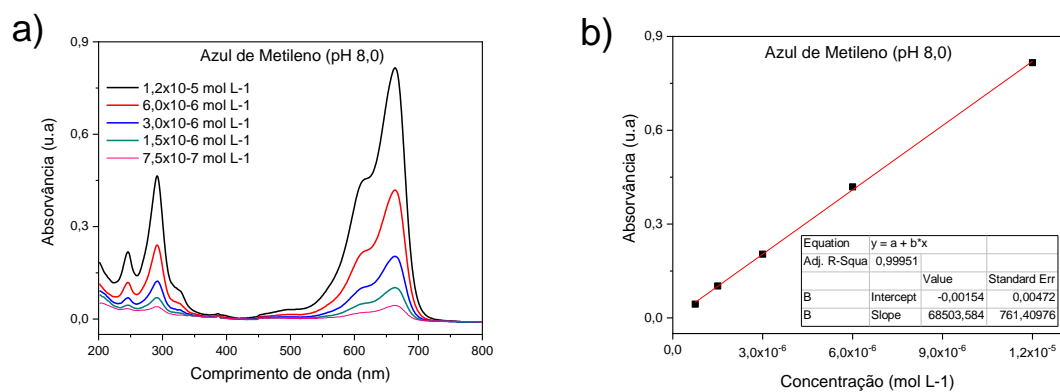
YANG, F.; HAN, G.; FU, D.; CHANG, Y.; WANG, H. Improved photodegradation activity of TiO<sub>2</sub> via decoration with SnS<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, p. 398-404, 2013.

YANG, Y.; ZHANG, C.; XU, Y.; WANG, H.; LI, X.; WANG, C. Electrospun Er:TiO<sub>2</sub> nanofibrous films as efficient photocatalysts under solar simulated light. **Materials Letters**, v. 64, n. 2, p. 147–150, 2010.

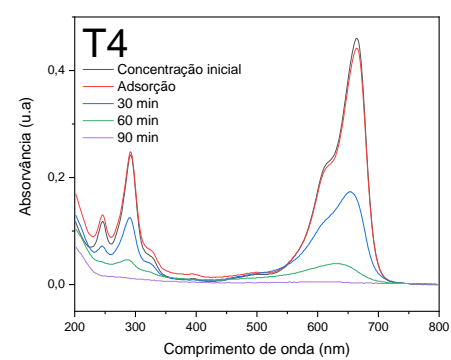
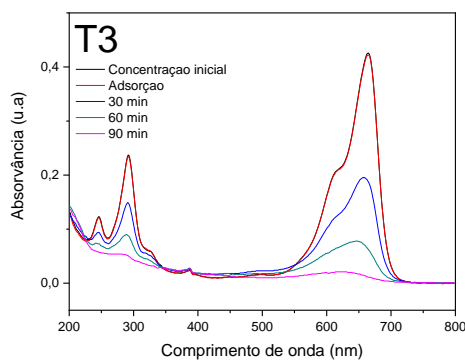
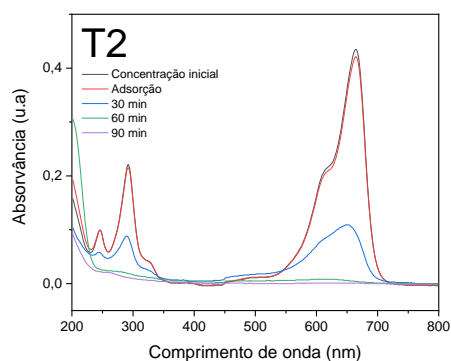
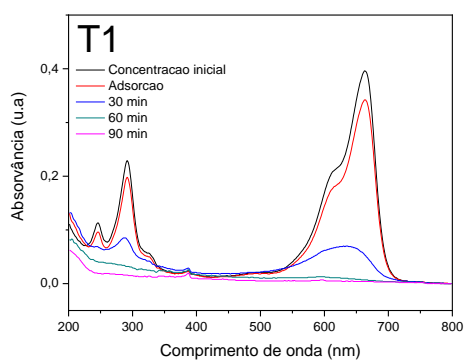
YOO, K.; CHOI, H.; DIONYSIOU, D. D. Ionic liquid assisted preparation of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**. p. 2000–2001, 2004.

