

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

ALINE RIBEIRO

**FOTOCATÁLISE DE TiO₂ COMERCIAL CODOPADO COM NITROGÊNIO,
CÉRIO E EURÓPIO SOB LUZ UV E VISÍVEL: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO EM PLACAS CERÂMICAS POR SEGUNDA QUEIMA**

CRICIÚMA

2024

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

ALINE RIBEIRO

**FOTOCATÁLISE DE TiO₂ COMERCIAL CODOPADO COM NITROGÊNIO,
CÉRIO E EURÓPIO SOB LUZ UV E VISÍVEL: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO EM PLACAS CERÂMICAS POR SEGUNDA QUEIMA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dr. Sabrina Arcaro

Coorientador: Dr. Janio Venturini

CRICIÚMA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

R484 Ribeiro, Aline.
Fotocatálise de TiO₂ comercial codopado com nitrogênio, cério e európio sob luz UV e visível : síntese, caracterização e aplicação em placas cerâmicas por segunda queima / Aline Ribeiro. - 2024.
298 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Sabrina Arcaro.

Coorientação: Janio Venturini.

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Revestimento cerâmico. 4. Semicondutores - Dopagem. 5. Nitrogênio. 6. Cério. 7. Európio. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.189322

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Aline Ribeiro

Fotocatálise de TiO₂ comercial dopado com nitrogênio, cério e európio obtido por método hidrotérmico.

Esta Tese foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Criciúma, SC, 12 de dezembro de 2024.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



ADRIANO MICHAEL BERNARDIN

Data: 13/12/2024 18:54:26-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Documento assinado digitalmente



OSCAR RUBEM KLEGUES MONTEDO

Data: 15/12/2024 12:56:46-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS



Documento assinado digitalmente

Joao Batista Rodrigues Neto

Data: 15/12/2024 10:17:50-0300

CPF: ***.810.989-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida.

Expresso minha profunda gratidão à Professora Sabrina Arcaro, minha orientadora, pela sua compreensão e disponibilidade incessante em esclarecer dúvidas ao longo deste trabalho. Que sua dedicação ao ensino e pesquisa continue inspirando a muitos.

Estendo meus agradecimentos ao meu coorientador, Jânio Venturini, por aceitar participar deste projeto e pelas valiosas conversas esclarecedoras. Obrigada por constantemente me desafiar a superar meus limites.

Um agradecimento especial à PROSUC/CAPES pelo apoio financeiro imprescindível para a realização desta pesquisa.

Aos professores e colaboradores do PPGCEM, especialmente a Adriano Michael Bernardin, Oscar Rubem Klegues Montedo e à secretária Vivian Souza, pelo auxílio constante.

Agradeço à Angela Waterkemper, gerente da garantia da qualidade da Mohawk Brasil, por entender minhas ausências durante o horário de trabalho e por todo o incentivo durante minha jornada acadêmica.

Aos colegas do laboratório de caracterização de produto acabado, sempre prontos a auxiliar. Em especial, agradeço a Hilária Mendes de Souza e a Evelyn Rossi Freta pelo suporte nos testes finais e por toda a assistência prestada.

Agradeço às instituições UFRGS e ICV-CSIC, representadas por Fabiano Severo Rodembusch, Waleska Campos Guaglianoni, Claudio Radtke e Rodrigo Moreno, pelas análises de reflectância difusa, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e potencial zeta. Ao centro de microscopia da UFMG, pelo profissionalismo e expertise no manejo das microscopias eletrônicas de transmissão. Ao laboratório da UNESC Lab. Valora, pelas análises detalhadas de área superficial e isotermas de adsorção e dessorção. Agradeço ao Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais pela realização da análise de ICP-MS.

Também agradeço aos membros da banca avaliadora pelo tempo dedicado e pela avaliação cuidadosa desta tese.

Muito obrigado a todos que contribuíram para esta significativa etapa da minha vida acadêmica.

RESUMO

A poluição ambiental causada pela emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) representa uma séria ameaça à saúde pública e ao meio ambiente. Processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalise heterogênea, têm sido amplamente estudados para a remoção desses poluentes atmosféricos, com o dióxido de titânio (TiO₂) destacando-se como um fotocatalisador eficaz devido à sua alta estabilidade química e baixo custo. No entanto, sua eficiência é limitada pela baixa absorção de luz visível e rápida recombinação das cargas fotogeradas, prejudicando seu desempenho. Este trabalho teve como objetivo desenvolver fotocatalisadores de TiO₂ Codopados com nitrogênio, cério e európio, com o objetivo de ampliar a resposta à luz visível e aprimorar a eficiência fotocatalítica. Os fotocatalisadores foram aplicados em revestimentos cerâmicos submetidos a segunda queima, criando superfícies autolimpantes capazes de degradar compostos orgânicos sob radiação visível. A metodologia incluiu a codopagem por síntese hidrotérmica e a caracterização química, estrutural, morfológica e superficial dos materiais. A eficiência fotocatalítica foi avaliada pela degradação de corantes, com análise do mecanismo reacional e reuso dos fotocatalisadores. Os resultados mostraram que a codopagem de TiO₂ com nitrogênio e európio gerou resposta à luz visível, sem alterar o *band gap* de 3,14 eV. A modificação para nanofios e a formação de heterojunções entre as fases anatase e TiO₂(B) aumentaram a atividade no visível. Placas cerâmicas com esse revestimento apresentaram descoloração de 13,4 % do corante, frente a 3,10 % nas sem recobrimento. A codopagem com nitrogênio e európio demonstrou ser uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho fotocatalítico do TiO₂ sob luz visível, mostrando grande potencial para superfícies funcionais em revestimentos cerâmicos.

Palavras-chave: dióxido de titânio, revestimento cerâmico, recobrimento funcional, codopagem, reação hidrotérmica.

ABSTRACT

Environmental pollution caused by the emission of nitrogen oxides (NO_x) represents a serious threat to public health and the environment. Advanced oxidative processes (AOPs) such as heterogeneous photocatalysis are widely investigated for the degradation of these pollutants, with titanium dioxide (TiO₂) being one of the most widely used photocatalysts due to its chemical stability and low cost. However, its efficiency is limited by the poor absorption of visible light and rapid recombination of the photogenerated charges, which impairs its performance.

The aim of this study was to develop TiO₂ photocatalysts codoped with nitrogen and rare earths in order to increase their response to visible light and improve their photocatalytic efficiency. The photocatalysts were applied to ceramic coatings that were submitted to a second firing, creating self-cleaning surfaces capable of degrading organic compounds under visible radiation. The methodology included codoping by hydrothermal synthesis and characterization of the materials using techniques such as XRD, TEM, Raman spectroscopy and zeta potential analysis. The photocatalytic efficiency was evaluated by the degradation of dyes, with the analysis of the reaction mechanism and reuse of the photocatalysts.

The results showed that codoping TiO₂ with nitrogen and europium generated a response to visible light without altering the band gap of 3.14 eV. The modification to nanowires and the formation of heterojunctions between the anatase and TiO₂(B) phases increased the activity in visible light. Ceramic tiles with this coating showed 13.40 % decomposition of the dye, compared to 3.10 % for those without. Codoping with nitrogen and rare earths proved to be an effective strategy for improving the photocatalytic performance of TiO₂ under visible light, showing great potential for functional surfaces in ceramic coatings.

Keywords: titanium dioxide, ceramic coating, functional coating, codoping, hydrothermal reaction.

Estava na praia com o meu pai, e ele me pediu para ver se a temperatura da água estava boa. Ela estava com cinco anos, e ficou contente de poder ajudar; foi até a beira da água e molhou os seus pés. “Coloquei os pés, está fria”, disse para ele. O pai pegou-a no colo, caminhou com ela até a beira do mar, e sem qualquer aviso, atirou-a dentro da água. Ela levou um susto, mas depois ficou contente com a brincadeira. “Como está a água?” perguntou o pai. “Está gostosa”, respondeu. “Então, daqui pra frente, quando você quiser saber alguma coisa, mergulhe nela” (Paulo Coelho, 1990).

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Localização das bandas de valência e condução em diferentes materiais sólidos.	32
Figura 02 – Energia de <i>band gap</i> de diferentes semicondutores.	33
Figura 03 – Representação esquemática do alinhamento do nível de energia das bandas: <i>band gap</i> direto e indireto.	34
Figura 04 – Representação esquemática e em fluxograma das etapas globais envolvidas na fotocatalise heterogênea.	36
Figura 05 – Esquema de formação da EROs durante a fotocatalise em semicondutor.	38
Figura 06 – Representação esquemática dos tipos de adsorção: (a) adsorção física e (b) adsorção química.	39
Figura 07 – Estruturas cristalinas de alguns polimorfos do TiO ₂	43
Figura 08 – Intensidade de irradiação espectral da luz solar.	45
Figura 09 – Modelo proposto de separação de cargas em mistura das fases de TiO ₂ anatase e rutilo.	46
Figura 10 – Possíveis fases e nanoestruturas de TiO ₂	47
Figura 11 – Etapas da reação hidrotérmica para produção de nanotubos ou nanofios de TiO ₂	53
Figura 12 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de elétrons da dopagem do TiO ₂ com metais de transição devido à junção Schottky.	59
Figura 13 – Representação esquemática das transferências de elétrons para dopagem com metais nobres devido à ressonância plasmônica de superfície.	61
Figura 14 – Funções de distribuição radial eletrônica dos orbitais de elementos terras raras.	62
Figura 15 – Representação esquemática da transferência de cargas da dopagem com nitrogênio em TiO ₂	66
Figura 16 – Representação esquemática da transferência de elétrons de semicondutor sensibilizado por corante orgânico.	67

Figura 17 – Transferências de cargas das heterojunções do tipo I, II e III para acoplamento de semicondutores.....	69
Figura 18 – Representação esquemática de uma gota de água em diferentes superfícies: (a) superfície hidrofílica e (b) superfície hidrofóbica.....	77
Figura 19 – Hidrofilicidade fotoinduzida causada pela formação de vacâncias de oxigênio na superfície do TiO ₂	79
Figura 20 – Modelos de molhabilidade em superfícies rugosas: (a) estado de Wenzel, (b) estado de aprisionamento de ar de Cassie e (c) estado de impregnação de Cassie.	81
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da bactéria <i>E. coli</i> tratada fotocataliticamente com microesferas de CdIn ₂ S ₄ sob irradiação de luz visível. (A) 0 h, (B) 3 h, (C) 6 h e (D) 15 h.	85
Figura 22 – Etapas de execução do procedimento experimental adotado nesta tese.	105
Figura 23 – Reatores hidrotérmicos utilizados nessa tese.	108
Figura 24 – Etapas do procedimento experimental para produção dos fotocatalisadores.	110
Figura 25 – Cabine de luz ultravioleta utilizada nesta tese – visão interna.	117
Figura 26 – Cabine de luz visível utilizada nesta tese – visão interna.....	118
Figura 27 – Sistema de aplicação por pulverização do recobrimento fotocatalítico sobre placas cerâmicas utilizado nesta tese.	122
Figura 28 – Placas cerâmicas preparadas para o ensaio de descoloração de corante.	124
Figura 29 – Micrografia eletrônica de transmissão (parte superior) e micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (parte inferior): a) TiO ₂ -P25, b) TiO ₂ -P25 após reação hidrotérmica a 150 °C por 48 h e subsequente tratamento térmico (HT), c) TiO ₂ -P25 na presença de ureia (U) e d) TiO ₂ -P25 na presença de etilenodiamina (E).	126
Figura 30 – Difratoogramas do TiO ₂ -P25, fotocatalisador apenas com reação hidrotérmica (HT) e fotocatalisadores de TiO ₂ sintetizados com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).	128

Figura 31 – Espectros Raman dos fotocatalisadores: a) com diferentes fontes de nitrogênio (ureia e EDA) e b) deconvolução do modo ativo principal.	131
Figura 32 – Espectro XPS para Ti 2p de TiO ₂ -P25 e fotocatalisadores sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).	132
Figura 33 – Espectros FTIR/ATR do TiO ₂ -P25, fotocatalisador HT e fotocatalisadores de TiO ₂ sintetizados com diferentes fontes de nitrogênio (U e E): ampliação na região de 2250 a 2500 cm ⁻¹	133
Figura 34 – Potencial zeta em função do pH para fotocatalisadores sem uma fonte de nitrogênio (HT), com ureia (U) e com etilenodiamina (E).	135
Figura 35 – Espectros de refletância difusa UV-VIS do TiO ₂ -P25, fotocatalisador sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).	137
Figura 36 – Capacidade de adsorção do TiO ₂ -P25, fotocatalisador sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E): porcentagem e em mg.g ⁻¹ de fotocatalisador.	138
Figura 37 – Cinética de descoloração AM de fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com diferentes fontes de nitrogênio: a) sob luz UVA com uma etapa de adsorção, b) sob luz UVA em uma única etapa, c) sob luz visível com uma etapa de adsorção e d) sob luz visível em uma única etapa.	140
Figura 38 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO ₂ -P25 e U na presença de removedores de EROs sob luz UV.	144
Figura 39 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e U na degradação do azul de metileno sob luz UV com adsorção prévia: a) constante cinética de pseudo-primeira ordem e b) AM removido do meio por adsorção e por fotocatalise por ciclo.	145
Figura 40 – Ilustração esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO ₂ -P25, b) HT e E e c) U.	146
Figura 41 – Micrografia eletrônica de transmissão (superior) e micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (inferior): a) TiO ₂ -P25, b) TiO ₂ -P25 após reação	

hidrotérmica a 150 °C por 48 h e posterior tratamento térmico (HT), c) TiO ₂ -P25 na presença de cério (Ce) e d) TiO ₂ -P25 na presença de európio (Eu).....	151
Figura 42 – Difrátogramas do TiO ₂ -P25 e dos fotocatalisadores produzidos: hidrotermal sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).	152
Figura 43 – Espectros Raman dos fotocatalisadores: a) dopados com diferentes fontes de terras raras (cério e európio) e b) Deconvolução do modo ativo principal.	155
Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção com nitrogênio a 77 K do TiO ₂ -P25, fotocatalisador HT, Ce (1,0) e Eu (1,0).....	158
Figura 45 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e dopado com cério (Ce) e európio (Eu).	159
Figura 46 – Espectros de reflectância difusa no UV/VIS dos TiO ₂ -P25, HT e Eu (1,0): a) reflectância difusa; b) Função de Kubelka-Munk para <i>band gap</i> indireto versus energia do fóton.	161
Figura 47 – Capacidade de adsorção em percentagem e em mg.g ⁻¹ de fotocatalisador: TiO ₂ -P25, fotocatalisador sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).....	162
Figura 48 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com diferentes fontes de terras raras: a) sob luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.....	164
Figura 49 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO ₂ -P25 e Eu (1,0) na presença de <i>scavengers</i> de EROS sob luz UV.....	168
Figura 50 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e Eu (1,0) na degradação do AM sob luz UV com adsorção prévia: Constante cinética de pseudo-primeira ordem.	169
Figura 51 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO ₂ -P25, b) HT e c) Ce (1,0) e Eu (1,0).	170
Figura 52 – Eficiência de descoloração de AM de placas cerâmicas com recobrimento dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e Eu (1,0) sob radiação UV.	175

Figura 53 – Micrografia eletrônica de transmissão (superior) e micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (inferior): a) U/Ce (0,5), b) U/Eu (1,0), c) E/Ce (0,5) e d) E/Eu (1,0).	177
Figura 54 – Difractogramas dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com ureia e cério (U/Ce), etilenodiamina e cério (E/Ce), ureia e európio (U/Eu) e etilenodiamina e európio (E/Eu).	178
Figura 55 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras.	181
Figura 56 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras: deconvolução do modo ativo principal.	182
Figura 57 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras.	185
Figura 58 – Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras em porcentagem e em mg.g ⁻¹ de fotocatalisador.	187
Figura 59 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras: a) sob luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.	189
Figura 60 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO ₂ -P25, b) HT e c) E/Ce (0,5), U/Eu (1,0), E/Eu (1,0) e d) U/Ce (0,5).	192
Figura 61 – Micrografia eletrônica de transmissão em duas escalas (200 nm superior e 50 nm inferior): a) TiO ₂ -P25, b) E/Ce (0,25), c) E/Ce (0,5) e d) E/Ce (5,0).	197
Figura 62 – Difractogramas dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com EDA e cério (E/Ce) em diferentes teores: 0,25, 0,50, 1,0 e 5,0 %.	198
Figura 63 – Difractogramas dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com EDA e cério (E/Ce) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 5,0 % com ênfase na região entre 2θ de 23° e 27° (plano 101 da anatase).	199

Figura 64 – Padrões de SAED para identificação das fases anatase, rutilo e TiO ₂ (B): TiO ₂ -P25 (esq.) e E/Ce (0,25) (dir.).....	200
Figura 65 – Espectros Raman dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e cério (E/Ce) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 5,0 %.....	203
Figura 66 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais. Ênfase na região entre 100 e 190 cm ⁻¹ com foco no modo ativo principal.	205
Figura 67 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e codopados com EDA e cério em diferentes percentuais.....	208
Figura 68 – Espectros de reflectância difusa no UV/VIS dos TiO ₂ -P25, HT, E/Ce (0,25), E/Ce (0,5), E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0): a) reflectância difusa; b) Função de Kubelka-Munk para <i>band gap</i> indireto versus energia do fóton.	210
Figura 69 – Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais: em porcentagem e em mg.g ⁻¹ de fotocatalisador.	211
Figura 70 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com EDA e cério em diferentes percentuais: a) sob luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.	213
Figura 71 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO ₂ -P25 e E/Ce (0,25) na presença de <i>scavengers</i> de EROS sob luz VIS.	217
Figura 72 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e E/Ce (0,25) na degradação do AM sob luz VIS com adsorção prévia: Constante cinética de pseudo-primeira ordem.	218
Figura 73 – Comparação do desempenho dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e E/Ce (0,25) na degradação de diferentes corantes sob luz VIS com adsorção prévia: azul de metileno e rodamina B.	219

Figura 74 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO ₂ -P25, b) HT, c) E/Ce (0,25), E/Ce (0,5), E/Ce (1,0) e d) E/Ce (5,0).	221
Figura 75 – Micrografia eletrônica de transmissão em duas escalas (200 nm superior e 50 nm inferior): a) HT, b) E/Eu (0,25), c) E/Eu (0,50), d) E/Eu (1,0), e) E/Eu (1,5) e f) E/Eu (2,0).	225
Figura 76 – Difratogramas dos fotocatalisadores hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 1,5 % e 2,0 %.	227
Figura 77 – Difratogramas dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: ênfase na região entre 2θ de 23° e 27° (plano 101 da anatase).	228
Figura 78 – Espectros Raman dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %.	231
Figura 79 – Espectros Raman dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: ênfase no modo ativo principal da anatase entre 100 e 190 cm ⁻¹	232
Figura 80 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio em diferentes percentuais: deconvolução do modo ativo principal.	233
Figura 81 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e codopados com EDA e európio em diferentes percentuais.	237
Figura 82 – Espectros de reflectância difusa no UV/VIS dos TiO ₂ -P25, HT, E/Eu (1,0) e E/Eu (2,0): a) reflectância difusa; b) Função de Kubelka-Munk para <i>band gap</i> indireto versus energia do fóton.	238
Figura 83 – Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio em diferentes percentuais: em porcentagem e em mg.g ⁻¹ de fotocatalisador.	239
Figura 84 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com EDA e európio em diferentes percentuais: a) sob	

luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.	241
Figura 85 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO ₂ -P25 e E/Eu (2,0) na presença de <i>scavengers</i> de EROS sob luz UV...	245
Figura 86 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e E/Eu (2,0) na degradação do AM sob luz UV com adsorção prévia: a) constante cinética de pseudo-primeira ordem e b) AM consumido por adsorção e fotocatalise em cada ciclo.	246
Figura 87 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO ₂ -P25 e E/Eu (1,0) na presença de <i>scavengers</i> de EROS sob luz VIS..	247
Figura 88 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e E/Eu (1,0) na degradação do AM sob luz VIS com adsorção prévia: a) constante cinética de pseudo-primeira ordem e b) AM consumido por adsorção e fotocatalise em cada ciclo.	248
Figura 89 – Comparação do desempenho dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e E/Eu (1,0) na degradação de diferentes corantes sob luz VIS com adsorção prévia: azul de metileno e rodamina B.	249
Figura 90 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO ₂ -P25, b) HT, c) E/Eu (0,25), E/Eu (0,5), E/Eu (1,0), E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0).	250
Figura 91 – Placas cerâmicas com recobrimentos funcionais: (a) sem recobrimento, (b) com recobrimento de E/Eu (1,0) com camada de 90 g/m ²	254
Figura 92 – Eficiência de descoloração de AM de placas cerâmicas com recobrimento dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25 e E/Eu (1,0) sob radiação VIS.	255
Figura 93 – Difractogramas para diferentes parâmetros de reação hidrotérmica do TiO ₂ -P25: comparação entre com e sem tratamento térmico posterior.	263
Figura 94 – Isotermas de adsorção e dessorção com nitrogênio a 77 K do TiO ₂ -P25 e fotocatalisador após reação hidrotérmica a 150 °C por 48 h com tratamento térmico posterior.	266

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Propriedades de alguns polimorfos do TiO ₂	43
Tabela 02 – Estudos sobre dopagem com cério em TiO ₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.	88
Tabela 03 – Estudos sobre dopagem com európio em TiO ₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.	93
Tabela 04 – Estudos sobre dopagem com nitrogênio em TiO ₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.	96
Tabela 05 – Estudos sobre codopagem com nitrogênio e cério em TiO ₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.	101
Tabela 06 – Estudos sobre codopagem com nitrogênio e európio em TiO ₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.	103
Tabela 07 – Identificação das reações hidrotermais dos testes dos parâmetros de reação.	109
Tabela 08 – Identificação dos elementos dopantes e codopantes e seus respectivos percentuais utilizados.	111
Tabela 09 – Tamanho do cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para a fase anatase (ICSD 9852) do TiO ₂ -P25, fotocatalisador HT e fotocatalisadores de TiO ₂ sintetizados com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).	129
Tabela 10 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores sintetizados com nitrogênio.	134
Tabela 12 – Constante cinética (k) em uma única etapa para UV e VIS do TiO ₂ -P25, fotocatalisador sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).	142
Tabela 14 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase (ICSD 9852) do TiO ₂ -P25 e dos fotocatalisadores produzidos: hidrotermal sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).	153

Tabela 15 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, Ce (1,0) e Eu (1,0).	156
Tabela 16 – Área de superfície específica por BET, tamanho do poro e volume do poro específico por BJH do TiO ₂ -P25 e dos fotocatalisadores produzidos: hidrotermal sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).	156
Tabela 17 – Constantes de velocidade (k) com adsorção de AM no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores com diferentes fontes de terras raras.	166
Tabela 18 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores com diferentes fontes de terras raras.	167
Tabela 19 – Comparação dos resultados de outros estudos que utilizaram cério ou európio como dopante e azul de metileno para avaliação da atividade fotocatalítica.	173
Tabela 21 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras (ICSD 9852).	179
Tabela 22 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, U/Ce (0,5), E/Ce (0,5), U/Eu (1,0) e E/Eu (1,0).....	183
Tabela 23 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras.	183
Tabela 24 – Constantes de velocidade (k) com adsorção no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras	190
Tabela 25 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras	191
Tabela 27 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais (ICSD 9852).	201

Tabela 28 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, E/Ce (0,25), E/Ce (0,5) e E/Ce (5,0).....	205
Tabela 29 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério.	207
Tabela 30 – Constantes de velocidade (k) com adsorção no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e cério.....	215
Tabela 31 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e cério.....	216
Tabela 32 – Comparativo de resultados de outros trabalhos que utilizaram azul de metileno para avaliação da atividade fotocatalítica de fotocatalisadores codopados com nitrogênio e cério.	223
Tabela 33 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase (ICSD 9852) do TiO ₂ -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 1,5 % e 2,0 %.	229
Tabela 34 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO ₂ -P25, E/Eu (0,5), E/Eu (1,0), E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0).	234
Tabela 35 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio.	235
Tabela 36 – Constantes de velocidade (k) com adsorção no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e európio.....	244
Tabela 37 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e európio.....	244
Tabela 39 – Composição química teórica do esmalte da placa cerâmica utilizada como substrato.....	256
Tabela 40 – Área superficial, tamanho do poro e volume do poro por BET e BJH dos fotocatalisadores sem dopantes com diferentes temperaturas e tempos de reação hidrotérmica: Comparação com e sem tratamento térmico posterior.	264

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AM – Azul de metileno

BC – Banda de condução

BET – *Brunauer-Emmett-Teller*

BJH – *Barrett-Joyner-Halenda*

BV – Banda de valência

C_0 – Concentração inicial de azul de metileno

C_t – Concentração final de azul de metileno em função do tempo

COD - Crystallography Open Database

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

e^- – Elétron fotogerado

EDA – Etilenodiamina

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

E_{gap} – energia de *band gap*

EROs – Espécies reativas de oxigênio

FTIR/ATR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier por reflectância total atenuada

GOF – *Goodness of fit* do refinamento Rietveld

h^+ – Lacuna ou buraco fotogerado

ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

ICV – *Instituto de Cerámica y Vidrio*

IPR – Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LED – Diodo emissor de luz

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PCZ – Ponto de carga zero

POA – Processos oxidativos avançados

PZ – Potencial zeta

RhB – Rodamina B

SAED – *Selected Area Electron Diffraction* ou difração de elétrons de área selecionada

TAR – Transformação anatase para rutilo

TG – Análise termogravimétrica

TR – Elemento de terra rara

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	28
2 OBJETIVOS.....	29
2.1 OBJETIVO GERAL.....	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1 SEMICONDUTORES E A TEORIAS DAS BANDAS	31
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	34
3.2.1 Fotocatálise heterogênea	35
3.2.1.1 Adsorção.....	38
3.2.2 Principais parâmetros que afetam a eficiência fotocatalítica	41
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	42
3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE	48
3.4.1 Método de síntese hidrotérmica	52
3.5 ESTRATÉGIAS DE APRIMORAMENTO DA PERFORMANCE DE FOTOCATALISADORES.....	56
3.5.1 Dopagem.....	56
3.5.1.1 <i>Dopagem com metais de transição</i>	58
3.5.1.2 <i>Dopagem com metais nobres</i>	59
3.5.1.3 <i>Dopagem com metais de terras raras.....</i>	61
3.5.1.4 <i>Dopagem com elementos não metálicos.....</i>	64
3.5.2 Sensibilização com corantes orgânicos	66
3.5.3 Heterojunções	67
3.5.4 Inserção de defeitos na rede cristalina	70
3.6 RECOBRIMENTOS FUNCIONAIS EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS..	70

3.6.1 Recobrimentos fotocatalíticos comerciais para revestimentos cerâmicos	75
3.6.1.1 <i>Autolimpeza</i>	75
3.6.1.1.1 Molhabilidade	79
3.6.1.2 <i>Purificação do ar</i>	83
3.6.1.3 <i>Ação antimicrobiana</i>	84
4 ESTADO DA ARTE DE DOPANTES INSERIDOS EM TiO₂	86
4.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM CÉRIO	86
4.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM EURÓPIO	92
4.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM NITROGÊNIO	95
4.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO CODOPADO COM NITROGÊNIO E CÉRIO	100
4.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO CODOPADO COM NITROGÊNIO E EURÓPIO ...	102
5 ASPECTO INOVADOR E ORIGINAL DESTA TESE	104
6 MATERIAIS E MÉTODOS	105
6.1 MATERIAIS	106
6.2 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	107
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	111
6.3.1 Análise estrutural: MET, DRX e SAED	111
6.3.2 Análise química: Raman, XPS, EDS, FTIR e ICP-MS	113
6.3.3 Análise física: Medida da área superficial e determinação do potencial zeta	114
6.3.6 Análise das propriedades ópticas: <i>Band gap</i> e Fotoluminescência	115
6.3.7 Desempenho dos fotocatalisadores: atividade fotocatalítica por descoloração do corante	116
6.4 APLICAÇÃO EM PLACAS CERÂMICAS POR SEGUNDA QUEIMA	120

6.4.1 Aspecto visual.....	123
6.4.2 Atividade fotocatalítica por degradação do azul de metileno: descoloração do corante.....	123
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	125
7.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA ASSISTIDA POR NITROGÊNIO DE TIO ₂ COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO DE LUZ VISÍVEL	125
7.1.1 Caracterização estrutural	126
7.1.2 Caracterização química	130
7.1.3 Caracterização física.....	134
7.1.4 Caracterização óptica	137
7.1.5 Desempenho dos fotocatalisadores.....	138
7.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TIO ₂ COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: ADIÇÃO DE TERRAS RARAS.....	150
7.2.1 Caracterização estrutural	150
7.2.2 Caracterização química	153
7.2.3 Caracterização física.....	156
7.2.4 Caracterização óptica	160
7.2.5 Desempenho dos fotocatalisadores.....	161
7.2.6 Aplicação do fotocatalisador	174
7.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TIO ₂ COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: CODOPAGEM COM NITROGÊNIO E TERRAS RARAS	176
7.3.1 Caracterização estrutural	176
7.3.2 Caracterização química	180
7.3.3 Caracterização física.....	183

7.3.4 Desempenho do fotocatalisador.....	186
7.4 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TIO ₂ COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: CODOPAGEM COM ETILENODIAMINA (EDA) E CÉRIO....	196
7.4.1 Caracterização estrutural	196
7.4.2 Caracterização química	203
7.4.3 Caracterização física.....	206
7.4.4 Caracterização óptica	209
7.4.5 Desempenho dos fotocatalisadores.....	211
7.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TIO ₂ COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: CODOPAGEM COM ETILENODIAMINA (EDA) E EURÓPIO	224
7.5.1 Caracterização estrutural	224
7.1.2 Caracterização química	229
7.1.3 Caracterização física.....	235
7.1.4 Caracterização óptica	238
7.1.5 Desempenho dos fotocatalisadores.....	239
7.1.6 Aplicação do fotocatalisador	253
7.6 LIMITAÇÕES DA APLICABILIDADE DE RECOBRIMENTOS FOTOCATALÍTICOS EM PLACAS CERÂMICAS.....	256
8 CONCLUSÕES	258
9 TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO	260
9.1 ARTIGOS PUBLICADOS.....	260
9.2 TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	260
9.3 APRESENTAÇÕES DE TRABALHO.....	261

9.4 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS.....	261
ANEXO A – Determinação dos parâmetros da reação hidrotermal	262
REFERÊNCIAS.....	267

1 INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, a geração de energia pelo uso de combustíveis fósseis e a atividade antropogênica provocaram o aumento da concentração de CO₂ e outros poluentes na atmosfera (Guo et al., 2022). Um grupo desses poluentes são os compostos orgânicos voláteis, responsáveis pelo *smog* fotoquímico e que causam danos severos à saúde humana (Feng et al., 2023; Guo et al., 2022).

Os processos oxidativos avançados são uma alternativa para degradação de poluentes orgânicos de forma eficiente e barata (Benz et al., 2022; Cerrato et al., 2022). Entre esses processos, a fotocatalise heterogênea tem se concentrado em aplicações como tratamento de água e purificação do ar (Hanafi e Sapawe, 2020).

Desde a descoberta de Fujishima do efeito fotocatalítico na decomposição da água em hidrogênio usando eletrodo de TiO₂ (Honda e Fujishima, 1972), inúmeras pesquisas evoluíram para sintetizar este semicondutor (Benz et al., 2022). Entre os fotocatalisadores existentes, um dos mais promissores para aplicação industrial é, de fato, o TiO₂, devido a sua alta estabilidade química e não toxicidade (Feng et al., 2023; Lee, Do e Kim, 2022).

Atualmente, devido às excelentes características e propriedades, o TiO₂ tem sido estudado em diversas áreas: degradação fotocatalítica de poluentes (Mishra et al., 2022), sensores (Nguyen e Nguyen, 2022), suportes de catalisador (Chaturvedi, Dhillon e Kundu, 2022), células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) (Dahlan et al., 2022), tratamento de água (Matoh et al., 2022) e produção de hidrogênio (Chung, Park e Jung, 2022).

No entanto, o TiO₂ possui limitações, restringindo sua aplicação em diversos campos. O *band gap* de 3,2 eV da fase anatase do TiO₂ não permite a absorção de luz no espectro visível, limitando sua utilização apenas para luz ultravioleta do espectro solar (Cerrato et al., 2022; Feng et al., 2023; Lee, Do e Kim, 2022). Além disso, a rápida recombinação das cargas fotogeradas reduz seu desempenho fotocatalítico (Feng et al., 2023).

Com o objetivo de utilizar a luz solar (6 % de UV, 39 % luz visível e 55 % de infravermelho) de forma mais eficiente e reduzir a recombinação das cargas

fotogeradas, várias estratégias foram desenvolvidas. Como exemplo, pode-se citar a sensibilização de corantes (Miao et al., 2022), carregamento com metais nobres (Kompa et al., 2022), adição de metais (Feng et al., 2023), heterojunções (Fariza et al., 2019) e dopagem não-metálica (Jeon et al., 2022). Entre essas estratégias, a dopagem com íons de terras raras é uma estratégia promissora para melhorar a resposta óptica, reduzir a recombinação das cargas fotogeradas e assim aprimorar o desempenho fotocatalítico do TiO_2 (Cerrato et al., 2022). Já a técnica de dopagem não-metálica é amplamente utilizada para reduzir o *band gap* (Paumo et al., 2021). Dessa forma, o desenvolvimento de fotocatalisadores de alta performance é de extrema importância para a tecnologia de fotocatalise heterogênea (Feng et al., 2023).

Por outro lado, vale salientar que o Brasil é o terceiro maior produtor e consumidor de revestimentos cerâmicos no mundo (ANFACER, 2024). Revestimentos fotocatalíticos em revestimentos cerâmicos são estudados há mais de 10 anos, conferindo propriedades não usuais, como autolimpeza e propriedades antimicrobianas (Ducman, Petrovič e Škapin, 2013; Marcos et al., 2008; Rego et al., 2009; Sun et al., 2007). Essas novas propriedades, que vão além das aplicações tradicionais, agregam valor ao revestimento cerâmico (Zhang et al., 2022). Apesar de muitas pesquisas se concentrarem em aumentar a atividade fotocatalítica no ultravioleta (Kasinathan et al., 2016; Lee, Do e Kim, 2022) e no visível (Huang et al., 2021; Tang, Xiaoyu et al., 2022) utilizando a dopagem, poucas utilizaram revestimento cerâmico como substrato (Silva, Da et al., 2016). Revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas e/ou autolimpantes facilitam a manutenção do ambiente, além de contribuir para a mitigação de poluentes atmosféricos.

Este estudo propõe, pela primeira vez, a investigação do desempenho de um fotocatalisador de TiO_2 codopado com nitrogênio e terras raras, com uma abordagem inédita para sua aplicação em revestimento cerâmico, visando à fotocatalise sob luz visível.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da codopagem do dióxido de titânio comercial ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) com nitrogênio, cério e európio, por meio da reação hidrotérmica, visando desenvolver a fotocatalise sob luz visível para aplicação como revestimento em revestimentos cerâmicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar temperatura e tempo máximos de reação hidrotérmica para obter a maior área superficial, formação da fase anatase e alteração morfológica;
- Analisar o efeito da dopagem de TiO_2 com diferentes fontes de nitrogênio nas propriedades fotocatalíticas;
- Analisar o efeito da dopagem de TiO_2 com terras raras nas propriedades fotocatalíticas;
- Analisar a codopagem de TiO_2 com uma fonte de nitrogênio e de elemento de terra rara que apresenta maior atividade fotocatalítica com a exposição a luz ultravioleta e luz visível;
- Verificar a atividade fotocatalítica do revestimento fotocatalítico em placas cerâmicas no ultravioleta e visível.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

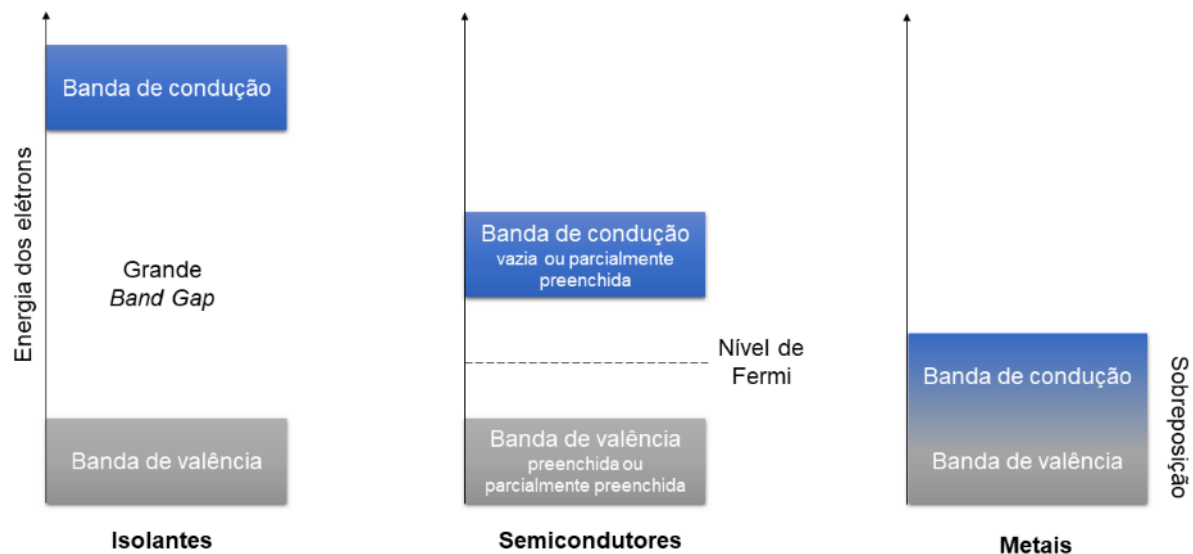
Nos próximos subcapítulos, serão explanados semicondutores, processos oxidativos avançados e o dióxido de titânio (TiO_2), principal material desta pesquisa. Além disso, serão discutidas formas de síntese e dopagem, abordando como cada grupo de dopantes influencia as propriedades dos fotocatalisadores. Por fim, será comentada a aplicação de recobrimentos fotocatalíticos em revestimentos cerâmicos, que é a aplicação do fotocatalisador estudado.

3.1 SEMICONDUTORES E A TEORIAS DAS BANDAS

Em mecânica quântica, na física do estado sólido, a teoria das bandas de energia é a base da física de semicondutores. Quando átomos se aproximam, muitos níveis de energia eletrônica aparecem devido à interação entre os elétrons. Essa interação provoca uma divisão de níveis de energia, formando zonas. Essas zonas ocorrem em função dos diferentes níveis de energia dos elétrons. Os elétrons de valência são mais energéticos do que os elétrons próximos ao núcleo do átomo (Poplavko, 2019). Assim, os elétrons preenchem uma estrutura de banda em ordem crescente de estados de energia (Huang et al., 2020). Dessa forma, ocorre a formação de bandas de valência e bandas de condução.

Essa teoria classifica os materiais em isolantes, semicondutores, metais e semimetais, dependendo da posição das bandas e da distância entre elas (Huang et al., 2020). Nos metais, ocorre a sobreposição entre a banda de valência e a banda de condução, permitindo que os elétrons mudem de energia facilmente (Poplavko, 2019). Na Figura 01, estão representadas as bandas de valência e condução em metais, semicondutores e isolantes.

Figura 01 – Localização das bandas de valência e condução em diferentes materiais sólidos.



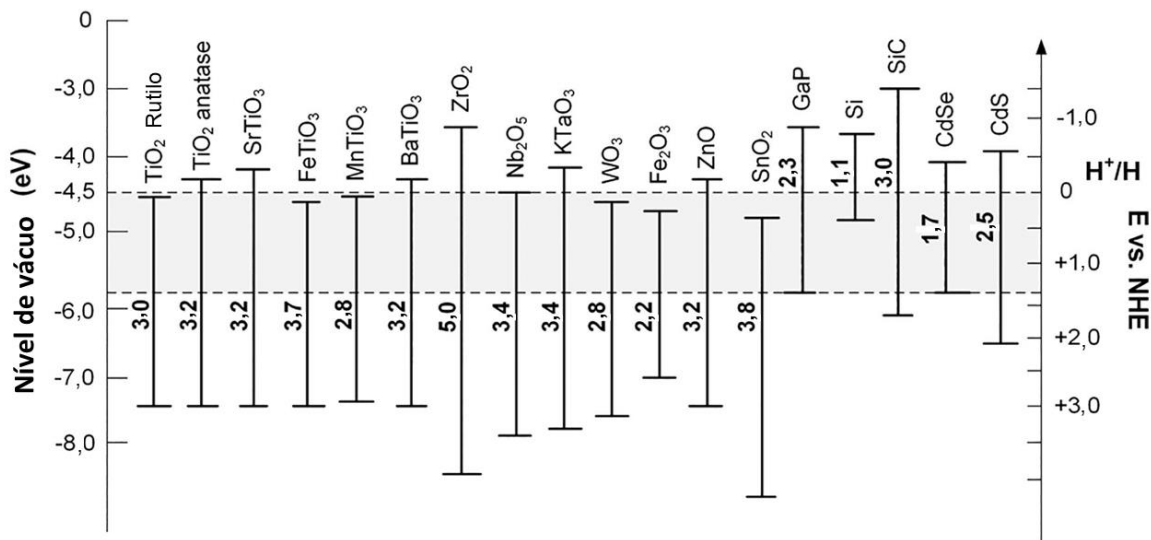
Fonte: Adaptado de (Terna et al., 2021).

O elétron é uma partícula classificada como férmion. Férmions são partículas que possuem spin semi-inteiro e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Nesse caso, férmions são regidos pela estatística de Fermi-Dirac, em oposição aos bósons, que são regidos pela estatística de Bose-Einstein. Os férmions, em seu estado fundamental, ocupam os níveis de energia disponíveis menos energéticos (Poplavko, 2019). Na temperatura do zero absoluto, o nível máximo ocupado é denominado nível de Fermi ou energia de Fermi (Poplavko, 2019; Zhao et al., 2022).

Um material semicondutor é aquele que pode conduzir eletricidade à temperatura ambiente, mas atua como isolante à temperatura do zero absoluto. Em semicondutores, a energia do *band gap* (E_{gap}) é a diferença entre as bandas ocupadas mais altas (banda de valência) e as bandas não ocupadas mais baixas (banda de condução). O *band gap* é uma região de energia proibida em um cristal perfeito (Hanafi e Sapawe, 2020).

Fotocatalisadores são semicondutores cujas bandas de valência e de condução são separadas pelo *band gap* (Hanafi e Sapawe, 2020). Na Figura 02, estão apresentados alguns exemplos de semicondutores e seus respectivos *band gaps*.

Figura 02 – Energia de *band gap* de diferentes semicondutores.

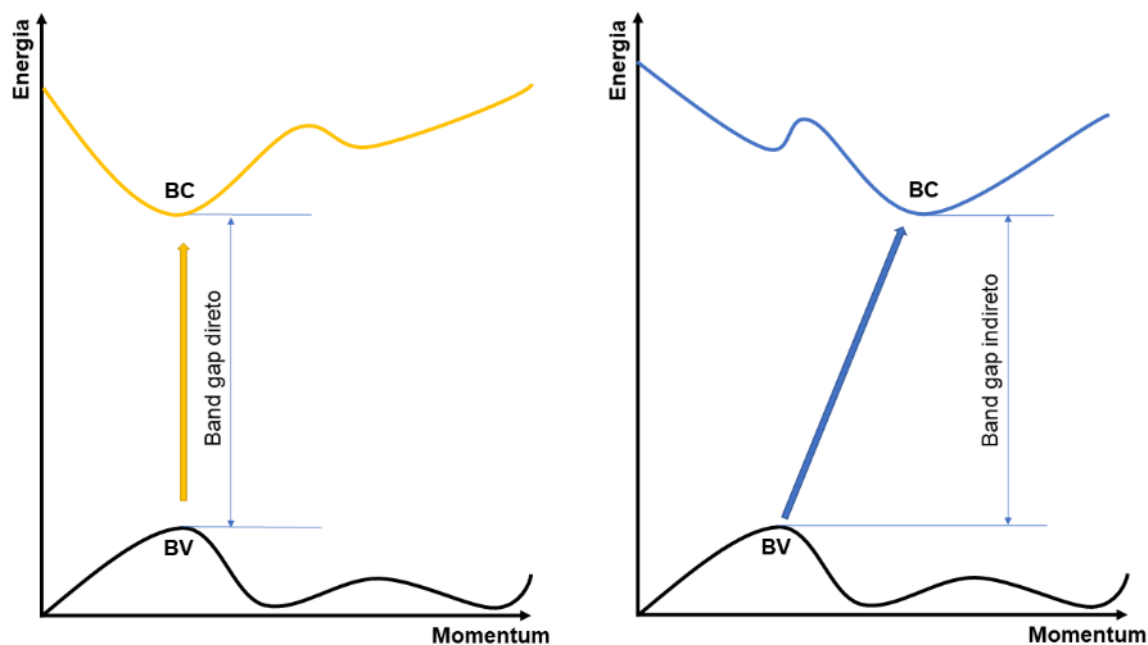


Fonte: (Janczarek et al., 2022).