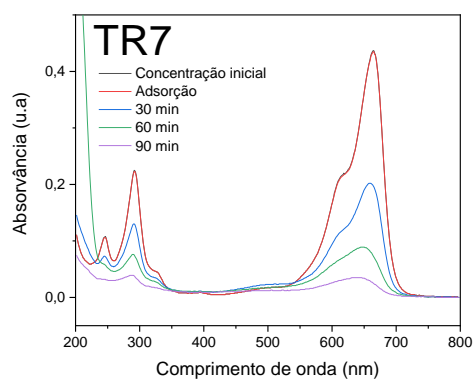
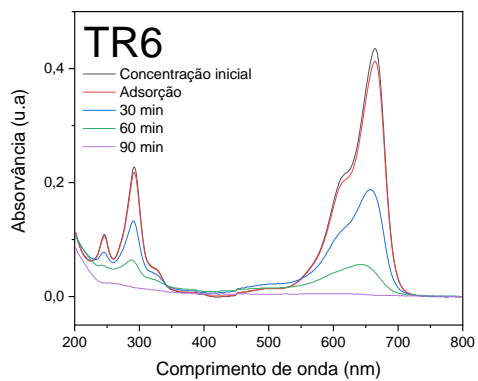
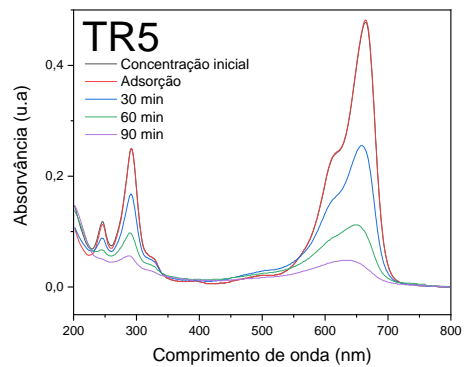
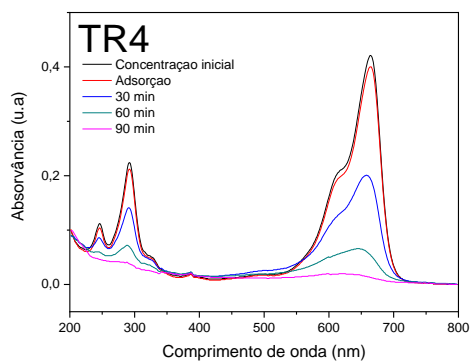
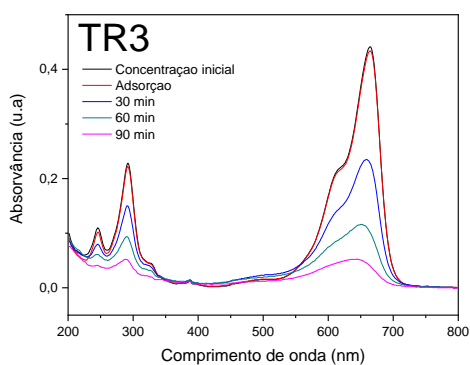
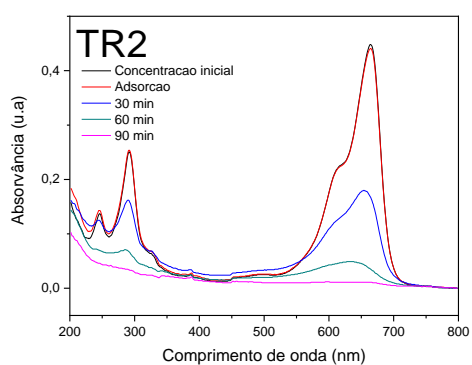
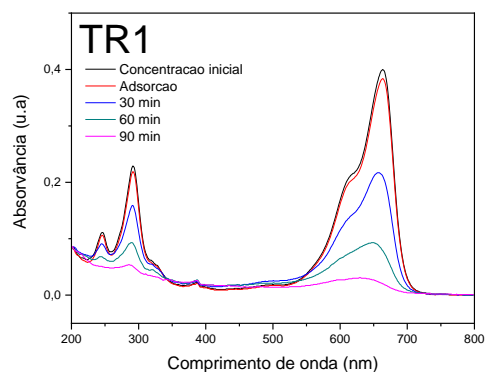
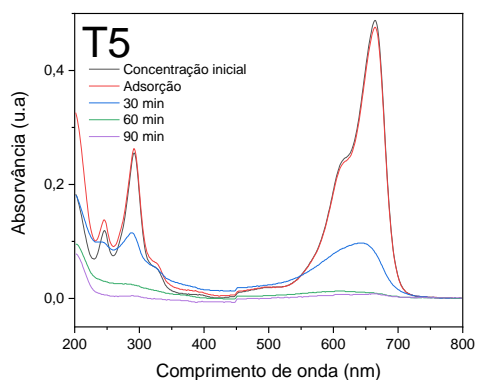
YU, M.; LIN, J.; FANG, J. Silica spheres coated with YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> layers via sol-gel process: A simple method to obtain spherical core-shell phosphors. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 7, p. 1783–1791, 2005.