Os semicondutores são classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os extrínsecos são subdivididos em tipo p e tipo n, de acordo com a posição da energia de Fermi. A energia de Fermi dos semicondutores do tipo n está próxima da banda de condução. Nos semicondutores do tipo p, está perto da banda de valência, enquanto nos semicondutores intrínsecos, ela está no meio do *band gap* (Zhao et al., 2022).

O *band gap* de um semicondutor pode ser direto ou indireto. O que determina o tipo de *band gap* é o alinhamento entre as bandas de valência e de condução. Quando as bandas estão alinhadas, o *momentum* do elétron possui o mesmo valor durante a transição, caracterizando um *band gap* direto. No entanto, quando as bandas não estão alinhadas, o *momentum* do elétron possui valores diferentes, caracterizando o *band gap* indireto (Li e Chu, 2018). Na Figura 03, está a representação do *band gap* direto e indireto.

Figura 03 – Representação esquemática do alinhamento do nível de energia das bandas: *band gap* direto e indireto.



Fonte: Adaptado de (Li e Chu, 2018).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos químicos que geram espécies oxidativas, como radicais hidroxila, que podem reagir de forma não seletiva com quase todos os tipos de moléculas orgânicas (Solís et al., 2021).

O conceito de fotocatalise foi sugerido pela primeira vez em 1911 por Eibner e Kozark (Bie et al., 2021). A fotocatalise é uma técnica simples que visa aumentar a cinética das reações redox por meio da irradiação de fótons (Arora et al., 2022; Rodríguez et al., 2021). Trata-se de uma tecnologia verde que converte contaminantes em compostos não perigosos pelo processo de mineralização (Arora et al., 2022).

Com os processos oxidativos avançados (POAs) usando semicondutores como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , ZrO_2 , entre outros, pode-se degradar corantes nocivos transformando-os em produtos não tóxicos mais simples. Entre todos esses

semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado (Hanafi e Sapawe, 2020).

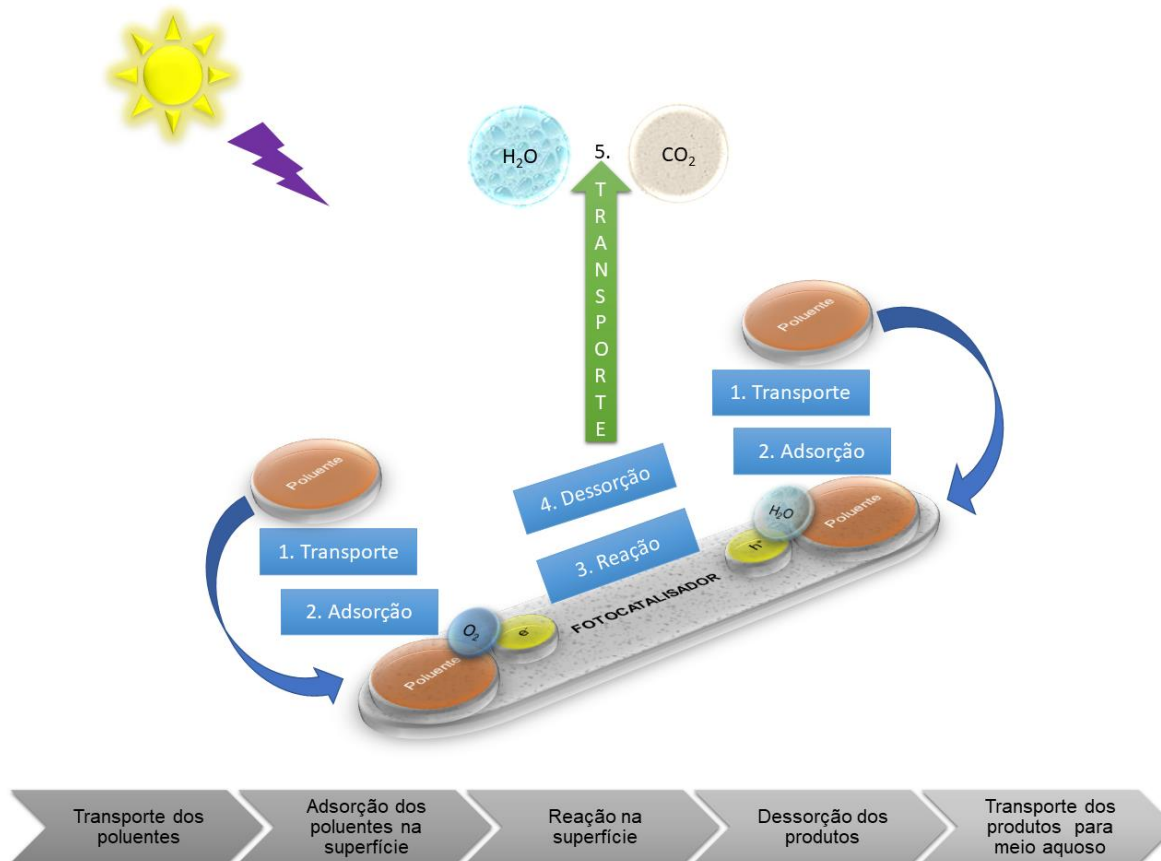
Entre os processos oxidativos avançados, podem-se citar os processos não fotoquímicos, como Fenton e ozonização, e os fotoquímicos, como foto-Fenton, ozonização com ultravioleta e a fotocatalise (Alomar et al., 2022).

3.2.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea envolve o uso de semicondutores sólidos, com a capacidade de serem ativados sob irradiação de luz para reações redox em meio aquoso (Paumo et al., 2021). A luz serve como aporte de energia para os fotocatalisadores (Srivastava, Singh e Singh, 2022).

De forma geral, o processo de fotocatalise ocorre em 5 etapas: (1) difusão da matéria orgânica de um meio até a superfície do fotocatalisador, (2) adsorção baseada na afinidade química entre a superfície do fotocatalisador e a matéria orgânica, (3) fotoexcitação do semicondutor, desencadeando as reações até a mineralização, (4) dessorção dos produtos da degradação da superfície do fotocatalisador e, por último, (5) liberação dos produtos para o meio de origem da matéria orgânica (Gopinath et al., 2020; Jiménez-Calvo, Caps e Keller, 2021; Paumo et al., 2021). Na Figura 04, está uma representação esquemática das etapas da fotocatalise heterogênea de forma global.

Figura 04 – Representação esquemática e em fluxograma das etapas globais envolvidas na fotocatalise heterogênea.



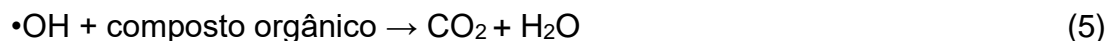
Fonte: Adaptado de (Bora e Mewada, 2017).

Dentro da etapa 3, ocorrem outros processos. Quando o fotocatalisador é iluminado por uma luz com energia igual ou maior que a energia do *band gap*, os elétrons da banda de valência (BV) podem ser excitados para a banda de condução (BC). Isso produz um ponto deficiente de elétrons, conhecido como lacuna (h^+) na banda de valência (Ambigadevi et al., 2021; Hanafi e Sapawe, 2020; Jiménez-Calvo, Caps e Keller, 2021; Solís et al., 2021). No dióxido de titânio, a banda de valência é composta principalmente pelo orbital 2p do oxigênio, enquanto o orbital 3d do titânio compõe a banda de condução (Feltrin et al., 2013). Os elétrons e as lacunas fotogeradas podem migrar para a superfície do semiconductor e iniciar a formação de espécies reativas na interface sólido-líquido. Dessa forma, espécies adsorvidas podem ser oxidadas ou reduzidas (Solís et al., 2021).

Após a separação inicial de carga, para que ocorra uma reação fotocatalisada, a recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) deve ser evitada ou postergada (Ambigadevi et al., 2021; Hanafi e Sapawe, 2020). As espécies reativas de oxigênio (EROs) formadas pela reação de fotocátalise incluem radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), radical superóxido ($-\text{O}_2\bullet$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na banda de condução, são formados $-\text{O}_2\bullet$ e H_2O_2 pela redução de O_2 , que então se dissocia para formar $\bullet\text{OH}$ (Kumaravel et al., 2021).

As espécies reativas mais predominantes são os radicais hidroxila, produzidos pelas lacunas (h^+) na banda de valência, resultantes da oxidação das moléculas de água (Solís et al., 2021). As lacunas fotogeradas reagem com a matéria orgânica e com o ânion hidróxido (OH^-) ou oxidam a água, transformando-os em radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Ambigadevi et al., 2021; Solís et al., 2021). O radical $\bullet\text{OH}$ resultante é um poderoso agente oxidante, provocando a mineralização de corantes azo (Ambigadevi et al., 2021). O oxigênio dissolvido também pode estar envolvido na reação, capturando elétrons da banda de condução e produzindo radicais superóxido (Solís et al., 2021).

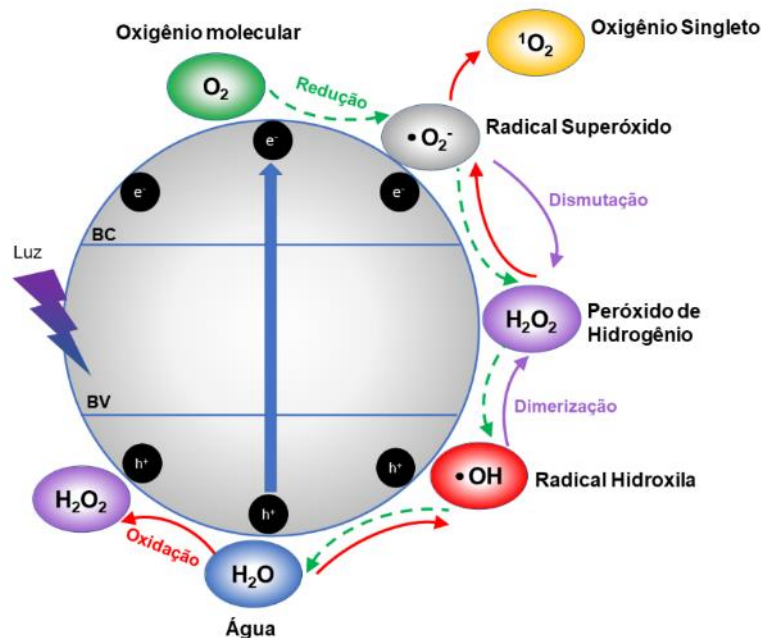
Além da mineralização da matéria orgânica, as EROs podem afetar o crescimento microbiano por interação com a membrana celular ou pela difusão de H_2O_2 nas células, resultando em atividade antimicrobiana (Kumaravel et al., 2021). A seguir está a sequência de reações redox para a mineralização da matéria orgânica (Janczarek et al., 2022).





Na Figura 05 está uma representação da formação das EROs na superfície do fotocatalisador.

Figura 05 – Esquema de formação da EROs durante a fotocátalise em semicondutor.



Fonte: Adaptado de (KUMARAVEL et al., 2021).

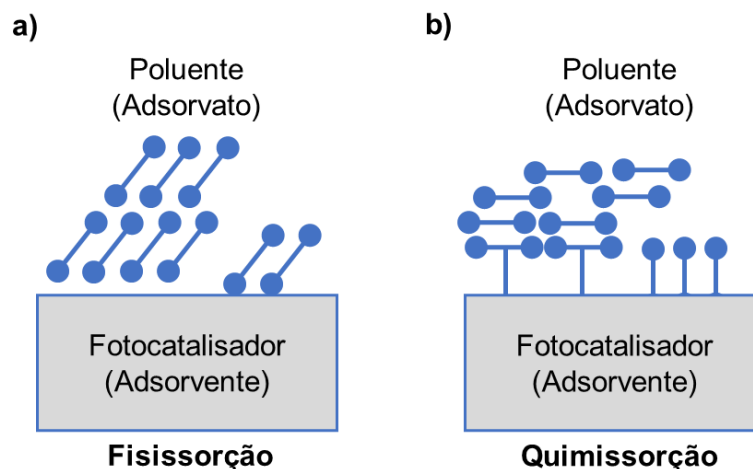
3.2.1.1 Adsorção

Entre as etapas globais da fotocátalise heterogênea, a adsorção é uma das principais. Adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre entre o adsorvato (substância adsorvida na superfície) e o adsorvente (substância que adsorve) (Ghosh e Sahu, 2022; Shrestha et al., 2021; Yu e Huang, 2023). Usualmente, adsorventes possuem alta área superficial específica e estabilidade para adsorver poluentes rapidamente (Yu e Huang, 2023). Os principais fatores que interferem no processo de adsorção são: natureza química do adsorvato e do adsorvente, disponibilidade da área superficial do adsorvente, pH do meio, concentração de

poluentes, tempo de contato, impurezas presentes e temperatura. O fator principal é a área superficial disponível ou os sítios ativos disponíveis. O pH do meio determina as cargas superficiais do adsorvente, afetando a atração ou repulsão entre adsorvente e adsorvato. A temperatura influencia a termodinâmica do processo de adsorção (Ghosh e Sahu, 2022; Shrestha et al., 2021; Yu e Huang, 2023).

Dependendo da interação entre adsorventes e adsorvatos, a adsorção pode ocorrer por forças físicas (fisissorção) ou por ligações químicas (quimissorção). A fisissorção é um processo reversível, regido por forças de Van der Waals ou por pontes de hidrogênio. A quimissorção, por outro lado, é um processo irreversível, pois envolve uma reação química entre adsorvato e adsorvente (Shrestha et al., 2021; Yu e Huang, 2023). Na Figura 06, está uma representação esquemática dos tipos de adsorção.

Figura 06 – Representação esquemática dos tipos de adsorção: (a) adsorção física e (b) adsorção química.



Fonte: (Shrestha et al., 2021).

O processo de adsorção ocorre em três etapas principais: (i) transporte do poluente para a superfície do adsorvente; (ii) adsorção na superfície; e (iii) transporte de massa dentro do adsorvente (Shrestha et al., 2021). No processo de fotocatalise, a etapa de adsorção é necessária para a eficiente mineralização dos

poluentes, e na prática, esses dois processos geralmente ocorrem simultaneamente (Yu e Huang, 2023). A reação fotocatalítica ocorre na superfície do fotocatalisador, e como a adsorção também é um fenômeno de superfície, uma adsorção eficiente dos reagentes é fundamental para alcançar uma maior fotodegradação, contribuindo para a interação entre fotocatalisador e poluente (Tan et al., 2015; Yu e Huang, 2023).

A adsorção pode aprimorar a atividade fotocatalítica pelo maior contato entre contaminante e fotocatalisador (Yu e Huang, 2023). Dessa forma, a adsorção é um pré-requisito para promover a reação fotocatalítica, pois grandes quantidades de contaminante podem ser adsorvidas na superfície do fotocatalisador, aumentando a probabilidade de reação com as cargas fotogeradas e, por sua vez, melhorando o desempenho fotocatalítico (Adeola et al., 2022; Tan et al., 2015; Yu e Huang, 2023). Por outro lado, é possível que os corantes sejam completamente adsorvidos, o que poderia inativar os sítios do fotocatalisador (Tan et al., 2015).

Quando há baixa capacidade de adsorção, a mineralização de contaminantes depende exclusivamente da etapa de fotocatalise, o que exige um tempo de reação maior (Tan et al., 2015). A taxa de reação fotocatalítica é relativamente menor que a taxa de adsorção, tornando vantajosa a otimização desses dois processos para aprimorar o desempenho da tecnologia de fotocatalise (Yu e Huang, 2023). Isotermas de adsorção são empregadas para descrever o processo de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato (Yu e Huang, 2023). Os modelos mais empregados incluem as isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Huang et al., 2023), além do modelo de Sips e a isoterma de Temkin, que são aprimoramentos das principais isotermas (Li et al., 2021).

3.2.2 Principais parâmetros que afetam a eficiência fotocatalítica

Os principais parâmetros que afetam a atividade fotocatalítica são: pH, velocidade de agitação, concentração do fotocatalisador, temperatura de reação e intensidade da luz. A relação entre a carga superficial do fotocatalisador e o pH da solução do corante deve ser considerada, pois os fotocatalisadores devem ter carga superficial oposta à do corante, o que aumenta a probabilidade de adsorção por atração eletrostática (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

A velocidade de agitação interfere na taxa global da reação fotocatalítica; quanto maior a velocidade de agitação, maior será a taxa de degradação. Em baixas concentrações de fotocatalisadores, a taxa de reação aumenta até um ponto ideal, mas em altas concentrações, essa taxa diminui devido ao efeito de barreira de luz, onde há maior quantidade de sítios ativos disponíveis, mas menor passagem de luz na suspensão. O mesmo efeito é observado com alta concentração de corante ou poluente (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

A temperatura de reação afeta linearmente a taxa da reação fotocatalítica, interferindo na penetração da radiação ultravioleta na suspensão e na adsorção das moléculas orgânicas na superfície do fotocatalisador. Quanto à intensidade da luz ultravioleta, para níveis intermediários (em relação à luz solar), a taxa de reação é proporcional à raiz quadrada da intensidade de luz (meia ordem). Para baixa intensidade, a taxa de reação aumenta linearmente com a intensidade luminosa (primeira ordem). A taxa de reação inicial depende da intensidade da luz sem a limitação da resistência à transferência de massa (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

Em relação ao fotocatalisador, o desempenho fotocatalítico é influenciado por fatores como cristalinidade, níveis de energia de impurezas, tamanho de cristalito, faixa de absorção de luz e vacâncias de oxigênio na superfície (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

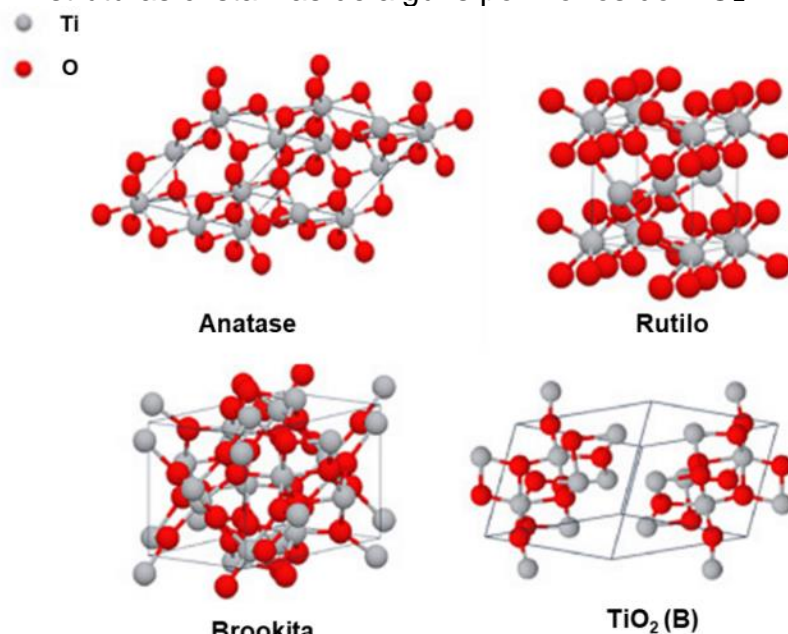
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, é um óxido de metal de transição com fórmula química TiO_2 (Gupta et al., 2021). Na sua forma natural, é o nono óxido mais abundante na crosta terrestre e o sétimo metal mais abundante do planeta (Janczarek et al., 2022).

A primeira pesquisa envolvendo o TiO_2 para clareamento de corantes ocorreu em 1938 por Doodeve e Kitchener (Wu, Zheng e Chen, 2022). Desde a descoberta por Fujishima e Honda em 1972 do efeito fotocatalítico na decomposição da água em hidrogênio usando eletrodo de TiO_2 (Honda e Fujishima, 1972), inúmeras pesquisas evoluíram para sintetizar TiO_2 . Este óxido atraiu muita atenção e é um dos óxidos metálicos mais amplamente estudados por suas propriedades fotocatalíticas (Hanafi e Sapawe, 2020; Reghunath, Pinheiro e KR, 2021).

Entre as aplicações do TiO_2 como fotocatalisador tem-se: degradação fotocatalítica de poluentes (Mishra et al., 2022), sensores (Nguyen e Nguyen, 2022), suportes de catalisador (Chaturvedi, Dhillon e Kundu, 2022), células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) (Dahlan et al., 2022), tratamento de água (Matoh et al., 2022) e produção de hidrogênio (Chung, Park e Jung, 2022).

O TiO_2 existe em quatro principais formas cristalinas: rutilo, anatase, brookita e o $\text{TiO}_2(\text{B})$. A fase rutilo é estável apresentando estrutura tetragonal. A fase anatase também é tetragonal, porém é metaestável. A fase brookita possui estrutura romboédrica, e o $\text{TiO}_2(\text{B})$, monoclinica (Gupta et al., 2021; Reghunath, Pinheiro e KR, 2021). A estequiometria permanece a mesma, mudando apenas a forma de compartilhamento do octaedro de TiO_6 (Gupta et al., 2021). Para as fases anatase, brookita e rutilo, as cadeias de octaedros de TiO_6 , são formadas por Ti^{4+} cercado por octaedros de seis O_2^- . A titânia é um semicondutor tipo n (energia de Fermi abaixo da banda de condução) devido à presença de vacâncias de oxigênio (Janczarek et al., 2022). Na Figura 07 estão as estruturas de alguns polimorfos do TiO_2 .

Figura 07 – Estruturas cristalinas de alguns polimorfos do TiO₂.

Fonte: (REGHUNATH; PINHEIRO; KR, 2021).

Na anatase, as distâncias Ti-Ti são maiores e as distâncias Ti-O são mais curtas em comparação ao rutilo. Na brookita, as bordas e cantos são compartilhados, resultando em uma estrutura ortorrômbica. Essas diferenças estruturais levam a variações nas densidades de massa e nas estruturas das bandas eletrônicas (Janczarek et al., 2022). Na Tabela 01 são apresentadas algumas propriedades dos polimorfos do TiO₂.

Tabela 01 – Propriedades de alguns polimorfos do TiO₂.

Estrutura do cristal		Anatase	Rutilo	Brookita
Sistema		Tetragonal	Tetragonal	Romboédrica
Grupo espacial		I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mmm	Pbca
Parâmetros de rede	a	0,3733	0,4584	0,5436
	b	-	-	0,9166
	c	0,9370	0,2953	-
Densidade (kg/m ³)		3830	4240	4170
Energia de <i>band gap</i> (eV)		3,20	3,05	3,14

Fonte: Adaptado de (JANCZAREK et al., 2022).

Anatase e brookita podem ser transformadas em rutilo após tratamento térmico a temperaturas superiores a 600 °C, alterando suas propriedades e desempenho. A taxa de reação polimórfica depende do tamanho de grão, presença de impurezas, morfologia e método de síntese (Janczarek et al., 2022; Mathew et al., 2020).

A fase rutilo é considerada a mais estável entre os polimorfos de titânia. No entanto, em nanoescala, as fases brookita e anatase são consideradas mais estáveis (Reghunath, Pinheiro e KR, 2021). Já foi demonstrado experimentalmente que a estabilidade de fase pode ser revertida quando o tamanho das partículas diminui, pois a energia de superfície depende do tamanho da partícula. Assim, a anatase é mais estável em tamanhos inferiores a 11 nm, brookita entre 11 e 35 nm, e o rutilo em tamanhos superiores a 35 nm (Janczarek et al., 2022).

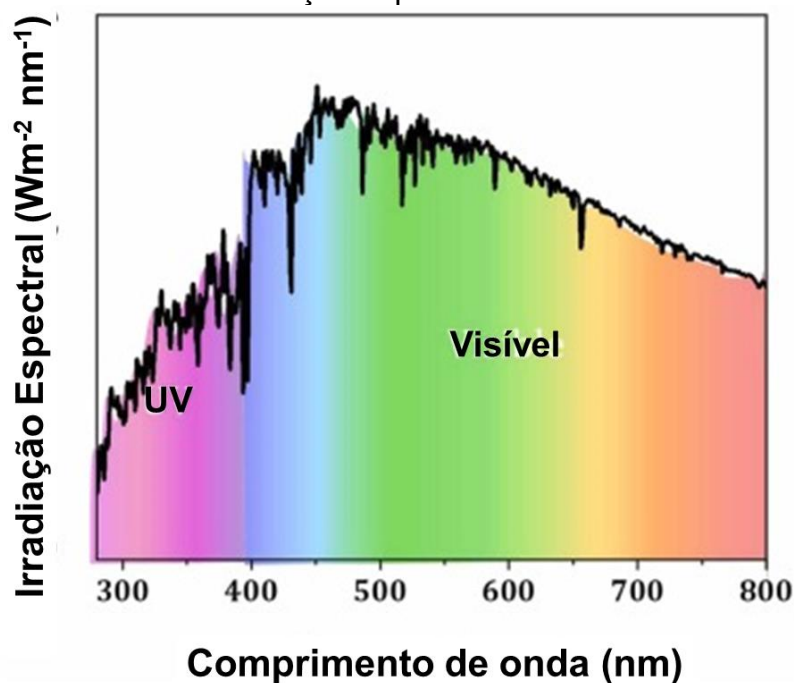
De acordo com a energia livre de Gibbs, a fase rutilo é mais estável que a fase anatase, ou seja, a transformação anatase para rutilo é irreversível. A energia livre de Gibbs na temperatura de 298,15 K para as fases anatase, rutilo, brookita, TiO_2 (B) e TiO_2 (H) são -6,198, -6,377, -6,65±0,18, -6,56±0,09 e -6,42±0,06 kJ/mol, respectivamente. Apesar de existirem outras fases com uma energia livre de Gibbs inferior, ainda não está completamente elucidada a justificativa para esses valores, já que a fase mais estável é o rutilo (Che et al., 2016; Feng et al., 2018).

O dióxido de titânio (TiO_2) tem sido reconhecido como o material mais promissor entre os fotocatalisadores heterogêneos utilizados nos processos oxidativos avançados. As vantagens do uso do TiO_2 nesses processos são: estabilidade física e química, fotoestabilidade a longo prazo, não toxicidade, abundância e preço competitivo além da fotocatalise na superfície e ação antimicrobiana (Ambigadevi et al., 2021; Assayehegn et al., 2020; Gupta et al., 2021; Kumaravel et al., 2021; Lang et al., 2022; Velardi et al., 2021). No entanto, devido ao maior valor do índice de refração, ocorre uma redução das suas aplicações práticas (Simon et al., 2021).

O *band gap* elevado (~2,96 eV para brookita, ~3,0 eV para rutilo, ~3,2 eV para anatase e ~3,1 eV para TiO_2 (B)) restringe aplicação para região do ultravioleta (<400 nm), sendo capaz de absorver menos de 5 % do espectro solar. Além disso,

a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados é relativamente alta, reduzindo a eficiência fotocatalítica e limitando sua aplicação (Ambigadevi et al., 2021; Assayehegn et al., 2020; Gupta et al., 2021; Lang et al., 2022; Li et al., 2019; Rodríguez et al., 2021; Tang, Xiaoqian et al., 2022). A estratégia mais eficiente para deslocar ou ampliar a resposta do TiO_2 na faixa de luz visível é baseada na modificação do *band gap* do TiO_2 (Velardi et al., 2021). Na Figura 08 está a intensidade da irradiação espectral da luz solar. Nessa imagem é possível verificar que uma porção pequena do espectro é composta por ultravioleta. As maiores intensidades são alcançadas na luz visível.

Figura 08 – Intensidade de irradiação espectral da luz solar.



Fonte: Adaptado de (RENGIFO-HERRERA et al., 2022)

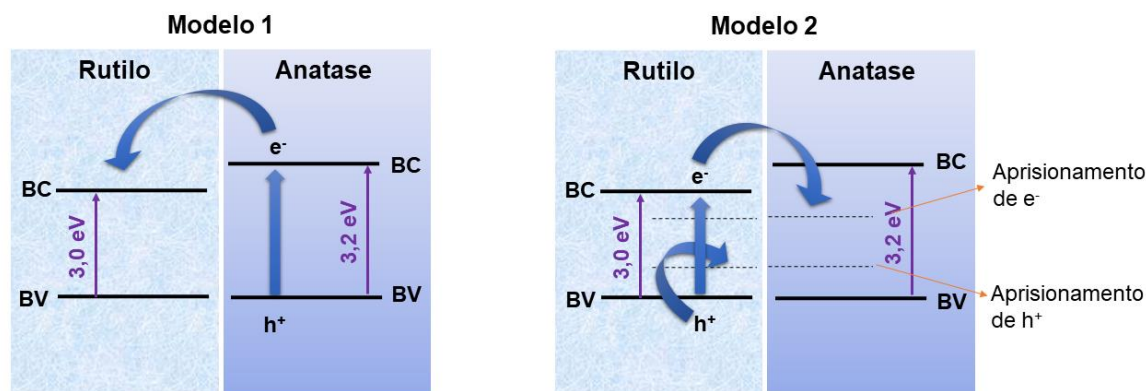
Atualmente, é reconhecido que a mistura das fases de TiO_2 é benéfica tanto na redução da recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados quanto no melhor desempenho fotocatalítico em comparação com as fases individuais (Assayehegn

et al., 2020; Kumaravel et al., 2021). Isso pode ser atribuído à formação de heterojunção pelo contato próximo das bandas de valência e das bordas das bandas de condução (Kumaravel et al., 2021).

Nesse sentido, o TiO₂-P25 Degussa é comercializado com sucesso. Este material apresenta fase mista com 80 % de anatase e 20 % de rutilo. No entanto, a preparação requer alta temperatura e reações multietapas, o que encarece o processo (Assayehegn et al., 2020).

A atividade fotocatalítica superior da anatase em comparação ao rutilo pode ser atribuída aos seguintes fatores: (i) o tempo de vida das EROs na anatase é maior do que no rutilo (Ferreira-Neto et al., 2021; Kumaravel et al., 2021), (ii) maior mobilidade das cargas na anatase, facilitando a transferência da estrutura cristalina para a superfície da nanopartícula, (iii) capacidade da anatase de formar peróxido na superfície e (iv) difusão do radical •OH fotogerado pela anatase para a solução, permitindo a fotodegradação de moléculas-alvo dentro da zona de difusão de •OH, além daquelas adsorvidas na superfície da anatase (Ferreira-Neto et al., 2021). Na Figura 09, são apresentados dois modelos para explicar o desempenho superior da mistura das fases anatase e rutilo.

Figura 09 – Modelo proposto de separação de cargas em mistura das fases de TiO₂ anatase e rutilo.



Fonte: Adaptado de (Paumo et al., 2021).

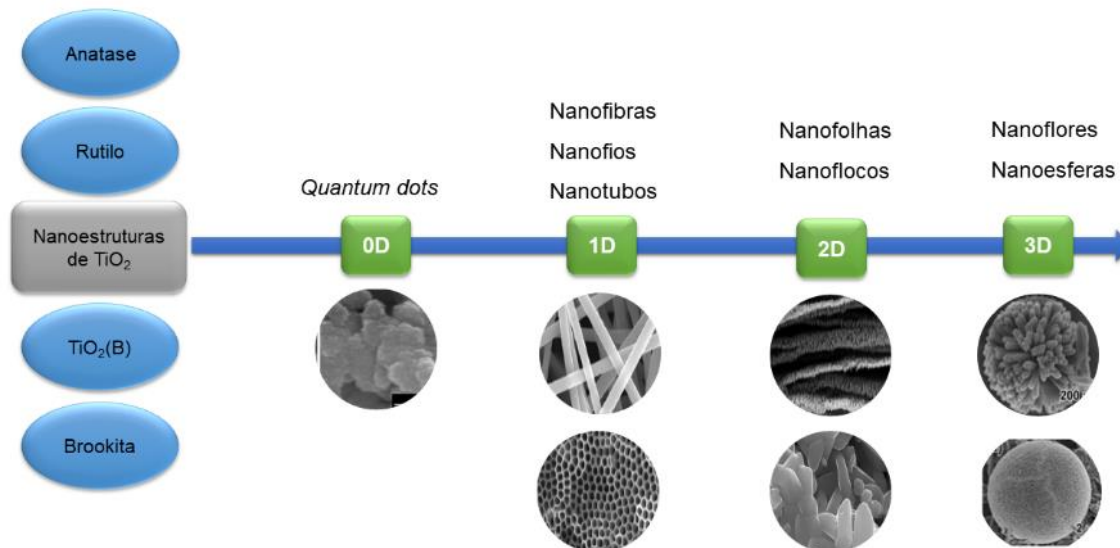
O primeiro modelo proposto mostra que há uma transferência de e⁻ da banda de condução da anatase para o rutilo. O segundo modelo sugere que o outro

mecanismo possível é a transferência de e^- para sítios de aprisionamento de elétrons de energia mais baixa (Paumo et al., 2021).

A nanoestrutura resultante de TiO_2 também interfere na performance do material. As nanoestruturas de TiO_2 são classificadas como: 0D (pontos quânticos), 1D (nanofios, nanotubos e nanofibras), 2D (nanofolhas ou nanoflocos) e 3D (nanopartículas ou nanoflores). Essas nanoestruturas podem ser fabricadas por variadas técnicas como: método de micro-ondas, método hidrotérmico, método sol-gel, oxidação direta, deposição de vapor químico, método sonoquímico e eletrodeposição (Reghunath, Pinheiro e KR, 2021).

A nanoestrutura unidimensional (1D) é caracterizada por nanocristais com extensão acima de 10 nm apenas em uma direção. À medida que o diâmetro da nanoestrutura 1D diminui, as propriedades dessas estruturas mudam significativamente (Reghunath, Pinheiro e KR, 2021). A Figura 10 mostra as diferentes nanoestruturas possíveis de TiO_2 .

Figura 10 – Possíveis fases e nanoestruturas de TiO_2 .



Fonte: Adaptado de (Reghunath, Pinheiro e KR, 2021).

Os nanobastões (*nanorods*) são densamente coesos, facilitando o transporte rápido de elétrons, reduzindo as chances de ocorrer a recombinação do par e^-/h^+ fotogerado (Gupta et al., 2021). Já estruturas como nanotubos têm apresentado

maior atividade fotocatalítica em relação às partículas de TiO₂-P25. Isso é atribuído à melhor localização do par e⁻/h⁺ e à redução da recombinação de cargas (Reghunath, Pinheiro e KR, 2021).

Dessa forma, é de grande importância aprimorar fotocatalisadores baseados em TiO₂ para que tenham maior eficiência na separação do par e⁻/h⁺ e melhor resposta à luz visível, resultando em uma maior atividade fotocatalítica (Bao et al., 2019).

3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE

Os métodos de síntese explanados a seguir podem ser adotados para a preparação de titanatos ou utilizados como métodos de dopagem ou codopagem de titanatos, incluindo o TiO₂. Os métodos podem ser utilizados separadamente ou combinados. A morfologia e as características do material resultante dependem do método de síntese selecionado e das condições de síntese, como precursores, concentrações, solventes, pH, entre outros parâmetros (Solís et al., 2021).

Existem vários métodos para a síntese/dopagem de nanoestruturas de TiO₂, como reação de estado sólido, sol-gel, coprecipitação, deposição de vapor químico, anodização eletroquímica, métodos hidrotérmicos, solvotérmicos, entre outros (Gupta et al., 2021; Prakash et al., 2021; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

O método de síntese por reação em estado sólido consiste na moagem e tratamento térmico em alta temperatura (800°C – 1300°C) de quantidades estequiométricas, utilizando comumente dióxido de titânio e sal de nitrato de alcalinos terrosos. O material resultante apresenta tamanho de partícula maior que 1 µm, baixa área superficial específica e presença de impurezas devido à homogeneização ineficiente. Estratégias para melhorar a homogeneização incluem a redução do tamanho de partícula dos precursores, o que diminui a energia de ativação e evita a formação de fases secundárias durante o tratamento térmico (Solís et al., 2021).

Já o método de precipitação/coprecipitação consiste na formação de sais insolúveis de metais quando a concentração do composto excede o limite de solubilidade. Este procedimento baseia-se na formação de precipitados intermediários (oxalatos ou hidróxidos), que resultam em uma alta homogeneidade durante a precipitação e tratamento térmico (Solís et al., 2021). A precipitação inicia-se com a nucleação de partículas de impureza, onde os núcleos crescem e se tornam cristalitos observáveis. Durante o crescimento, pode ocorrer a formação de núcleos secundários, resultando em cristalitos de diferentes tamanhos. A nucleação e o crescimento podem ocorrer simultaneamente ou de forma sequencial, por adição de monômeros a partir da solução ou por amadurecimento de Ostwald. No sistema de coprecipitação, soluções contendo diferentes precursores são misturadas e a precipitação dos multicomponentes ocorre por ajuste de pH (Parrino e Palmisano, 2021).

O método sol-gel é um processo químico que utiliza óxidos metálicos e cloretos como precursores, os quais sofrem hidrólise e condensação, reagindo com grupos de água ou álcool (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019). Precursores de titânio comuns incluem tetrabutóxido ou isopropóxido de titânio (IV), e fontes de elementos alcalinos terrosos são adicionadas na forma de cloretos ou nitratos (Solís et al., 2021). Na primeira etapa, ocorre a formação de um sol de hidróxido de titânio devido à hidrólise do precursor alcóxido de Ti. Na segunda etapa, o sol reage com os íons alcalino-terrosos, e o pH é elevado para acelerar a reação. Em pH altos, o sol-gel de Ti possui carga negativa e forma cadeias poliméricas de hidróxido de titânio, enquanto o metal alcalino-terroso com carga positiva é adsorvido na superfície ou retido no gel. Na terceira etapa, ocorre a policondensação dos monômeros, resultando em oligômeros, seguida pelas reações de polimerização e reticulação que geram um gel de matriz tridimensional (Solís et al., 2021). O amadurecimento de Ostwald faz parte do crescimento dos núcleos gerados, podendo ser controlado pela inserção de quelatos para evitar a dissolução dos núcleos e permitir o crescimento de núcleos maiores. Após a obtenção do gel desejado, este é seco e submetido a tratamento térmico (600 – 750 °C), sendo a

temperatura no método sol-gel inferior à do método de estado sólido (Solís et al., 2021).

O processo hidrotérmico utiliza pequenas autoclaves de Teflon vedadas. As condições de temperatura e volume determinam a pressão interna atingida no vaso, que controla a forma e o tamanho das partículas de titanato resultantes. O processo usual se inicia com a hidrólise, em meio alcalino ou ácido (NaOH ou HCl), do tetrabutóxido ou tetraisopropóxido de titânio (IV) na presença do sal ou hidróxido alcalino-terroso. A fonte de alcóxido de titânio é dissolvida em álcool, enquanto o sal alcalino-terroso é dissolvido em água. Após a formação de um sol, a suspensão é tratada termicamente em temperaturas variando de 120 a 230 °C e pressão autógena, durante algumas horas ou até mesmo dias. Os efeitos combinados de solvente, temperatura e pressão reduzem a presença de impurezas indesejáveis. Esse método é versátil, pois o crescimento e a morfologia das partículas podem ser facilmente controlados (Solís et al., 2021). Este foi o método de dopagem selecionado para esta tese, sendo aprofundado no subcapítulo 6.2.

A diferença do processo solvotérmico para o hidrotérmico é o solvente utilizado. No processo solvotérmico, são utilizados solventes orgânicos em vez de água, resultando em temperaturas inferiores devido ao menor ponto de ebulição desses solventes. Os solventes orgânicos mais comumente usados, que às vezes também atuam como reagentes, incluem metanol, tolueno, 1,4-butanodiol e aminas (Parrino e Palmisano, 2021).

O método hidrotérmico/solvotérmico requer longos tempos de tratamento. Para reduzir esse requisito, o aquecimento por micro-ondas pode ser utilizado (Solís et al., 2021). O método assistido por micro-ondas é simples, rápido e mais eficiente do que o aquecimento convencional, com tempos de reação reduzidos para minutos ou poucas horas. Nesse método, o mecanismo de aquecimento ocorre por radiação, e não por condução como nos vasos aquecidos no método hidrotérmico convencional, tornando as próprias partículas as portadoras de energia. Esse aumento uniforme de temperatura em um curto período pode ser projetado (Solís et al., 2021). O método assistido por micro-ondas pode ser combinado com outros processos, como o sol-gel, para melhorar as propriedades superficiais e estruturais

dos materiais (Parrino e Palmisano, 2021). Sua desvantagem está no alto custo do equipamento.

A anodização eletroquímica é aplicada para síntese de nanoestruturas de TiO_2 1D verticalmente alinhadas. O precursor de titânio é usualmente uma folha ou liga de titânio. A síntese/dopagem é realizada em uma célula eletroquímica com potencial constante. A célula eletroquímica é constituída por um ânodo de titânio e um cátodo de platina ou carbono, em uma solução aquosa eletrolítica contendo espécies fluoretadas (F^-). Durante a síntese, é aplicada uma diferença de potencial, onde o metal de titânio é oxidado, formando uma camada de óxido nanoestruturado, enquanto no cátodo ocorre a produção de H_2 (Prakash et al., 2021).

A deposição química de vapor resulta em TiO_2 1D com uniformidade e alta área superficial. A técnica consiste no crescimento vapor-sólido utilizando precursores de óxidos metálicos ou do próprio metal. No substrato aquecido, é depositado o material resultante das reações químicas em fase vapor do precursor com as espécies gasosas (Prakash et al., 2021).

A pirólise por *spray* é um método de síntese utilizado para a preparação de materiais na forma de nanoestruturas e filmes. O processo envolve a pulverização de uma solução do precursor sobre uma superfície quente dentro de um forno. A alta temperatura promove a decomposição das gotículas do precursor, a precipitação do soluto e a secagem, formando o material final desejado (Parrino e Palmisano, 2021). Essa técnica permite a produção de nanopartículas funcionais de alto desempenho (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

O método sonoquímico consiste em reações com aplicação de ultrassom na faixa de 20 kHz a 10 MHz. A cavitação, que é a formação e crescimento de bolhas no líquido, faz com que estas atinjam um tamanho instável e implodam. Esse colapso cavitacional libera a energia armazenada, gerando intenso aquecimento e aumento de pressão pontual. As temperaturas e pressões atingidas localmente não são alcançadas por outros métodos (Parrino e Palmisano, 2021).

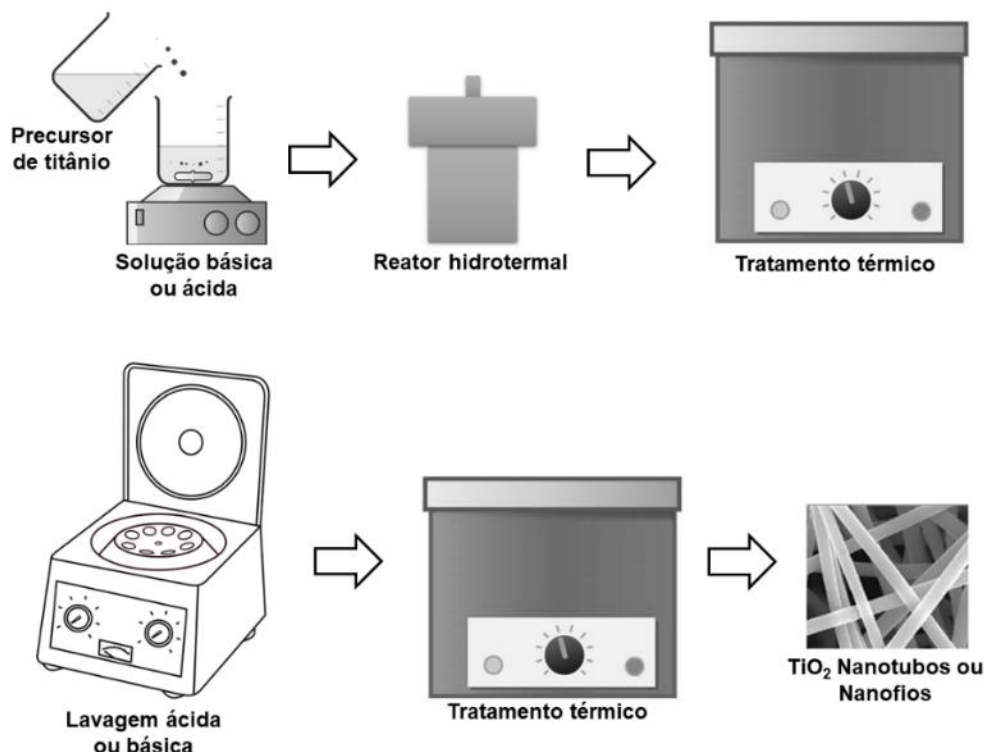
3.4.1 Método de síntese hidrotérmica

Nanoestruturas de TiO_2 1D podem ser obtidas por diferentes métodos de síntese com parâmetros de reação variados (Gupta et al., 2021). Entre esses métodos, o método hidrotérmico é o mais simples e de baixo custo, tendo como características: morfologia controlável, alta pureza da fase desejada, tamanho de partículas pequenas e estreita distribuição de tamanho de partículas (Gupta et al., 2021; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

O processo é realizado em um frasco fechado (autoclave) de Teflon dentro de um recipiente de aço inoxidável mantido em forno a uma temperatura acima do ponto de ebulição do solvente e pressão superior a 1 atm ((Altaf et al., 2020; Gupta et al., 2021). A pressão resultante é consequência da ebulição do solvente dentro do vaso fechado. A temperatura máxima alcançada depende de fatores relacionados ao equipamento, como frasco, válvulas e paredes de proteção. O equipamento com frasco de Teflon, por exemplo, pode atingir 200 °C.