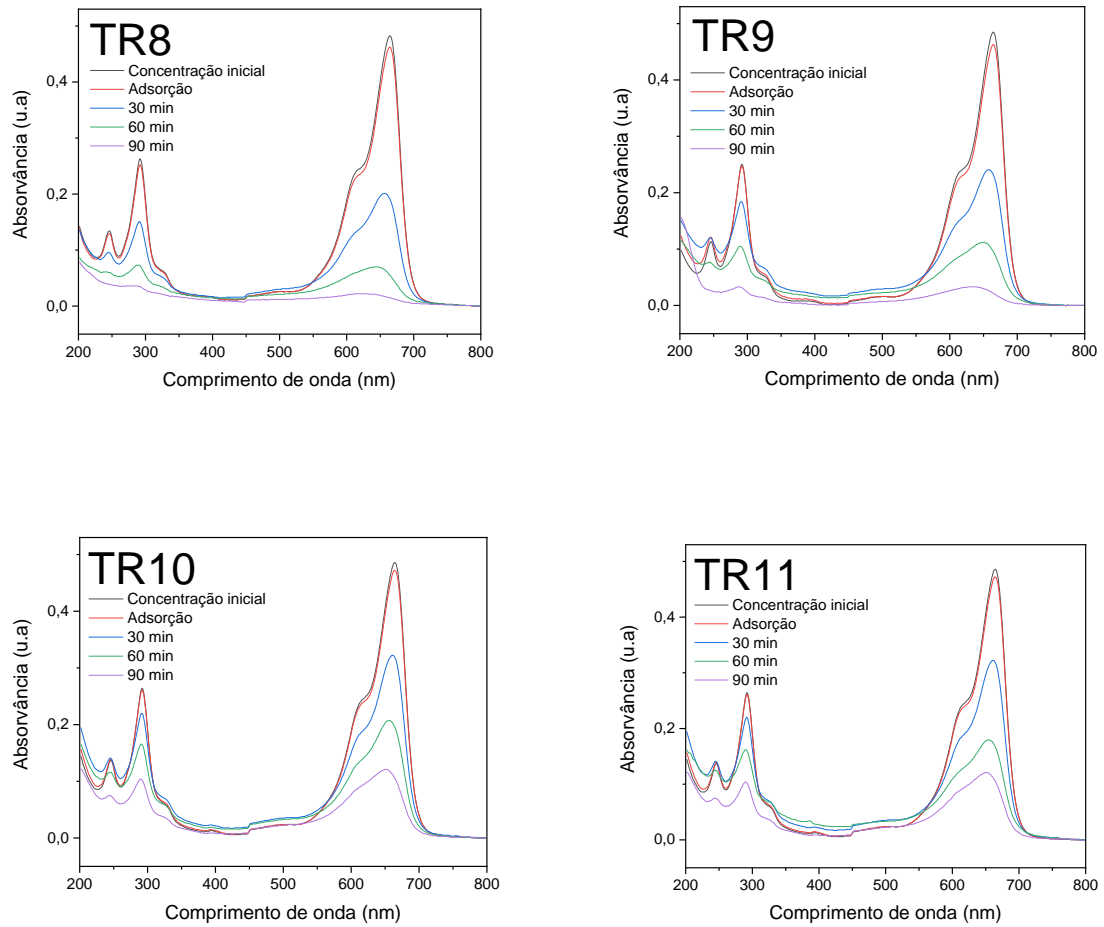
## APÊNDICE A



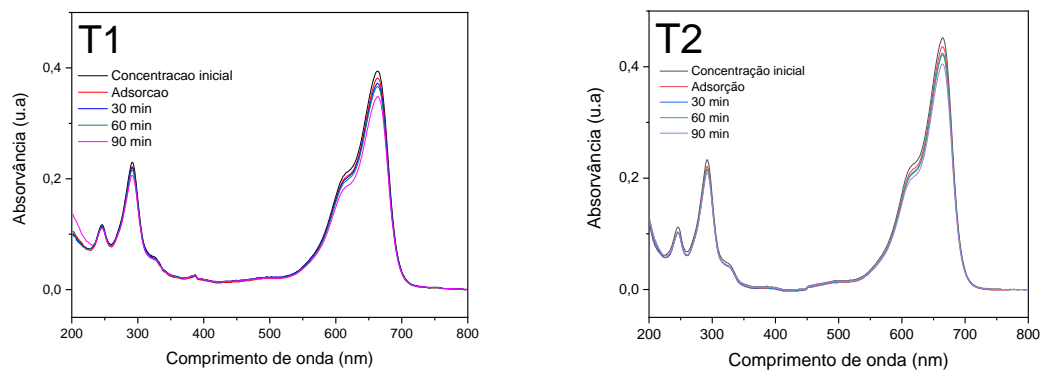
**Figura I** - Espectros UV-Vis (a) e curva analítica (b) do corante azul de metileno (pH 8,0) em 663,5 nm.

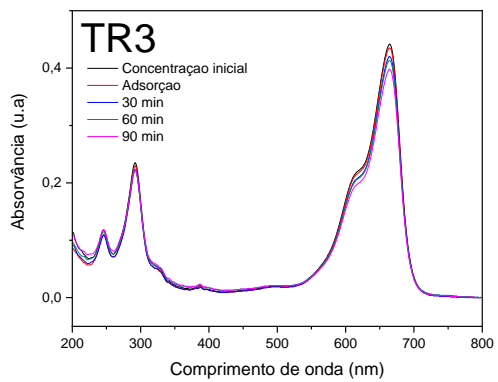
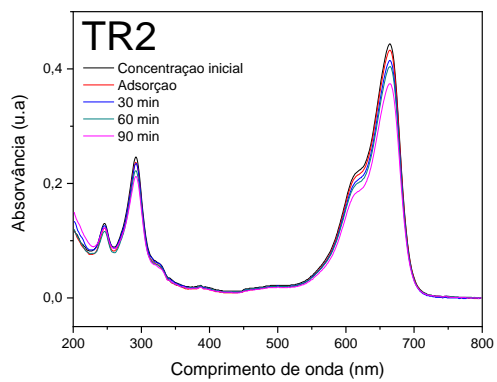
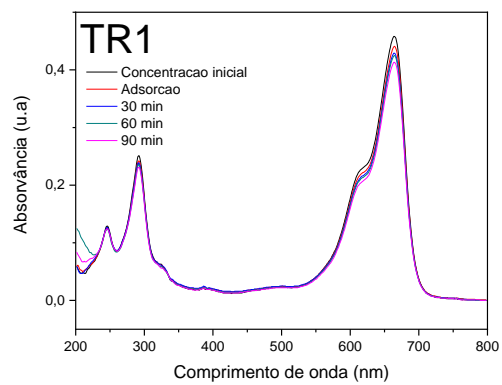
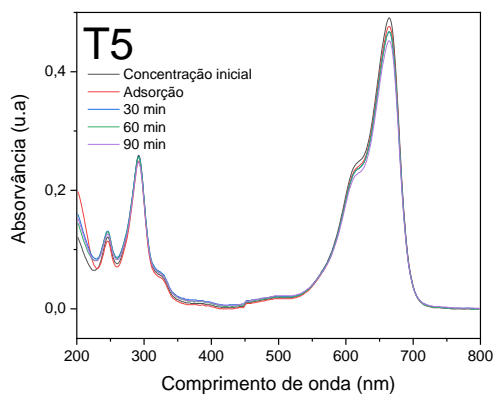
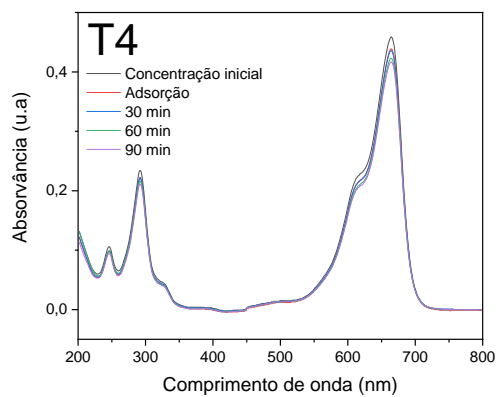
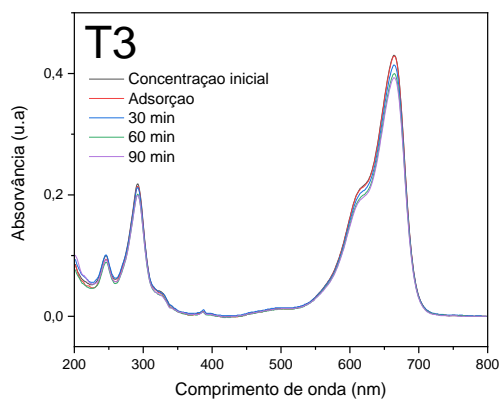