O método hidrotérmico é classificado em função do solvente utilizado. O processo pode ser ácido-hidrotérmico (quando envolve soluções ácidas, como HCl) ou hidrotérmico alcalino (quando envolve soluções básicas, como NaOH) (Gupta et al., 2021). Na Figura 11 estão esquematizadas as etapas do método hidrotérmico.

Figura 11 – Etapas da reação hidrotérmica para produção de nanotubos ou nanofios de TiO₂.



Fonte: Autora, 2024.

Entre os dois métodos, o método alcalino é o mais utilizado para formação de estruturas de TiO₂ 1D. Nesse processo, o precursor de TiO₂ é homogeneizado com a solução alcalina (usualmente é utilizado NaOH) e colocado no vaso fechado em temperatura e tempo pré-determinados. Os precipitados são lavados com uma solução ácida diluída (usualmente HCl). Após a lavagem ácida, a amostra é submetida a um tratamento térmico para obter a fase cristalina desejada (Gupta et al., 2021).

Algumas ligações Ti-O-Ti do precursor são quebradas durante esse processo. Na sequência, monômeros instáveis são formados, como por exemplo $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{-2}$. Esses monômeros se combinam para formar um complexo polinuclear por oxolação, formando núcleos. Os núcleos começam a crescer até exceder o tamanho crítico, tornando-se estáveis. Entretanto, o crescimento desses núcleos resulta em nanofolhas anisotrópicas que crescem mais rápido em uma única direção. A

nanoestrutura resultante é monoclinica *quasi*-1D $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com íons Na^+ localizados entre essas camadas (Gupta et al., 2021).

As nanofolhas formadas possuem deficiência de hidrogênio da superfície, resultando em grande tensão superficial. Isso faz com que as nanofolhas se curvem e se enrolem, formando os nanotubos (Gupta et al., 2021).

Os íons Na^+ , que estão localizados entre as camadas de titanato, resultam em um material de baixa cristalinidade. A lavagem ácida é uma etapa importante do processo, pois irá interferir na morfologia e na fase formada. No processo de lavagem ácida, os íons Na^+ , do intermediário em camadas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, são trocados por íons H^+ para formar $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, como mostrado na reação química (12) (GUPTA et al., 2021).



Devido à redução da distância intercamadas em função da diminuição da razão Na^+/H^+ , ocorre a alteração da morfologia de folhas lamelares para nanoestruturas 1D. Geralmente, nanoestruturas de titanatos protonadas resultam em fase anatase, enquanto nanoestruturas ricas em sódio levam ao aparecimento de misturas de fases. O tratamento térmico do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ obtido resulta na formação da fase anatase por desidratação (Gupta et al., 2021).

Vale ressaltar que o mecanismo de reação em *bottom-up* já é bem estabelecido na literatura científica. Já o mecanismo de reação hidrotérmica em *top-down* ainda não é totalmente elucidado. Nesse método, utilizam-se precursores já cristalinos e é necessário um tratamento térmico após a síntese/dopagem hidrotérmica, para cristalização do sistema, que é amorfo após a reação.

O mecanismo mais aceito é que o TiO_2 -P25 reaja com solução de NaOH para formar uma fase desordenada de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Durante a reação hidrotérmica, as nanopartículas são fragmentadas em finas lamelas. Esse processo ocorre até a

quebra de uma grande quantidade de ligações Ti-O para formar o $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. A quebra ocorre de forma gradual da superfície em direção ao centro da estrutura. No rompimento das ligações, os átomos de oxigênio são torcidos ou girados, formando novos ângulos de ligação entre Ti e O. Isso acarreta a formação de camadas do tipo lepidocrocita que são as unidades formadoras de camadas de titanato. Assim, essas camadas se unem para formar nanofolhas maiores (Liu et al., 2014).

Durante a reação hidrotérmica, a cinética de ordem zero e de segunda ordem são observadas no consumo das fases anatase e rutilo, respectivamente. A taxa de dissolução de TiO_2 interfere na formação de nanotubos. Dessa forma, a anatase tem preferência na formação de nanoestruturas devido à rápida dissolução de ordem zero (Li et al., 2021).

O método hidrotérmico possui como maior desvantagem o tempo de reação elevado (em torno de 24 h) devido à cinética de reação lenta. A formação e uniformidade das nanoestruturas de TiO_2 1D são pontos importantes a serem avaliados para produção em larga escala (Gupta et al., 2021).

Em 1998, pela primeira vez, foram sintetizados nanotubos de titanato por meio hidrotérmico sem a utilização de moldes (*templates*) (Kasuga et al., 1998). O pó resultante apresentava grande área superficial ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$) e alto volume de poros.

Pós de TiO_2 são bastante utilizados como precursores na reação hidrotérmica. A morfologia resultante do titanato depende do tamanho e da fase cristalina dos precursores. A utilização de pós altamente cristalinos é mais favorável. A fase anatase tem preferência ao rutilo para formação de titanatos na reação hidrotérmica (Li et al., 2021).

3.5 ESTRATÉGIAS DE APRIMORAMENTO DA PERFORMANCE DE FOTOCATALISADORES

Para aprimorar o desempenho de fotocatalisadores, estratégias devem ser adotadas, focando nas etapas da fotocatalise. O aprimoramento deve ser direcionado para: (i) aumentar a adsorção dos reagentes, reduzindo as limitações de transferência de massa; (ii) permitir que o fotocatalisador absorva um amplo espectro de luz, resultando em uma maior quantidade de cargas fotogeradas; (iii) aumentar a formação das EROs; e (iv) aumentar a dessorção dos produtos da fotocatalise para evitar o envenenamento da superfície (Benz et al., 2022).

Usualmente, cinco formas de aprimorar a performance de fotocatalisadores são utilizadas: (i) dopagem com não metais; (ii) dopagem com metais (metais de transição, terras raras e metais nobres); (iii) formação de heterojunções e acoplamento com semicondutores; (iv) inserção de defeitos na rede cristalina; e (v) sensibilização com corantes orgânicos (Assayehegn et al., 2020; Bao et al., 2019; Gupta et al., 2021). Entre essas técnicas, a dopagem do TiO_2 é uma forma eficiente de estender a absorção de luz para a região do visível (Bao et al., 2019; Lang et al., 2022; Li et al., 2019).

Outras estratégias menos usuais podem ser adotadas, como recobrimentos de superfície, nanoestruturas *core@shell* ou formação de heterojunção com nanomateriais funcionais (Gupta et al., 2021).

3.5.1 Dopagem

A dopagem é um fenômeno no qual um elemento estranho é introduzido propositalmente na rede cristalina de um semicondutor (TiO_2), resultando em modificações nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais (Arora et al., 2022; Gupta et al., 2021; Prakash et al., 2021). Muitos trabalhos presentes na literatura abordam o TiO_2 dopado com íons alcalino-terrosos (Sinha et al., 2022), íons de

terras raras (Leonard et al., 2022), não metais (Jeon et al., 2022) e metais (Feng et al., 2023).

Uma das principais desvantagens da fotocatalise do TiO_2 é a recombinação do par e^-/h^+ fotogerado, etapa que causa desperdício de energia e reduz o desempenho do fotocatalisador (Al-Mamun et al., 2019). A dopagem tem sido utilizada para inibir a recombinação do par e^-/h^+ fotogerado e reduzir o *band gap* dos fotocatalisadores (Gupta et al., 2021; Paumo et al., 2021; Rodríguez et al., 2021). Esses íons dopados acrescentam níveis de energia adicionais entre as bandas de valência e de condução, auxiliando na separação dos portadores de carga e permitindo que mais portadores se difundam para a superfície (Ambigadevi et al., 2021; Arora et al., 2022). A estratégia de aumentar a faixa de fotoativação do TiO_2 em direção à região da luz visível visa aumentar a utilização da energia solar (6 % de ultravioleta e 39 % de luz visível) (Ambigadevi et al., 2021).

De forma geral, a dopagem em semicondutores resulta em: (i) aumento da fotoatividade, (ii) possibilidade de reutilização do fotocatalisador, (iii) menor quantidade de fotocatalisador utilizado, e (iv) menor quantidade de energia necessária (Al-Mamun et al., 2019). A dopagem de TiO_2 por ânions ou cátions pode ser intersticial ou substitucional, podendo alterar a densidade dos estados eletrônicos (DOS) próximos ao nível de Fermi (Vieira et al., 2018).

A dopagem com impurezas catiônicas pode induzir a absorção de luz na faixa do visível ou provocar a redução da atividade fotocatalítica. A introdução de defeitos na estrutura do TiO_2 pode gerar centros de recombinação do par elétron-buraco (Velardi et al., 2021; Vieira et al., 2018). Além disso, a dopagem catiônica (metais) ou aniônica (não metais) na rede de TiO_2 é uma técnica conveniente para retardar a transformação de anatase para rutilo (TAR) em altas temperaturas e aumentar a absorção de luz visível (Mathew et al., 2020).

Podem ser realizadas codopagem ou tridopagem, e para a codopagem, três configurações são possíveis: (i) codopagem metal/metal, (ii) codopagem metal/não metal, e (iii) codopagem não metal/não metal (Al-Mamun et al., 2019).

A codopagem com terras raras e elementos não metálicos pode ser uma estratégia interessante para o aprimoramento da atividade fotocatalítica. As terras

raras induzem a redução da recombinação do par e^-/h^+ , enquanto elementos não metálicos tendem a reduzir o *band gap* do TiO_2 . Além disso, a dopagem com terras raras pode elevar a transformação de anatase para rutilo.

A seguir, são explanados tópicos abordando como ocorrem a dopagem com metais de transição, metais nobres e metais de terras raras.

3.5.1.1 Dopagem com metais de transição

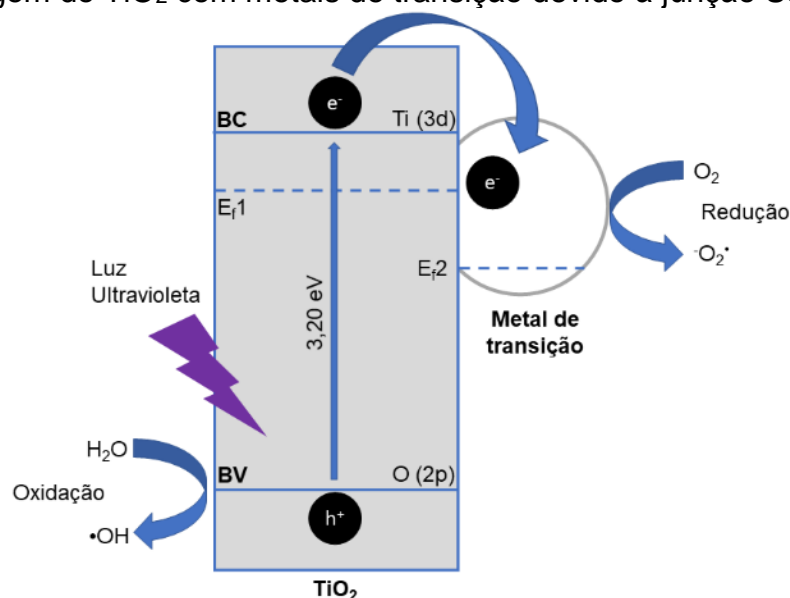
Metais de transição como vanádio (V), zinco (Zn), manganês (Mn), níquel (Ni), cromo (Cr), cobalto (Co) e ferro (Fe) já foram estudados como dopantes para TiO_2 . Essa estratégia é utilizada para melhorar a atividade fotocatalítica e deslocar a resposta espectral do TiO_2 para o comprimento de onda da região visível (Al-Mamun et al., 2019). A dopagem com metais específicos resulta em: (i) excitação por luz com comprimento de onda no visível, (ii) aumento da adsorção superficial, (iii) aumento da condutividade elétrica e (iv) separação mais eficiente do par e^-/h^+ fotogerado (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

Os metais de transição apresentam estados de oxidação variáveis e possuem orbitais d incompletos. Seu raio iônico é próximo ao Ti^{4+} , o que torna favorável a substituição do Ti pelo elemento metálico na rede TiO_2 . Essa substituição pode resultar em distorções na rede ou na geração de defeitos, que podem atuar como centros de aprisionamento de elétrons, inibindo a recombinação do par e^-/h^+ (Gupta et al., 2021). Quando ocorre a dopagem de um metal em um semicondutor, é formada uma barreira Schottky (Ibrahim et al., 2020).

A dopagem com metais de transição introduz novos subníveis de energia próximos à banda de condução, o que resulta em um *red shift* do *band gap* (Gupta et al., 2021). Quando há um novo subnível de energia (energia de Fermi) abaixo da banda de condução, como ocorre com a dopagem de elementos metálicos, obtém-se um semicondutor do tipo n. Nesse cenário, os elétrons fotogerados são transferidos para as partículas metálicas, onde ocorrem as reações de redução, enquanto os buracos deixados na banda de valência do semicondutor promovem as reações de oxidação (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019). A Figura

12 mostra a representação esquemática do mecanismo de transferência de elétrons que ocorre com a dopagem com metais de transição.

Figura 12 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de elétrons da dopagem do TiO₂ com metais de transição devido à junção Schottky.



Fonte: Adaptado de (Ibrahim et al., 2020).

A dopagem com metais de transição visa aumentar a transferência de elétrons fotogerados, prolongando a vida útil dos portadores de carga. Entretanto, o desempenho do fotocatalisador depende das propriedades do dopante selecionado (Ibrahim et al., 2020). Apesar do aprimoramento da atividade fotocatalítica observado, a presença do metal de transição na fase anatase do TiO₂ pode diminuir a temperatura de transformação de anatase para rutilo (Al-Mamun et al., 2019).

3.5.1.2 Dopagem com metais nobres

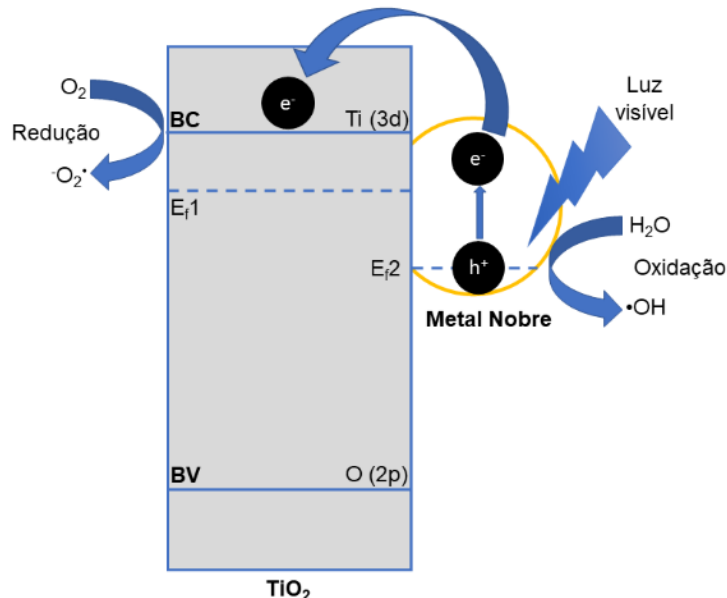
Metais nobres como ouro (Au), platina (Pt), prata (Ag) e paládio (Pd) depositados sobre o TiO₂ aprimoram o desempenho fotocatalítico sob radiação ultravioleta, visível e até no infravermelho próximo (Al-Mamun et al., 2019; Gupta et al., 2021; Ibrahim et al., 2020). Quatro mecanismos são associados ao aumento do desempenho fotocatalítico: (i) ressonância plasmônica de superfície dos metais

nobres no TiO_2 , que inibe a recombinação do par e^-/h^+ ; (ii) aumento da adsorção de compostos orgânicos na superfície do catalisador de TiO_2 ; (iii) equilíbrio do nível de Fermi entre o metal nobre e o TiO_2 , que reduz o *band gap*; e (iv) inibição da recombinação do par e^-/h^+ (Al-Mamun et al., 2019).

Essas nanoestruturas plasmônicas também criam uma junção Schottky na interface do metal com o semicondutor, atuando como centro de aprisionamento dos elétrons foto gerados e inibindo a recombinação do par e^-/h^+ . Quando irradiados pela luz, os elétrons gerados pela ressonância plasmônica de superfície são transferidos para a superfície do semicondutor, gerando um campo eletromagnético próximo ao metal nobre, que melhora a absorção da radiação solar, resultando no aumento do desempenho fotocatalítico (Gupta et al., 2021; Zhao et al., 2022).

Nesse caso, os elétrons fotoexcitados no metal nobre migram para a banda de condução por transferência direta de elétrons. Os buracos deixados no metal nobre provocam as reações de oxidação, enquanto os elétrons da banda de condução do semicondutor realizam as reações de redução (Ibrahim et al., 2020; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019). A Figura 13 representa a transferência de cargas com a dopagem de metais nobres.

Figura 13 – Representação esquemática das transferências de elétrons para dopagem com metais nobres devido à ressonância plasmônica de superfície.



Fonte: Adaptado de (Ibrahim et al., 2020).

Vale ressaltar que o uso de metais nobres para construir junções Schottky pode acarretar resultados inesperados devido à ressonância plasmônica de superfície localizada (Zhao et al., 2022).

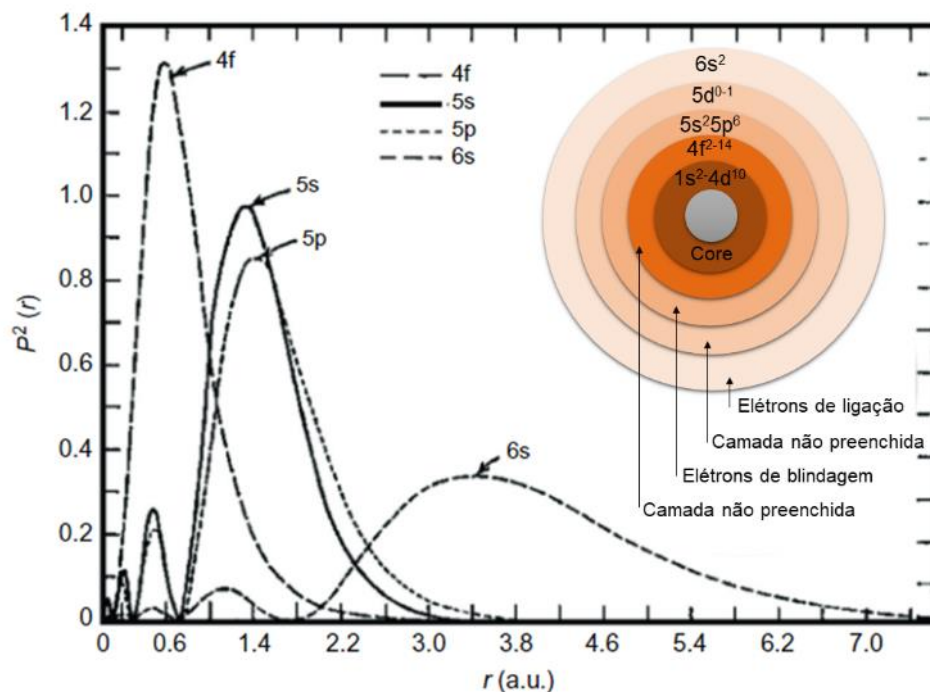
3.5.1.3 Dopagem com metais de terras raras

Os metais de terras raras (TR) são um grupo de 17 elementos formados pela série dos lantanídeos, juntamente com os elementos ítrio (Y) e escândio (Sc) (Al-Mamun et al., 2019; Prakash et al., 2021). O elemento mais abundante entre as terras raras é o cério (Ce), encontrado nas proporções de 44 % e 50 % nos minerais monazita e bastnaesita (Vieira et al., 2021). A segunda maior reserva de elementos terras raras está situada no Brasil, com tamanho estimado de 22 milhões de toneladas, associada a carbonatitos. (DeFerreira et al., 2021). Os recursos monazíticos estão localizados principalmente entre o Rio de Janeiro e Fortaleza, cobrindo aproximadamente 643 km de extensão (Tao et al., 2022).

Uma das características mais importantes das terras raras é sua estrutura eletrônica. Com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, as terras raras possuem a camada 4f incompleta, blindada pelos elétrons das camadas 5s e 5p, que se encontram externamente, permitindo que esses orbitais sejam incorporados ao fotocatalisador TiO₂ (Al-Mamun et al., 2019; Lucas et al., 2015). Além disso, ao contrário dos metais de transição, o raio iônico dos elementos terras raras é significativamente maior que o do Ti⁴⁺ (Gupta et al., 2021).

Outra característica é que o raio atômico dos elementos terras raras diminui com o aumento do número atômico, ao contrário do que ocorre no restante da tabela periódica. Esse fenômeno é conhecido como contração dos lantanídeos (Tao et al., 2022). De acordo com a Figura 14, que apresenta as funções de distribuição radial eletrônica dos orbitais, os elétrons 4f estão mais próximos ao núcleo do que as camadas 5s, 5p e 6s, configurando a blindagem eletrônica (Lucas et al., 2015).

Figura 14 – Funções de distribuição radial eletrônica dos orbitais de elementos terras raras.



Fonte: (Lucas et al., 2015).

Apesar da camada 4f ter maior energia e ser a camada onde ocorrem as ligações químicas, esta pode permanecer vazia devido ao seu menor raio. Como as camadas mais externas estão preenchidas, os elementos de terras raras acabam apresentando propriedades químicas muito semelhantes. Dessa forma, os elementos de terras raras no estado sólido tendem a ter a mesma estrutura eletrônica que os íons livres (Lucas et al., 2015).

Os íons TR podem formar complexos com várias bases de Lewis (por exemplo, aldeídos, álcoois, ácidos, aminas, entre outros) utilizando os grupos funcionais com os orbitais f dos elementos de terras raras. Essa característica inibe a recombinação do par e^-/h^+ ao aprisionar os elétrons foto gerados, tornando os elementos de terras raras dopantes eficientes (Al-Mamun et al., 2019; Tang, Xiaoyu et al., 2022; Wang et al., 2020).

A dopagem com elementos TR ocorre por substituição e por alojamento nos interstícios. Uma camada de óxido de metais de terras raras pode se formar na superfície do fotocatalisador, interferindo no crescimento das nanoestruturas em 1D, atribuído ao raio iônico desses elementos (Gupta et al., 2021; Prakash et al., 2021). São formadas ligações TR-O-Ti na superfície do fotocatalisador, resultando em tamanho de cristalito reduzido (Al-Mamun et al., 2019; Prakash et al., 2021).