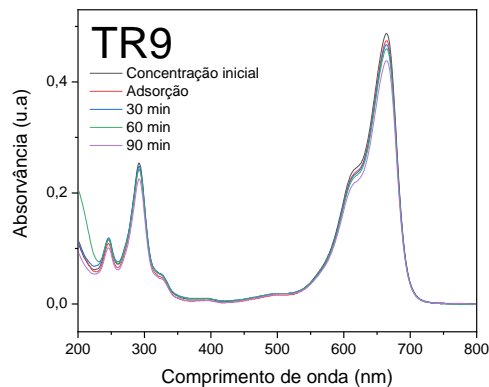
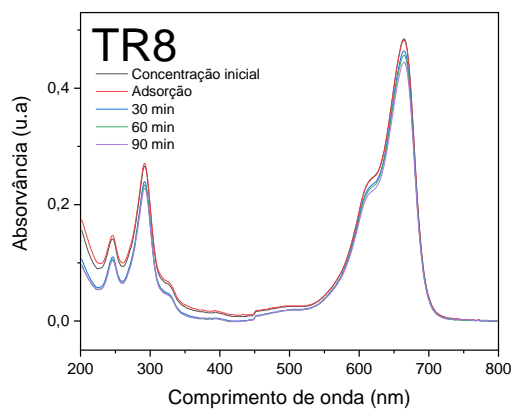
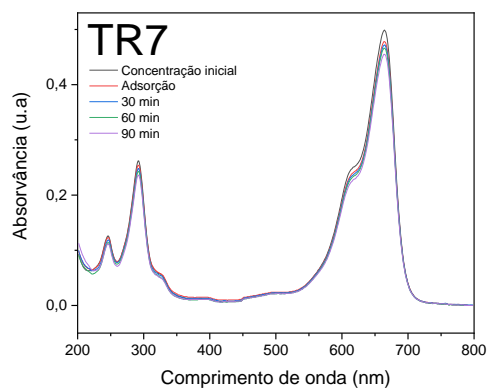
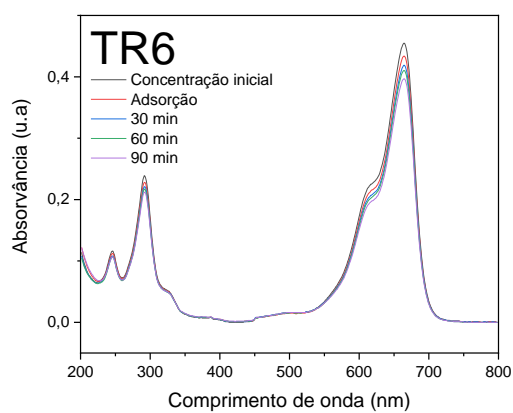
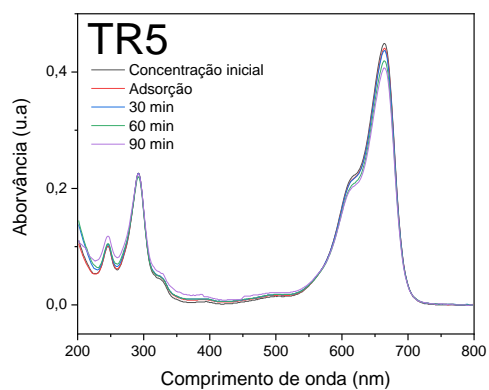
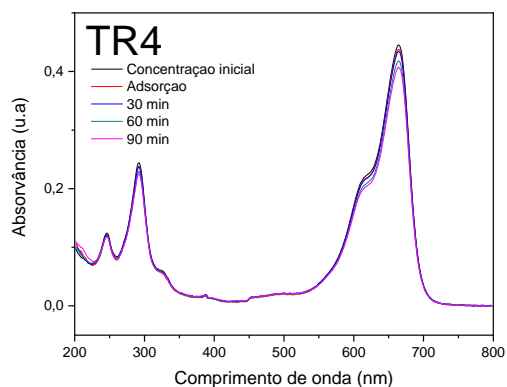


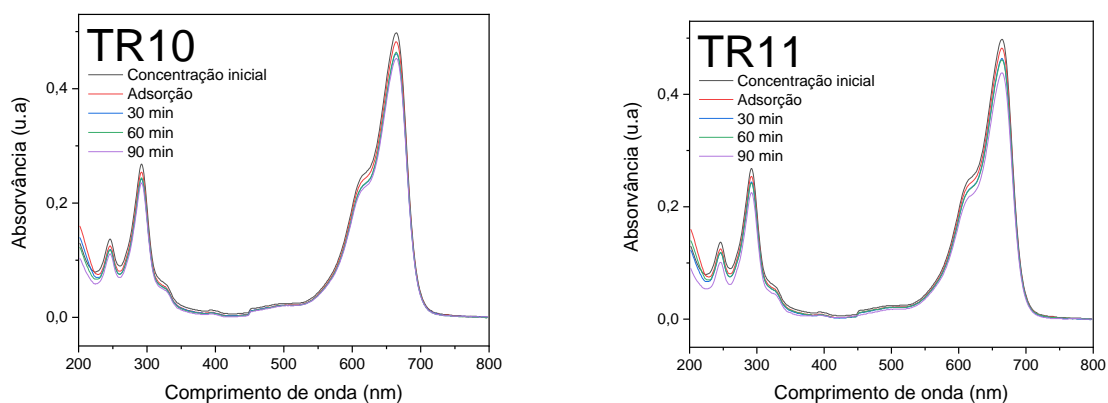


**Figura II** - Espectros UV-Vis da degradação do corante azul de metileno ( $6,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 8) sob radiação UV.