Esses elementos aumentam a capacidade e a taxa de adsorção dos catalisadores de TiO_2 . Além disso, os elétrons do orbital f podem afetar as estruturas eletrônicas do TiO_2 , estreitando o *band gap* do TiO_2 devido à formação de novos níveis intermediários de energia (Bao et al., 2019; Prakash et al., 2021; Tang, Xiaoyu et al., 2022; Vieira et al., 2018).

Os metais TR como dopantes para o TiO_2 podem aumentar a temperatura da TAR, aumentar a área superficial específica e atuar como sítios eficazes para a adsorção de poluentes orgânicos (Mazierski et al., 2020). De forma geral, a modificação do TiO_2 por dopagem com metais de TR resulta em aumento da atividade fotocatalítica, redução do *band gap*, inibição da recombinação do par e^-/h^+ , aumento da capacidade de adsorção (Gupta et al., 2021; Vieira et al., 2018) e aumento da estabilidade da fase anatase (Al-Mamun et al., 2019; Prakash et al., 2021).

Alguns estudos propõem que concentrações baixas de terras raras (0,1-1 % em massa) podem reduzir a taxa de recombinação do par elétron-buraco devido ao aprisionamento dos portadores de carga. Em concentrações elevadas (1-10 % em massa), o processo de recombinação ocorre tão intensamente que faltam pares e^-/h^+ para promover as reações de fotocatalise (Vieira et al., 2021).

O fotocatalisador TiO_2 dopado com cério geralmente apresenta uma redução do *band gap*, permitindo a ativação por luz visível, que é dependente da quantidade de cério e do método utilizado para preparar o fotocatalisador, sendo que um valor máximo para cério está na faixa de 0,025–0,6 % molar (Vieira et al., 2018).

A combinação de terras raras com outros dopantes não metálicos (codopagem) mostra um aprimoramento na degradação fotocatalítica de poluentes. Não-metals, como boro, nitrogênio, enxofre e outros, também podem ser usados na modificação de TiO_2 devido à sua capacidade de estender a banda de absorção de TiO_2 no espectro visível a um custo menor (Wang et al., 2020).

Diferentes rotas de dopagem do TiO_2 com terras raras podem ser utilizadas, como sol-gel e hidrotérmica. A metodologia sol-gel resulta em nanopartículas esféricas, enquanto o método hidrotérmico gera nanofios ou nanotubos, dependendo dos parâmetros de síntese/dopagem (Vieira et al., 2021).

3.5.1.4 Dopagem com elementos não metálicos

Outra estratégia para produzir fotocatalisadores com atividade melhorada sob luz solar ou visível é a dopagem de TiO_2 com não metais, como fósforo (P), enxofre (S), carbono (C) e nitrogênio (N) (Paumo et al., 2021; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019). Esta técnica aproveita a criação de novos subníveis de energia acima da banda de valência do TiO_2 (orbitais 2p ou 3p do dopante não metálico) em relação à banda de condução (orbitais 3d de titânio), reduzindo o *band gap* (Gupta et al., 2021; Paumo et al., 2021).

Na dopagem com elementos metálicos, são criados níveis de energia próximos à banda de condução, enquanto na dopagem com não metálicos, é a

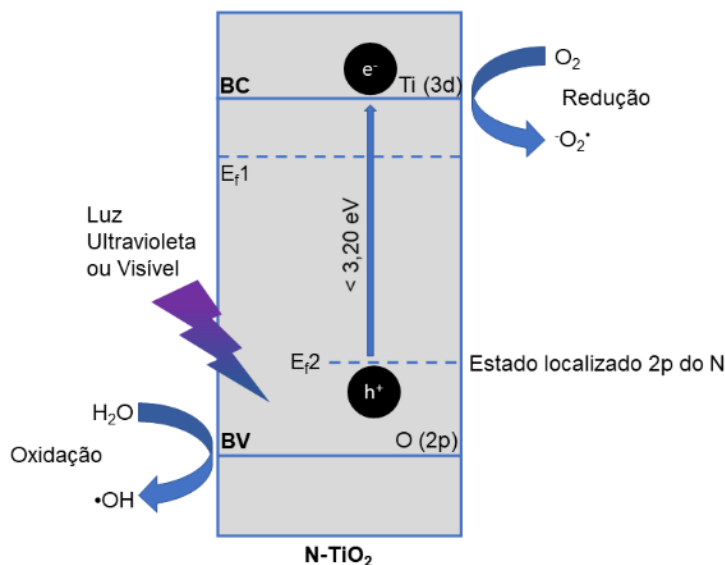
banda de valência do TiO_2 que é modificada (Gupta et al., 2021). A dopagem com elementos não metálicos é considerada superior à dopagem com metálicos devido à maior atividade fotocatalítica resultante, ao processo de dopagem mais simples e à maior estabilidade do fotocatalisador (Al-Mamun et al., 2019).

O tamanho atômico do nitrogênio é semelhante ao do oxigênio, portanto, a dopagem com nitrogênio em TiO_2 pode resultar na formação de ligações Ti-O-N/O-Ti-N-O, ou ser substitucional. Com a substituição parcial de oxigênio (O^{2-}) na rede cristalina, a dopagem com nitrogênio (N^{1-}) produzirá vacâncias de oxigênio, que podem aumentar o desempenho fotocatalítico do TiO_2 (Huang et al., 2021; Velardi et al., 2021). Além disso, a dopagem de elementos não metálicos na rede cristalina de TiO_2 pode criar defeitos nas superfícies devido ao aparecimento do Ti^{+3} (Gupta et al., 2021).

A introdução de vacâncias de oxigênio pode resultar no rearranjo dos átomos circundantes, afetando a concentração de hidroxilas na superfície do fotocatalisador. Essas vacâncias podem aprimorar a transferência de cargas entre e^-/h^+ fotogerados, além de interagir com o O_2 para gerar radicais $\bullet\text{O}_2^-$ (superóxidos). A geração de radicais superóxidos tem demonstrado alto desempenho fotocatalítico (Huang et al., 2021).

A inserção de dopantes não metálicos na matriz de TiO_2 , com eletronegatividade menor que a do oxigênio, desloca os níveis do orbital 2p da banda de valência para cima, reduzindo o *band gap*. Assim, os dopantes aniônicos são geralmente melhores do que os dopantes catiônicos, pois estendem a faixa de absorção de luz do UV para a luz visível (Arora et al., 2022). A Figura 15 mostra o mecanismo de transferência de cargas com a dopagem de TiO_2 com elementos não metálicos.

Figura 15 – Representação esquemática da transferência de cargas da dopagem com nitrogênio em TiO_2 .



Fonte: Adaptado de (Paumo et al., 2021).

Fotocatalisadores de N-TiO_2 com resposta em luz visível têm progredido nos últimos anos. Contudo, a capacidade de separar os elétrons fotoexcitados (e^-) dos buracos (h^+) ainda requer melhorias. O par e^-/h^+ não deve se recombinar antes de atingir a superfície e iniciar as reações fotocatalíticas (Assayehegn et al., 2020).

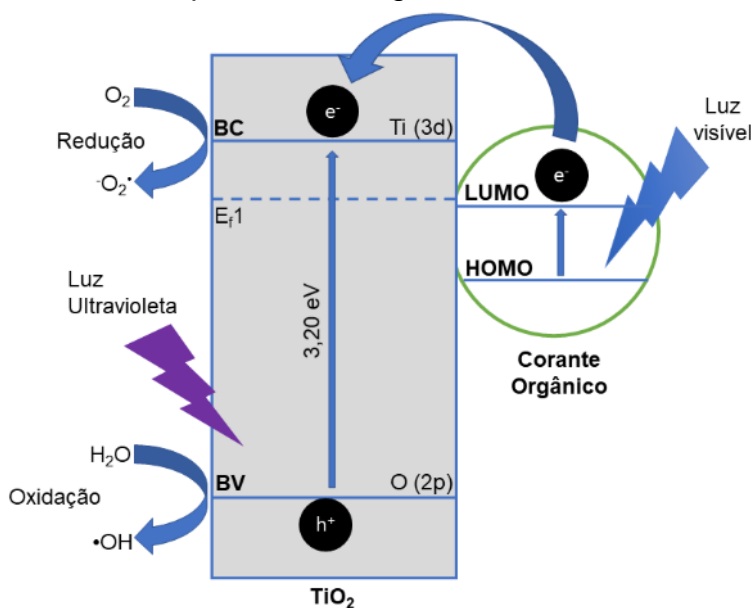
3.5.2 Sensibilização com corantes orgânicos

A sensibilização por corantes consiste em adsorver corantes orgânicos na superfície do fotocatalisador. Quando fotoexcitados na região da luz solar/visível, esses corantes promovem o elétron do HOMO (*highest occupied molecular orbital*) para o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (Arora et al., 2022; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

A Figura 16 apresenta o mecanismo de transferência de elétrons, onde os elétrons estimulados pela fotoexcitação HOMO-LUMO das moléculas de corante são transferidos para a banda de condução do fotocatalisador, promovendo as reações redox (Arora et al., 2022; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019). Esse processo gera EROs, que degradam poluentes orgânicos alvo, resultando no

aumento da atividade fotocatalítica ou na atividade na região do visível. A produção de células solares sensibilizadas por corante é uma das aplicações vantajosas dessa modificação de fotocatalisadores (Arora et al., 2022).

Figura 16 – Representação esquemática da transferência de elétrons de semicondutor sensibilizado por corante orgânico.



Fonte: Adaptado de (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

3.5.3 Heterojunções

Outra técnica é o acoplamento entre dois semicondutores, com o auxílio de um determinado método de síntese, formando heterojunções (Arora et al., 2022). Os semicondutores selecionados geralmente possuem propriedades complementares em relação à posição das bandas de energia e dos níveis de Fermi, criando mobilidade dos portadores de carga (Zhao et al., 2022). O acoplamento prolonga o tempo de recombinação dos portadores de carga foto gerados (Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019) e aumenta a eficiência fotocatalítica pela ampliação da faixa de absorção do comprimento de onda em comparação com o material não compósito (Arora et al., 2022).

A transferência de carga entre os semicondutores depende da localização das bandas de valência e condução de ambos os semicondutores. Há três possibilidades, denominadas heterojunção do tipo I, II e III (Zhao et al., 2022).

Na heterojunção tipo I, o semicondutor 1 apresenta a banda de condução em um nível maior e a banda de valência em um nível menor em relação ao semicondutor 2. Nesse caso, os elétrons migram para a banda de menor energia do semicondutor 2, enquanto os buracos se deslocam para o nível de maior energia da banda de valência. Dessa forma, elétrons e buracos se concentram em um único semicondutor, dificultando a separação de cargas (Arora et al., 2022; Zhao et al., 2022).

A heterojunção tipo II ocorre quando um semicondutor 1 possui a banda de condução em um nível maior, permitindo a transferência dos elétrons para a banda de condução do semicondutor 2. O mesmo ocorre para os buracos deixados na banda de valência; os buracos do semicondutor 2 (banda de valência em nível abaixo) podem ser transferidos para o semicondutor 1 (banda de valência em nível acima), tornando a separação elétron-buraco eficiente (Arora et al., 2022; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019).

Na heterojunção tipo III, ambas as bandas do semicondutor 1 estão acima das bandas do semicondutor 2, sem sobreposição, o que não favorece a transferência e a separação dos portadores de carga (Arora et al., 2022).

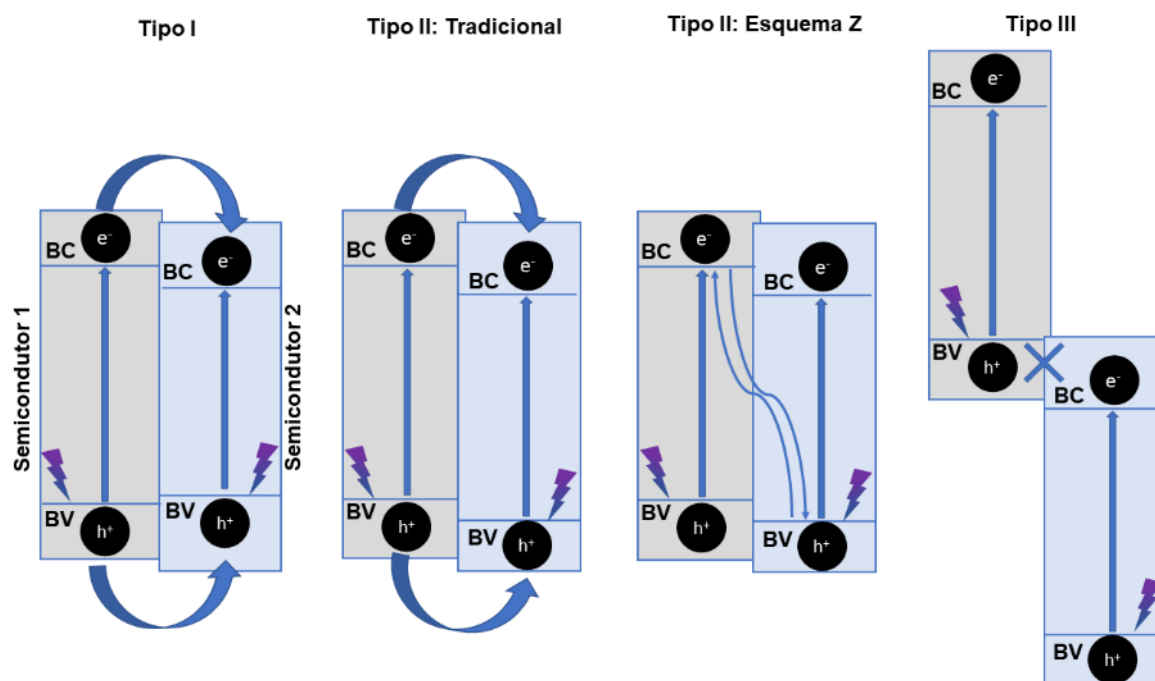
Apesar da heterojunção tipo II apresentar separação de cargas eficiente, essa heterojunção possui desvantagens, como a menor capacidade redutora das cargas fotogeradas devido ao movimento de elétrons para o semicondutor 2, que tem menor energia da banda de condução em comparação ao semicondutor 1. Isso também pode resultar em recombinação super-rápida dos portadores de carga devido ao baixo potencial redox desse tipo de acoplamento (Arora et al., 2022; Zhao et al., 2022).

Para superar essa desvantagem, é proposto um tipo diferente de heterojunção conhecido como esquema Z (*z-scheme*), derivado do processo de fotossíntese, que resulta em uma maior separação entre os portadores de carga fotogerados. A estrutura de um fotocatalisador de esquema Z é semelhante à de uma heterojunção

tipo II, porém o mecanismo de transferência de cargas é diferente (Arora et al., 2022).

No esquema Z, os elétrons foto gerados se deslocam da banda de condução do semicondutor 2 para a banda de valência do semicondutor 1, enquanto os elétrons da banda de condução do semicondutor 1 e os buracos da banda de valência do semicondutor 2 não participam da recombinação do par e^-/h^+ . Esses formam sítios ativos para oxidação e redução espacialmente separados, resultando em uma forte capacidade redox (Arora et al., 2022; Zhao et al., 2022). Na Figura 17, está ilustrado o mecanismo de transferência de cargas do acoplamento de semicondutores dos tipos I, II e III.

Figura 17 – Transferências de cargas das heterojunções do tipo I, II e III para acoplamento de semicondutores.



Fonte: Adaptado de (Zhao et al., 2022).

Em 2019, foi proposto um novo tipo de heterojunção, denominado esquema S (*S-scheme* ou *step-scheme*). Esse esquema seria uma alternativa para aprimorar o esquema Z direto. Entretanto, o mecanismo do movimento de cargas do esquema S ainda é incerto, necessitando de mais pesquisas. As heterojunções do esquema

S consistem em um fotocatalisador reduzido e outro oxidado, onde o fotocatalisador reduzido possui a energia de Fermi maior que o oxidado (Zhao et al., 2022).

A utilização de pontos quânticos (*quantum dots*) em TiO_2 em 1D demonstra aprimoramento das atividades ópticas e fotocatalíticas na luz visível. São utilizados como pontos quânticos outros semicondutores, como CdS, PbS, CdSe, ZnS, entre outros (Gupta et al., 2021). O mecanismo de transferência de elétrons é semelhante ao acoplamento entre semicondutores. A diferença, nesse caso, é que “ilhas” de um semiconductor são depositadas ao longo da estrutura de outro semiconductor nanoestruturado.

3.5.4 Inserção de defeitos na rede cristalina

Os defeitos gerados na rede de TiO_2 podem incluir vacâncias de oxigênio, titânio intersticial, lacunas de titânio e oxigênio intersticial. Também são observados defeitos eletrônicos, onde elétrons estão localizados próximos ao Ti^{3+} e buracos de elétrons próximos ao O^{2-} . Esses defeitos provocam desordem na matriz de dióxido de titânio. As vacâncias de oxigênio e o titânio intersticial atuam como doadores de elétrons, deslocando o nível de Fermi para a região inferior do *band gap*. Por outro lado, as vacâncias de titânio e o oxigênio intersticial são receptores de elétrons, criando um nível de Fermi na metade superior do *band gap* (Arora et al., 2022).

3.6 RECOBRIMENTOS FUNCIONAIS EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Recobrimentos funcionais são camadas na forma de filme depositadas sobre a superfície de um material, com o objetivo de conferir novas propriedades e/ou funcionalidades. Com recobrimentos funcionais, propriedades como atividade antimicrobiana, super-hidrofobicidade e super-hidrofilicidade podem ser conferidas às superfícies (Zhu et al., 2022).

Recobrimentos fotocatalíticos em revestimentos cerâmicos têm sido estudados há mais de 10 anos, conferindo propriedades não usuais, como autolimpeza e propriedades antibacterianas, agregando valor ao revestimento cerâmico além das aplicações tradicionais (Zhang et al., 2022). Durante esse período, várias empresas tentaram desenvolver revestimentos cerâmicos fotocatalíticos, mas muitas desistiram devido a direitos de propriedade intelectual ou baixa demanda (Silva, da et al., 2018).

Embora o mercado ainda seja limitado devido às incertezas sobre a eficácia dessas propriedades, revestimentos cerâmicos ditos fotocatalíticos estão sendo comercializados globalmente. Não há informações precisas sobre o volume produzido ou a área instalada, mas revestimentos cerâmicos fotocatalíticos constituem um nicho de mercado, focado em produtos e construções de alto nível (Silva, da et al., 2018). Atualmente, esses revestimentos são geralmente aplicados em sistemas de fachada ventilada de edifícios.

Em 2022, o Brasil foi o 3º maior produtor mundial e o 3º maior consumidor mundial de revestimentos cerâmicos, com uma produção total de 927 milhões de m², dos quais 21 milhões foram destinados para fachadas (com e sem recobrimento funcional) (ANFACER, 2024). Os principais desafios para a produção desses produtos incluem encontrar as condições ideais de processamento para minimizar o custo de produção e maximizar o desempenho fotocatalítico (Silva, da et al., 2018).

Para a produção de revestimentos cerâmicos com recobrimento fotocatalítico, alguns aspectos do processo devem ser observados, como: (i) temperatura de queima, (ii) interação entre o dióxido de titânio e o substrato, (iii) adesão das partículas de TiO₂ ao substrato, e (iv) possíveis alterações no aspecto superficial do revestimento. A falta de controle sobre um desses parâmetros pode afetar o desempenho do produto (Silva, da et al., 2018).

Entretanto, nem todos os parâmetros tecnológicos a serem controlados durante o processamento são completamente compreendidos. Alguns estão relacionados com a necessidade de imobilização do fotocatalisador por meio de técnicas de deposição do pó e sinterização (Silva, da et al., 2018). A temperatura

impacta diretamente na adesão e na atividade fotocatalítica de revestimentos cerâmicos fotocatalíticos (Zhang et al., 2022).

A fabricação de revestimentos cerâmicos com recobrimento fotocatalítico em uma única etapa de queima ainda é um desafio. Essas condições de processamento podem resultar na necessidade de uma etapa adicional de recozimento com temperaturas inferiores às comumente utilizadas, geralmente entre 500 e 900 °C, para evitar a TAR, mas suficientemente altas para obter a adesão das partículas de TiO₂ no revestimento cerâmico (Silva, da et al., 2018).

Essa etapa adicional impacta na logística de produção e nos custos de fabricação. Esse custo superior valerá a pena se a nova funcionalidade for reconhecida pelo mercado, sendo sustentável se garantir uma performance de longo prazo (Silva, da et al., 2018). A TAR é uma desvantagem para o uso de TiO₂ em revestimentos funcionais para cerâmica, devido às altas temperaturas de fabricação dos revestimentos cerâmicos. Além disso, a ativação fotocatalítica do TiO₂ sob luz UV limita seu uso em aplicações internas (Mathew et al., 2020).

Diante desse cenário, alguns esforços têm sido feitos para melhorar o desempenho de recobrimentos fotocatalíticos para revestimentos cerâmicos. O uso de fotocatalisadores acoplados ou dopantes pode ser uma alternativa para aumentar o desempenho (Silva, da et al., 2018). Um fotocatalisador modificado pode ser usado para aumentar o desempenho em revestimentos cerâmicos. Apesar de muitas pesquisas aumentarem a atividade fotocatalítica no ultravioleta e no visível utilizando a dopagem, poucas utilizaram o revestimento cerâmico como substrato (Silva, da et al., 2018). Zhao et al. (2019) apresentaram um método para a preparação de esmalte vitrocerâmico de anatase por cristalização, sendo avaliado o desempenho fotocatalítico do revestimento cerâmico. Jiang et al. (2019) produziram revestimentos cerâmicos para remoção de poluentes NO sob luz visível. Para isso, foi produzido um filme fino de TiO₂ tridopado com N, F e Fe por sol-gel. Já Ferreira-Neto (2021) aplicou em revestimento cerâmico um filme fino de SiO₂@TiO₂ em uma estrutura *core@shell*. Esse fotocatalisador foi produzido pelo método de sol-gel. Zhang et al. (2022) focaram na atividade bactericida no

revestimento cerâmico. Para isso prepararam Ag/TiO₂ pelo método sol-gel e pulverizaram este sobre placas cerâmicas esmaltadas.

Embora apenas esses dopantes tenham sido utilizados em fotocatalisadores com aplicação em revestimentos cerâmicos, uma variedade de outros dopantes tem sido explorada na literatura para outras aplicações. Com isso, é possível aproveitar o conhecimento gerado nos últimos anos para acelerar a transferência tecnológica para a indústria de revestimentos cerâmicos (Silva, da et al., 2018).

Os dopantes de TiO₂ propostos e já estudados para aplicação em revestimentos cerâmicos incluem: Ag (Zhang et al., 2022), ZnTiO₃ (Ke et al., 2014), Nb₂O₅ (Silva, da, Dondi e Hotza, 2017), W (Vaiano et al., 2014), Ni (Barmeh, Nilforoushan e Otroj, 2018) e tridopagem com N, F e Fe (Jiang et al., 2019), além do desenvolvimento de esmaltes com anatase (Zhao et al., 2019) e estruturas SiO₂@TiO₂ (Ferreira-Neto et al., 2021). Entre esses trabalhos, apenas três obtiveram atividade fotocatalítica apenas com luz visível (Barmeh, Nilforoushan e Otroj, 2018; Jiang et al., 2019; Zhang et al., 2022).

Os resultados obtidos com pós de fotocatalisadores geralmente não coincidem com os do revestimento final, pois a sinterização das partículas de titânio reduz a área superficial disponível para a reação de fotocatalise, o que resulta em uma diminuição considerável na fotoatividade (Silva, da et al., 2018).

A presença de recobrimento fotocatalítico pode afetar algumas características, como cor, brilho e rugosidade. A condição ideal é que o recobrimento altere o mínimo possível as características do revestimento. Contudo, devido ao alto índice de refração da titânia e à necessidade de área superficial para ocorrer a fotocatalise, geralmente ocorrem alterações nesses aspectos (Silva, da et al., 2018).

Embora uma superfície com alta rugosidade apresente baixa facilidade de limpeza, ela oferece maior área superficial disponível. Como a reação de fotocatalise necessita de área para ocorrer o contato entre o fotocatalisador e a matéria orgânica, uma alta rugosidade é atribuída a uma maior atividade fotocatalítica (Silva, da et al., 2018).

O brilho pode ser afetado pela quantidade de TiO₂ depositada e pela temperatura de recozimento. Quanto maior a temperatura e a quantidade de TiO₂

depositada, menor o brilho resultante (Silva, da et al., 2018). A maioria dos fabricantes recomenda revestimentos cerâmicos fotocatalíticos para paredes, pois o mecanismo de degradação entre chão e parede é diferente. Revestimentos para chão estão sujeitos à abrasão mecânica pelo tráfego de pessoas e à limpeza pesada, o que pode retirar ou inativar o recobrimento fotocatalítico (Silva, da et al., 2018).

Existem algumas normas vigentes para avaliação do desempenho de filmes finos fotocatalíticos em cerâmica. Para a avaliação das propriedades de autolimpeza e degradação da matéria orgânica, há normas internacionais como: ISO 27448, ISO 10678, ISO 21066 e ISO 22197. Em relação às propriedades antimicrobianas, as normas incluem: ISO 27447, ISO 18061 e ISO 13125. Ressalta-se a complexidade da execução dessas normas, devido à necessidade de aparatos e equipamentos específicos ou pela expertise em microbiologia, que não é comum entre os fabricantes de cerâmica.

Embora alguns fabricantes aleguem possuir laudos segundo essas normas, os resultados relevantes nem sempre são expressos nos termos definidos pelas normas. Não existe uma correlação direta entre super-hidrofilicidade, descoloração do corante e decomposição de NO_x. A relação entre a degradação de corantes e a propriedade de autolimpeza permanece sem resposta (Silva, da et al., 2018).

O desenvolvimento de revestimentos cerâmicos fotocatalíticos tem como foco a atividade fotocatalítica e a autolimpeza, enquanto a propriedade antimicrobiana ainda é pouco estudada industrialmente (Silva, da et al., 2018). Mesmo após a pandemia de Covid-19 em 2020, há uma carência de estudos científicos sobre recobrimentos antimicrobianos para cerâmica.

3.6.1 Recobrimentos fotocatalíticos comerciais para revestimentos cerâmicos

Atualmente, alguns fabricantes de revestimentos fotocatalíticos para revestimentos cerâmicos estão presentes no mercado, destacando-se a empresa japonesa Toto e a irlandesa Kastus. A empresa Toto comercializa o revestimento *Hydrotect*®, que inclui uma linha de revestimentos antimicrobianos combinando metais nobres com dióxido de titânio e uma linha de revestimentos fotocatalíticos à base de dióxido de titânio, ambos para aplicação em segunda queima. No Brasil, a *Mohawk* Brasil (grupo Mohawk Industries) comercializa a linha *Cleantec*® com o revestimento *Hydrotect*®, destinado a fachadas de edifícios (ELIANETEC, 2024).

A empresa *Kastus Technologies* também oferece revestimentos fotocatalíticos e antimicrobianos. O revestimento antimicrobiano à base de cobre é projetado para primeira queima em revestimentos cerâmicos, enquanto o revestimento fotocatalítico é destinado para segunda queima, em temperaturas de até 1000° C, e é ativado por luz visível (KASTUS, 2022).

Também merece destaque a linha de revestimentos cerâmicos *Active Surfaces*® da empresa italiana *Iris Ceramica*, que oferece um produto com revestimento fotocatalítico de dióxido de titânio e prata, fruto de uma parceria entre a *Iris Ceramica* e a Universidade de Milão (IRIS CERÂMICA, 2024).

Observa-se que há pouca oferta de revestimentos fotocatalíticos comerciais destinados a revestimentos cerâmicos, indicando a necessidade de maiores estudos e desenvolvimento nessa área.

3.6.1.1 Autolimpeza

A propriedade de autolimpeza e purificação do ar resulta de um efeito sinérgico. As reações redox fotoinduzidas dos compostos adsorvidos na superfície do fotocatalisador, juntamente com as propriedades super-hidrofílicas, geram essas características (Janczarek et al., 2022). Um revestimento com propriedade autolimpante pode reduzir seu custo de manutenção (Simon et al., 2021). A modificação da superfície de materiais de construção, como os revestimentos

cerâmicos com recobrimentos autolimpantes, facilita a limpeza da superfície (Barmeh, Nilforoushan e Otraj, 2018). Esses recobrimentos têm importantes perspectivas de aplicação em superfícies anti-incrustantes e antiembaçamento de equipamentos (Wang et al., 2022).

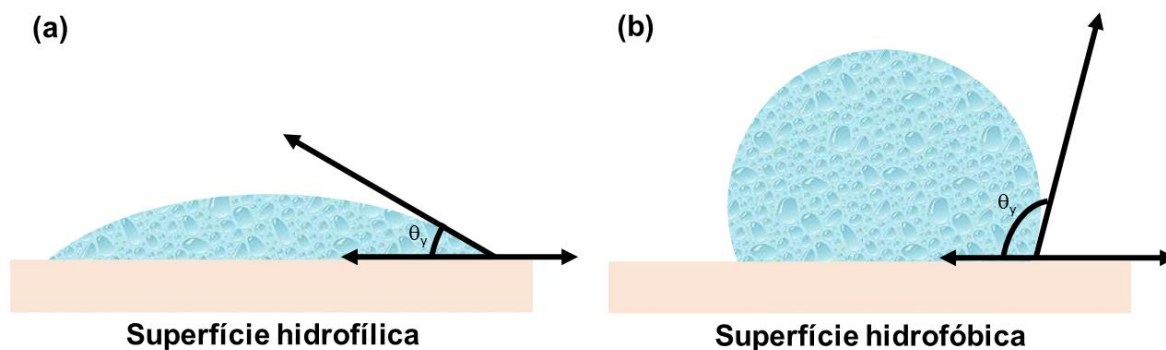
Como estratégia industrial, o TiO_2 tem sido utilizado para desenvolver recobrimentos autolimpantes devido às suas propriedades super-hidrofílicas fotoinduzidas (Wang et al., 2022). Em aplicações externas, é possível utilizar a luz solar e a água da chuva para manter as superfícies limpas (Simon et al., 2021).

As superfícies autolimpantes são classificadas como super-hidrofílicas ou super-hidrofóbicas, ambas promovendo a remoção de sujeira pela ação da água (Janczarek et al., 2022; Simon et al., 2021). O que determina se a superfície é hidrofílica ou hidrofóbica é o ângulo de contato. O ângulo de contato é o ângulo formado por uma gota de água sobre uma superfície, medido na fronteira das três fases: sólida (superfície), líquida (água) e gasosa (ar) (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015; Simon et al., 2021).

Para superfícies super-hidrofóbicas, ocorre a repelência da água e baixa aderência na superfície, devido à baixa energia superficial. Com isso, as gotas de água rolam rapidamente da superfície, carregando as sujidades. Nesse caso, o ângulo de contato (θ) é superior a 150° . Já para superfícies super-hidrofílicas, as gotas tendem a se espalhar completamente, formando uma película de água devido à alta energia superficial, o que também facilita a lavagem de contaminantes depositados na superfície (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015; Janczarek et al., 2022; Wahab et al., 2023). Nesse último caso, o ângulo de contato (θ) é inferior a 10° (Wahab et al., 2023; Wang et al., 2022). Esses fenômenos são definidos como molhabilidade (Wahab et al., 2023).

A Figura 18 mostra o comportamento de uma gota de água em superfície hidrofílica e hidrofóbica.

Figura 18 – Representação esquemática de uma gota de água em diferentes superfícies: (a) superfície hidrofílica e (b) superfície hidrofóbica.



Fonte: (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015)

Os recobrimentos inorgânicos podem ser divididos em dois grupos: com molhabilidade intrínseca ou com molhabilidade fotoinduzida. No primeiro grupo estão materiais que são naturalmente hidrofílicos, como o dióxido de silício (SiO_2) e o dióxido de zircônio (ZrO_2). O segundo grupo inclui materiais que possuem resposta fotoinduzida, como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) (Wahab et al., 2023).

A maioria dos recobrimentos hidrofílicos também possui propriedades fotocatalíticas (resposta fotoinduzida). Devido à atividade fotocatalítica na presença de luz ultravioleta, esses recobrimentos degradam a sujeira orgânica aderida à superfície e estimulam a natureza hidrofílica do recobrimento, utilizando a água da chuva para limpar a superfície (Simon et al., 2021; Zhu et al., 2022). A convergência entre essas duas propriedades em um único recobrimento resulta em superfícies com excelente capacidade de autolimpeza. No entanto, vale lembrar que também existem revestimentos hidrofílicos sem propriedades fotocatalíticas (molhabilidade intrínseca) (Zhu et al., 2022).

A superfície do dióxido de titânio consiste em cinco átomos coordenados de Ti, com a sexta posição ocupada pela água ou OH^- . Ao ser exposto à luz ultravioleta, os elétrons foto gerados reduzem o Ti^{+4} ao estado Ti^{+3} , e consequentemente, o átomo de oxigênio é removido, criando vacâncias de oxigênio na superfície. A presença de tais defeitos estruturais resulta na formação de domínios hidrofílicos, aumentando a afinidade por íons hidroxila, que são criados

pela dissociação de moléculas de água quimicamente adsorvidas (Janczarek et al., 2022; Simon et al., 2021; Wahab et al., 2023).

Porém, quando a exposição à luz ultravioleta é cessada, ocorre a recombinação do par e^-/h^+ , fazendo com que a super-hidrofilicidade seja convertida em hidrofilicidade (Padmanabhan e John, 2020; Wahab et al., 2023). Assim, pode-se afirmar que o estado super-hidrofílico fotoinduzido, com grande energia superficial, é um estado metaestável (Padmanabhan e John, 2020). A equação abaixo descreve a formação da vacância de oxigênio.



Onde:

O^{\times}_o = notação de defeito de Kröger-Vink, nesse caso um íon O_2^- ;

VO = vacância de oxigênio;

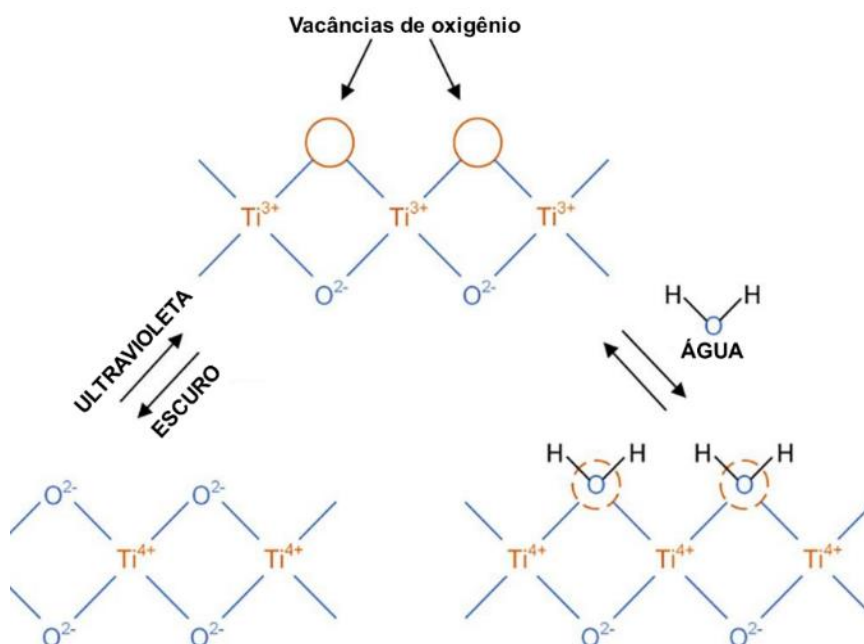
e' = elétron *quasi*-livre.

Outra forma de descrever o fenômeno de super-hidrofilicidade é utilizando as equações 15 e 16.



Na Figura 19 consta o mecanismo de fotoindução para resultar em superfícies hidrofílicas.

Figura 19 – Hidrofilicidade fotoinduzida causada pela formação de vacâncias de oxigênio na superfície do TiO_2 .



Fonte: (Janczarek et al., 2022).

Uma camada de água é quimicamente adsorvida (quimissorção) na superfície devido à hidrofilicidade. Devido às forças de Van der Waals e às pontes de hidrogênio, mais camadas de água podem ser adsorvidas, criando uma barreira entre a superfície e possíveis contaminantes, que podem ser facilmente removidos (Janczarek et al., 2022; Simon et al., 2021).

3.6.1.1.1 Molhabilidade

Dois fatores devem ser considerados na molhabilidade: a química da superfície e a topografia (Simon et al., 2021; Wahab et al., 2023). A molhabilidade de uma superfície depende da presença de grupos polares. Grupos como hidroxila (OH), carboxila (COOH), éster (COOR), amino (NH_2), amida (NHCOR), sulfônico (SO_3H) e dihidrogenofosfato (PO_4H_2) formam interações de dipolo e ligações de hidrogênio com moléculas de água (Wahab et al., 2023).

A equação de Young descreve o ângulo de contato das interações de interface no equilíbrio termodinâmico. Esse ângulo de contato é eficiente para expressar as características de molhabilidade de uma superfície (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015; Wahab et al., 2023).

$$\cos \theta_y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (17)$$

Onde:

θ_y = ângulo de contato do líquido sobre a superfície sólida;

γ_{LV} = energia interfacial por unidade de área entre líquido-vapor;

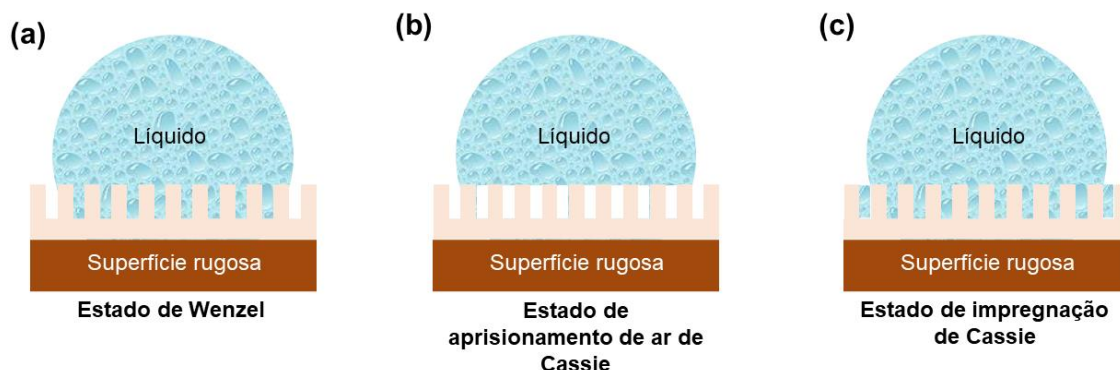
γ_{SV} = energia interfacial por unidade de área entre sólido-vapor;

γ_{SL} = energia interfacial por unidade de área entre sólido-líquido.

Porém, a equação de Young é válida apenas para superfícies rígidas ideais que sejam quimicamente homogêneas, inertes e topograficamente lisas, o que não ocorre em superfícies reais (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015; Wahab et al., 2023).

A rugosidade da superfície pode influenciar o ângulo de contato: superfícies mais lisas resultam em menores ângulos de contato, enquanto superfícies mais rugosas aumentam o ângulo de contato (Silva, da et al., 2018; Wahab et al., 2023). Existem três modelos para corrigir a influência da rugosidade na molhabilidade. Na Figura 20, é possível visualizar os três modelos: (a) estado de Wenzel, (b) estado de aprisionamento de ar de Cassie-Baxter e (c) estado de impregnação de Cassie-Baxter.

Figura 20 – Modelos de molhabilidade em superfícies rugosas: (a) estado de Wenzel, (b) estado de aprisionamento de ar de Cassie e (c) estado de impregnação de Cassie.



Fonte: (Wahab et al., 2023)

O modelo de Wenzel propõe a manipulação da rugosidade da superfície para alterar o ângulo de contato e, conseqüentemente, a molhabilidade (Padmanabhan e John, 2020; Wahab et al., 2023). Baseia-se no fato de que uma superfície rugosa possui maior área superficial, proporcionando maior área de contato entre sólido e líquido. Esse modelo considera que a gota de líquido preenche todas as cavidades da superfície (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015; Wahab et al., 2023). A equação de Wenzel está descrita a seguir.

$$\cos \theta_w = R_f \cos \theta_y \quad (18)$$

Onde:

θ_w = ângulo de contato medido em superfície áspera;

θ_y = ângulo de contato descrito pela equação de Young;

R_f = fator de rugosidade da superfície. Que é definido como a razão entre a área superficial geométrica e a área superficial real.

Para uma superfície rugosa, o ângulo de contato está relacionado ao ângulo de contato em uma superfície lisa (determinado pela equação de Young) e pelo fator de rugosidade da superfície (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015). De acordo com o

modelo de Wenzel, a super-hidrofilicidade ou super-hidrofobicidade é aumentada quando a rugosidade é maior que 1 ($R_f > 1$). Segundo esse modelo, uma superfície com $\theta_y < 60^\circ$ e rugosidade entre 1 e 1,22 apresentará natureza super-hidrofílica. Para o modelo de Wenzel, a superfície não deve apresentar heterogeneidades (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015; Padmanabhan e John, 2020).

Para abordar essa limitação, existe o modelo de Cassie-Baxter. No estado de aprisionamento de ar de Cassie, a gota de água não penetra nas cavidades da superfície rugosa, desfazendo a interface sólido-vapor e formando as interfaces sólido-líquido e líquido-vapor. Esse efeito imita o efeito lótus (Banerjee, Dionysiou e Pillai, 2015; Padmanabhan e John, 2020; Wahab et al., 2023). A equação a seguir descreve o modelo Cassie-Baxter para o aprisionamento de ar.

$$\cos \theta_{AC} = -1 + \varphi_{SL}(\cos \theta_y + 1) \quad (19)$$

Onde:

θ_{AC} = ângulo de contato aparente do aprisionamento de ar de Cassie;

φ_{SL} = área fracionária da interface sólido/líquido;

θ_y = ângulo de contato em uma superfície lisa (equação de Young).

O modelo de Cassie-Baxter também considera a situação em que, em uma superfície rugosa, a água impregna nas cavidades, alterando a forma de interação entre o líquido e a superfície (Wahab et al., 2023). Nesse caso, a equação do modelo de Cassie-Baxter é modificada conforme a seguir para refletir essa condição específica.

$$\cos \theta_{CA} = 1 + \varphi_{SL}(\cos \theta_y - 1) \quad (20)$$

O líquido pode impregnar mais nos vales de maior escala do que nos menores. Ocorre uma alta adesão entre o líquido e a superfície. Assim, a gota de água adere

bem à superfície e não cairá mesmo virada de cabeça para baixo (Wahab et al., 2023). Há também o modelo de Miwa-Hashimoto, baseado em estudos em superfícies super-hidrofóbicas em superfície inclinada, que une os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter com a equação a seguir (Borras e González-Elipe, 2010; Miwa et al., 2000).

$$\cos\theta_{MH} = r_{MH} \times \varphi_{MH} \times \cos\theta_Y + \varphi_{MH} - 1 \quad (21)$$

Onde:

θ_{MH} = ângulo de contato no equilíbrio em superfície rugosa (modelo Miwa-Hashimoto);

r_{MH} = razão entre área lateral e área da base do pico que compõe a rugosidade;

φ_{SL} = área fracionária superficial em contato com o líquido;

θ_y = ângulo de contato em uma superfície lisa (equação de Young).

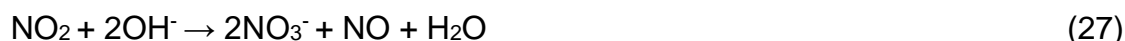
Para materiais porosos, o líquido pode invadir a porosidade por ação capilar, resultando no efeito de super-hidrofilicidade. Assim, essa propriedade pode ser manipulada pela rugosidade e pela porosidade da superfície (Padmanabhan e John, 2020).

3.6.1.2 Purificação do ar

A poluição do ar é proveniente de produtos químicos de origem antropogênica, sendo associada principalmente ao setor de transportes. Esse problema impacta diretamente a qualidade de vida, especialmente em áreas urbanas. Os principais tipos de contaminantes atmosféricos incluem óxidos nítricos (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de enxofre (SO₂) (Janczarek et al., 2022).

As formas mais comuns de NO_x são NO e NO₂. A rota de foto-oxidação depende da conversão de NO em HNO₃ na presença de um fotocatalisador (Janczarek et al., 2022). A seguir, estão as reações que ocorrem com NO_x e com

os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxido ($-\text{O}_2\bullet$), gerados previamente devido à formação de cargas fotoinduzidas.



Os COVs são um grupo de compostos orgânicos que podem causar problemas de saúde, presentes principalmente em ambientes internos. O formaldeído (HCHO) é um composto carbonílico identificado como um desses COVs, cuja origem está associada ao uso de materiais de construção, tintas e diversos produtos do cotidiano. A oxidação fotocatalítica em vários estágios do HCHO pelos EROs resulta na mineralização completa em dióxido de carbono e água (Janczarek et al., 2022).