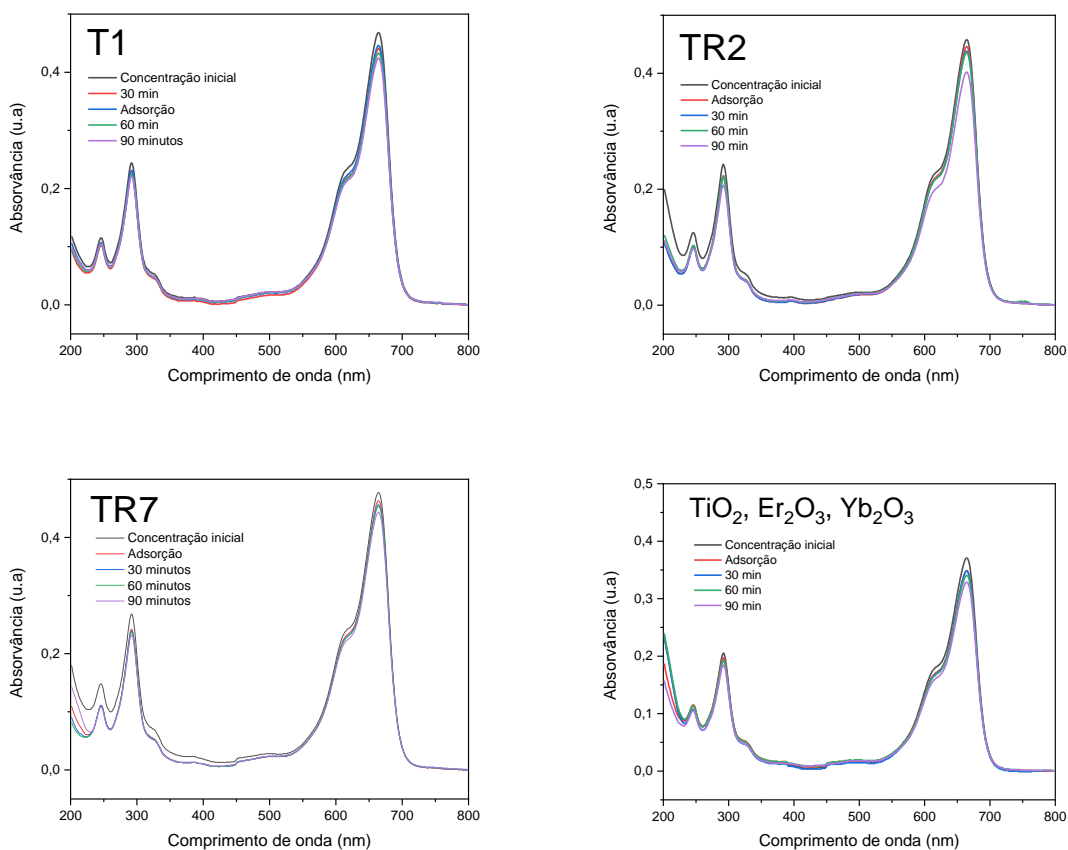




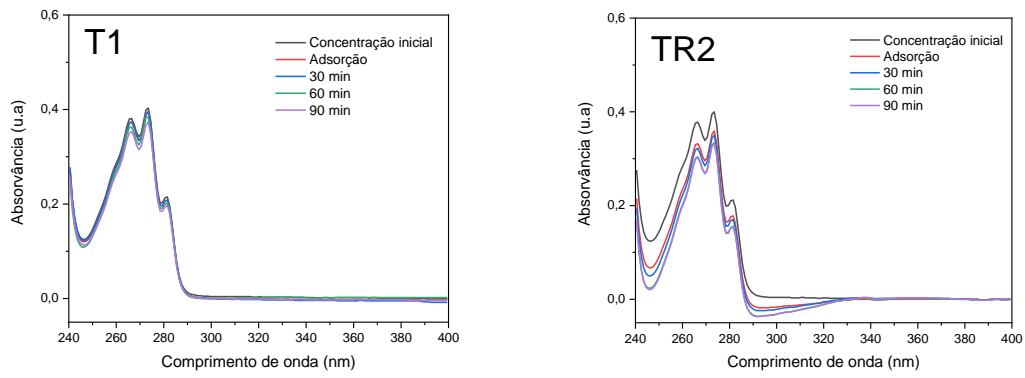




**Figura III** - Espectros UV-Vis da degradação do corante azul de metileno ( $6,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 8) sob radiação Vis-IR.



**Figura IV** - Espectros UV-Vis da degradação do corante azul de metileno ( $6,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 8) sob radiação IR.



**Figura V** - Espectros UV-Vis da degradação do fármaco cloridrato de sertralina ( $4,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 8) sob radiação IR.