3.6.1.3 Ação antimicrobiana

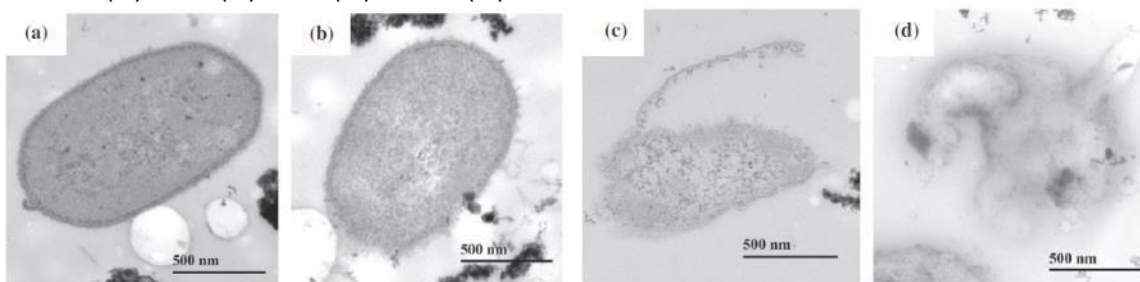
Recobrimentos fotocatalíticos podem ser considerados uma alternativa para desinfetar patógenos de superfícies, como telas *touchscreen* ou cerâmicas (Kumaravel et al., 2021). A propriedade da titânia de desinfecção fotoinduzida é útil em ambientes microbiologicamente sensíveis, como instalações médicas e plantas de processamento de alimentos (Janczarek et al., 2022).

O mecanismo de ação das EROs difere entre bactérias e vírus. Para as bactérias, inicialmente ocorre uma alteração no formato da célula. Em seguida, as EROs atacam a membrana celular, provocando a peroxidação dos lipídios, o que permite sua entrada no interior da célula. Esse processo pode levar à fragmentação das células. Apesar do mecanismo de autodefesa das bactérias, que permite

reparação e crescimento, a desinfecção fotocatalítica causa danos graves, resultando em vazamento ou dano ao DNA/citoplasma (Janczarek et al., 2022; Kumaravel et al., 2021).

Para os vírus, o mecanismo difere por não possuírem membrana celular, citoplasma ou metabolismo energético. As camadas externas dos vírus, compostas por proteínas, são atacadas pelas EROs, provocando sua oxidação e resultando no vazamento do RNA envelopado (Kumaravel et al., 2021). A Figura 21 ilustra o dano causado à bactéria *E. coli* quando exposta a microesferas de material fotocatalítico ativado por luz visível.

Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da bactéria *E. coli* tratada fotocataliticamente com microesferas de CdIn_2S_4 sob irradiação de luz visível. (A) 0 h, (B) 3 h, (C) 6 h e (D) 15 h.



Fonte: (Wang et al., 2015).

4 ESTADO DA ARTE DE DOPANTES INSERIDOS EM TiO₂

Nos subcapítulos 4.1 a 4.5 foram levantados trabalhos de dopagem de TiO₂ com cério, európio e nitrogênio e codopagem com cério e nitrogênio e európio e nitrogênio. O levantamento dos trabalhos sobre a temática dióxido de titânio dopado foi realizado na base de dados *Science Direct*.

4.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM CÉRIO

Foram utilizados os termos TiO₂ AND Cerium AND Doped no campo de pesquisa avançada “título, resumo ou palavras-chave”. O período de anos foi especificado como 2014 até 2025 sendo o levantamento finalizado em setembro de 2024. Foram reportados 20 artigos que possuem correlação com o tema desta tese.

De acordo com a Tabela 02, o método de síntese/dopagem mais utilizado é o sol-gel. Esse método de dopagem resulta em nanopartículas esféricas. A segunda rota mais utilizada é a hidrotérmica. Nesse caso, a morfologia obtida é de nanofolhas, nanotubos ou nanofios, dependendo dos parâmetros da reação utilizados. De forma geral, o método hidrotérmico alcança maiores áreas superficiais. Em todos os casos a forma do dopante utilizado foi o nitrato de cério, devido à facilidade de solubilização. Um ponto que vale ressaltar é a utilização de novas formas de dopagem, como a automontagem induzida por evaporação (EISA).

Em relação ao percentual do dopante, de acordo com os trabalhos na Tabela 02, o percentual ótimo se encontra entre 0,50 e 1,0 % em razão mássica. Em percentuais maiores que 1,0 % a atividade fotocatalítica começa a ser reduzida. Outro ponto importante é que geralmente se observa a inibição do par e⁻/h⁺ e redução do tamanho de cristalito com a inserção do cério da estrutura. Ocorre a atividade no visível e há melhora da atividade no ultravioleta. Isso é atribuído a presença de Ce⁺³, que gera vacâncias de oxigênio.

Vale ressaltar que nem todos os trabalhos citam a intensidade de irradiação, o que dificulta a comparação de resultados. Já outros utilizam intensidades que não

são alcançadas pelo sol na superfície terrestre (12 W/m^2). Além disso, no visível, o espectro da lâmpada utilizada também deve ser observado. A lâmpada pode possuir baixa intensidade em comprimentos de ondas específicos, podendo coincidir com a faixa de excitação do fotocatalisador. Esse fato pode ser solucionado utilizando lâmpadas LED e correlacionado com resultados de *band gap*.

Tabela 02 – Estudos sobre dopagem com cério em TiO₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.

% Ce	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Refer.
					Area surp.	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
1 – 5 % em razão mássica	P25	Hidrotérmica alcalina (130 °C – 20 h)	Ácido Fórmico	Lâmpada UVA: 2,5 mWcm ²	173 m ² g ⁻¹ para 1,0 % com 400 °C no tratamento térmico	2,62 eV para 1,0 % com 400 °C no tratamento térmico	Nanotubos	1,0 % de Ce posterga a TAR e inibe a recombinação do par e ⁻ /h ⁺ . Maior taxa de degradação em relação ao P25 no UV. Maior temperatura do tratamento térmico ocorre redução da área superficial	(Meksi et al., 2015)
0,6 – 1,40 % em razão mássica	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Amônia	Lâmpada de vapor de Hg: 8 W	93 m ² g ⁻¹ para 1,20 %	3,00 eV para 1,20 %	-	Maior taxa de decomposição para 1,20 % em relação ao P25 no UV. NH ₃ foi decomposta em H ₂ e N ₂	(Reli et al., 2015)
Razão molar Ce/Ti de 0,5 – 1,5 %	Tetrabutóxido de titânio	Sol-gel	Rodamina	Lâmpada de Xênon: 500 W a 10 cm do reator	27,67 m ² g ⁻¹ com 1,0 % de Ce/Ti.	2,70 eV para 1,0 de Ce/Ti	NPs de 200-300 nm	Degradação de 83,43 % em 300 min em relação a 21,56 % do TiO ₂ não dopado. Dopagem não alterou área superficial	(Wang, B. et al., 2015)
0,5-3,0 % em razão mássica	Tetracloroeto de titânio	Sol-gel com auto-ignição	Dióxido de carbono	Lâmpada UV de Hg: 9 W e 1,70 mWcm ²	91,3 – 121,3 m ² g ⁻¹	-	NPs esféricas de 20 nm	Melhor resultado para 1,0 % de Ce com inibição do crescimento de cristalito e recombinação do par e ⁻ /h ⁺	(Xiong et al., 2015)
1-30 % em razão mássica	P25	Hidrotérmica alcalino (130 °C – 8 h)	-	-	-	3,16 – 2,54 eV	Nanofolhas e nanotubos	Alteração da morfologia e redução do <i>band gap</i> para região do visível	(Cheng et al., 2016)
Razão molar Ce/Ti de 0,2 – 2,0 %	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Água residual têxtil	Lâmpada de UV: 30 W a 15 cm do reator	152 – 191 m ² g ⁻¹	2,6 eV para 0,60 % de Ce	-	Inserção do Ce na matriz de TiO ₂ . Para 1 %Ce-TiO ₂ houve 40 % de redução do COT e 55 % de descoloração no UV	(Touati et al., 2016)

% Ce	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Refer.
					Area surp.	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
Razão molar Ce/Ti de 0,4 %	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Efluentes sulfurados de refinaria	Lâmpada de tungstênio: 100 W e 220 Wm ²	-	2,7 eV	NPs esféricas	Redução do <i>band gap</i> para a região da visível e maior produção de hidrogênio a partir do efluente irradiado por UV	(Bharatvaj, Preethi e Kanmani, 2018)
1,0 % em razão molar	Isopropóxido de Titânio (IV)	Automontagem induzida por evaporação (EISA)	Rodamina 6G	Lâmpada de UV: 9 W no centro do reator	191,0 m ² g ⁻¹ para precursor Nitrate de Cério com tratamento térmico a 500 °C	2,35 eV para precursor Nitrate de Cério com tratamento térmico a 500 °C	Pseudo-esferas	Para precursor sulfato de cério e amônio, a área superficial foi menor com tamanho de poro maior. Melhor resultado foi Ce/TiO ₂ com precursor sulfato de cério e amônio a 500°C (72 % de descoloração)	(Lutic et al., 2018)
0,09 – 0,57 % em razão molar	P25	Hidrotérmica alcalino (120 °C – 24 h)	Azul de metileno e PVP	Lâmpada de vapor de Hg: 41 Wm ²	107,9 m ² g ⁻¹ para 0,29 %	~3,20 eV	NPs, nanofolhas, nanotubos abaixo de 100 nm	A reação hidrotérmica resulta em nanotubos/nanofios. Com a dopagem, o mecanismo de reação gera mais ¹ O ₂ do que •OH. Melhor resultado para 0,29 % de Ce. Aumenta a atividade no visível e diminuiu no ultravioleta	(Vieira et al., 2018)
0,1-0,8 % atômico	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Etinilestra-diol (EE2)	Simulador solar (Oriel, modelo 9600)	-	3,06 – 2,43 eV	-	Melhor resultado para 0,30 % de Ce	(Martin, Alfano e Satuf, 2019)
2 %-8 % em razão molar	Titânio (IV)bis (etilaceto-acetato) diisopropóxido	Sol-gel	Tiofeno	Lâmpada de vapor de Hg: 200 W com filtro de UV	-	-	NPs esféricas de 10 nm	Ce/TiO ₂ exibiu uma fotocorrente menor que o TiO ₂ indicando inibição do par e ⁻ /h ⁺	(Poo-arpom et al., 2019)

% Ce	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Refer.
					Area surp.	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
0,2 – 1,5 % atômico	Sulfato de óxido de titânio (IV) ácido sulfúrico hidratado	Hidrotérmica alcalino (150 °C – 24 h)	Butanona	Lâmpada de Xênon: 35 W com 23,6 mWcm ² e Lâmpada de vapor de Hg: 3,6 mWcm ²	38,91 – 55,66 m ² g ⁻¹	3,20 – 2,80 eV	Pseudo nanocubos (brookita) e pseudo-esferas (anatase) de 20 a 30 nm.	A atividade fotocatalítica foi dependente da concentração do dopante. O Ce ⁴⁺ substituiu o Ti ⁴⁺ na rede de TiO ₂ . Na luz visível, 0,5 %Ce-TiO ₂ obteve eficiência de remoção 4 vezes maior que o P25	(Shayegan, Haghghat e Lee, 2020)
0,1 – 5,0 % em razão mássica	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Amido <i>black</i> 10B (AB 10B)	Lâmpada de vapor de Hg: 27,5 mW	-	3,34 – 3,18 eV	-	Maior taxa de degradação para 1,0 % de Ce no UV em relação ao TiO ₂ sem dopagem	(Hamdi et al., 2021)
0,2 – 1,0 % em razão mássica	Tetrabutóxido de titânio	Sol-gel	NOx	LED 16,8 W: 1000 lx	12,2 – 16,1 m ² g ⁻¹	3,2 – 2,80 eV	Micropartículas esféricas de 153 nm	Melhor resultado para 0,8 % de Ce (2,8 vezes maior degradação de NOx. Novos níveis de energia abaixo da BC, induzindo estados de Ti (Ti ³⁺ /Ti ²⁺) e vacâncias de oxigênio. Inibição da recombinação do par e ⁻ /h ⁺	(KHAN et al., 2021)
0,1 – 1,0 % em razão atômica	P25	Método verde citrato-EDTA	Ciprofloxa-cina e Norfloxaci-na	Luz solar (Índia): 80,000 ± 6,000 lx	30-42 m ² g ⁻¹	3,29 – 2,50 eV	NPs esféricas entre 19 a 39 nm.	Ce ⁴⁺ na posição intersticial induzindo a Ti ³⁺ . Melhor resultado de degradação para 1,0 % de Ce	(Manasa, Chandewar e Mahalingam, 2021; Vieira et al., 2021)
0,15 % - 1,0 % em razão mássica	P25	Hidrotérmica alcalino (120 °C – 24 h)	Azul de metileno e efluente colorido	Lâmpada de vapor de Hg: 41 Wm ² e LED	107,9 m ² g ⁻¹ para 1,0 %	~3,20 eV	NPs, nanofolhas, nanotubos abaixo de 100 nm	Houve diminuição do tamanho de cristalito, aumento da absorção de fótons no visível e alteração das cargas superficiais em meio aquoso. Reduziu atividade no ultravioleta, porém aumentou no visível	(VIEIRA et al., 2021)

% Ce	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Refer.
					Area surp.	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
7%CeO ₂ /TiO ₂ em massa {001} {101}	Isopropóxido de Titânio (IV)	Hidrotérmica ácido (200 °C – 24 h)	Hg ⁰	Luz ultravioleta: 23,5 ± 0,5 mW/cm ²	{101}:5,41 m ² g ⁻¹ {001}: 85,29 m ² g ⁻¹	-	{001}: Partículas planas de 100-200nm {101}: NPs granulares de 20-50 nm	Presença de Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ converteu para CeO ₂ e Ce ₂ O ₃ . {001} teve maior atividade fotocatalítica e melhor estabilidade térmica	(le et al., 2022)
Filme de Ce+3@TiO ₂	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Amoxicilina e tetraciclina	Lâmpada UVA: 9 W 10 cm de distância	-	3,22 – 3,20 eV	NPs esféricas de 12-15 nm	Os filmes formados apresentam máxima remoção dos antibióticos em pH 6,0. Os íons de cério aprisionam os pares e/h* no TiO ₂ para formar radicais hidroxila e peróxido	(Lalliansanga et al., 2022)
Ce _{0,005} Ti _{0,995} O ₂ - Ce _{0,15} Ti _{0,85} O ₂	Isopropóxido de Titânio (IV)	Automontagem induzida por evaporação (EISA)	Metilpara-oxon (Arma química)	-	176,6 – 209,4 m ² g ⁻¹	-	Formato KIT-6	Poros cilíndricos. Dopagem com Ce teve pouco efeito na cinética. Melhor resultado para Ce _{0,15} Ti _{0,85} O ₂	(Leonard et al., 2022)
0,03 – 0,07 % em razão molar	Tetrabutóxido de titânio	Sol-gel	Rodamina B	LED: 2 mW/cm ²	-	2,08 – 2,40 eV	NPs esféricas < 10 nm	Melhor resultado para 0,07 % com resposta no visível e redução do <i>band gap</i>	(Reynoso de la Garza et al., 2024)

Fonte: Autora, 2024.

4.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM EURÓPIO

Foram utilizados os termos TiO_2 AND *Europium* AND *Doped* no campo de pesquisa avançada “título, resumo ou palavras-chave”. O período de anos foi especificado como 2014 até 2025 sendo o levantamento finalizado em janeiro de 2023. Foram reportados 09 artigos que possuem correlação com o tema desta tese. A maioria das pesquisas de dopagem de TiO_2 com európio são voltadas para as propriedades fotoluminescentes. Nem sempre foi avaliado o potencial fotocatalítico ou realizada uma caracterização estrutural básica. Trabalhos voltados totalmente para a fotoluminescência não estão inseridos nesse levantamento.

De acordo com a Tabela 03, o método de síntese/dopagem mais utilizado também é o sol-gel. A maioria das pesquisas utiliza nitrato de európio como precursor. As reduções de *band gap* observadas nem sempre atingiram valor inferior a 3,0 eV. A maioria dos trabalhos concluíram que o mecanismo de dopagem era a deposição do Eu_2O_3 na superfície do TiO_2 resultando na atividade na luz visível.

Tabela 03 – Estudos sobre dopagem com európio em TiO₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.

% Eu	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Refer.
					Area surp.	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
Eu/Ti de 0,001 a 0,005 em razão molar	TiSO ₄	Precipitação	Fenol	Lâmpada halógena: 400 W e 23,8 W/m ²	26,8 m ² g ⁻¹	-	Partículas esféricas de 0,6 a 2,7 µm	Resultados superiores ao TiO ₂ na mineralização no fenol em luz UV	(Michal et al., 2014)
1,0 % em razão molar	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Fenol/ Ácido acético	Lâmpada Xênon: 500 W Lâmpada de vapor de Hg: 400 W	-	-	-	XPS indica que há deposição de Eu ₂ O ₃ na superfície do TiO ₂ . Apresenta atividade do visível	(Reszczyńska et al., 2014)
2,0 g/L	Titânio	Oxidação eletrolítica de plasma	Laranja de metila	Simulador de luz solar (Solimed): 300W a 25 cm	-	3,05–3,19 eV	Recobrimento poroso	Apresentou aumento da atividade fotocatalítica com a dopagem. TiO ₂ :Eu ⁺³ Apresenta absorção no visível	(Malengreaux et al., 2017; Stojadinović et al., 2016)
0,1 % a 3 % em razão molar	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel modificado	4-nitrofenol	Lâmpada halógena: 200 W	214–234 m ² g ⁻¹	2,99–3,00 eV	-	Melhores resultados no UV-Visível para codopagem de La com Fe	(Malengreaux et al., 2017)
0,15 % a 0,40 % em razão molar	Titanato de tetrabutil	Sol-gel	Fotorredução do CO ₂	Lâmpada de Xênon: 300 W	46,28–86,01 m ² g ⁻¹	3,00–3,22 eV	Partículas esféricas de 6 a 25 nm	Melhor resultado para 0,25 % de Eu com atividade fotocatalítica no Vis. Formação de Eu ₂ O ₃ na superfície do TiO ₂	(Huang et al., 2018)
1,0 % razão mássica	Isopropóxido de Titânio (IV) e TiO ₂	Sol-gel assistido por hidrotérmica e estado sólido	Azul de metileno	Lâmpada UV: 75 W	-	-	Partículas esféricas de 1,9 a 3,2 µm e partículas irregulares de 100 a 500 nm	Os espectros de PL indicam que o dopante está localizado perto da superfície do grão em sítios distorcidos. Melhor resultado para sol-gel com hidrotérmica no UV	(Fhoula et al., 2019)

% Eu	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Refer.
					Area surp.	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
- (nanocompósito com sepiolita)	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel cpm hidrotérmica assistido por micro-ondas	Laranja G	Lâmpada de Xênon: 300 W	223,0–236,5 m ² g ⁻¹	3,01–3,08 eV	-	Entre as TR ^{ns} avaliadas, melhor resultado para Eu. Melhor resultado no visível e no reuso do fotocatalisador	(Zhou et al., 2019)
1,4 e 3,0% em razão mássica	P25	Processo de plasma em fase líquida	Ácido acetilsalicílico	LED UV e LED Azul	-	3,03–3,18 eV	Partículas esféricas de 15 a 40 nm	Por EDS, Eu na forma de óxido na superfície do P25. Resultado de degradação superior no UV e no visível	(Jung et al., 2022)
0,2% a 0,6% em razão mássica	P25	Impregnação	Pesticida (metidatião)	Radiação solar	44,22–45,49 m ² g ⁻¹	3,10–3,30 eV	Partículas esféricas de 16 a 23 nm	Melhor resultado de degradação e mineralização para 0,20% no UV e na luz solar.	(Xochihua Juan et al., 2022)

Fonte: Autora, 2024.

4.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM NITROGÊNIO

Foram utilizados os termos *TiO₂ AND P25 AND Nitrogen AND Doped NOT co-doped* no campo de pesquisa avançada “título, resumo ou palavras-chave”. O período de anos foi especificado como 2014 até 2025 sendo o levantamento finalizado em setembro de 2024. Foram reportados 15 artigos que se aproximavam do tema desta tese. Foi necessário aumentar a quantidade de termos e operadores booleanos devido à grande quantidade de estudos nessa área. Na Tabela 04 consta o resumo dos trabalhos encontrados.

Apesar de utilizar o termo P25, poucos trabalhos utilizaram esse material como precursor de titânio. Os métodos de síntese são bastante variados e muitas vezes são realizadas adaptações pelos próprios autores. A fonte de nitrogênio também é diversificada. A ureia é uma das fontes mais utilizadas, porém os melhores resultados são encontrados com nitrato de amônia e etilenodiamina. De forma geral, a adição de nitrogênio na estrutura tende a ser uma impureza substitucional, inserindo subníveis de energia acima da banda de valência e assim reduzindo o *band gap*.

Novamente, as lâmpadas e intensidades dos experimentos são variadas, sendo até mesmo utilizada a própria luz solar.

Tabela 04 – Estudos sobre dopagem com nitrogênio em TiO₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.

Precursor de N	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Referência
					Área superficial	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
Ureia	Isopropóxido de Titânio (IV)	Solvotérmico (80 °C - 48 h)	Azul de metileno	Simulador solar (Abet Technologies, modelo Sun 2000): 100 mWcm ⁻²	6,5 – 23,6 m ² g ⁻¹	3,60 – 3,02 eV	Desordenada	O material dopado apresentou maior atividade no visível do que o P25, apesar da baixa área superficial	(Zalas, 2014)
Amônia e Ácido Nítrico	Isopropóxido de Titânio (IV)	Verde sol-gel	NO _x	Lâmpada solar: 30 W LED: 60 W UVA 3,6 Wm ⁻² e 32 Wm ⁻² para visível	6,2 – 60,0 m ² g ⁻¹	3,29 – 2,96 eV	NPs esféricas	Na luz solar, os pós sintetizados foram similares ao P25. Na luz visível, o precursor Amônia (450 °C) apresentou o dobro de atividade fotocatalítica versus P25	(Tobaldi et al., 2015)
Ureia	P25	Impregnação	Laranja de metila	Simulador solar (AM 1,5G)	-	-	Micropartículas irregulares	Houve absorção para região do Vis. A quantidade de ureia não afetou esse deslocamento. A dopagem resultou em agregados que prejudicaram o resultado	(Anas et al., 2016)
Ureia e Amônia	Isopropóxido de Titânio (IV) e Oxissulfato de titânio (IV)	Precipitação	Laranja de metila, Rodamina Be ângulo de contato	Lâmpada UV e LED	230 e 260 m ² g ⁻¹	3,25 – 3,02 eV	-	Melhor resultado para Isopropóxido de Titânio (IV) e amônia. Nitrogênio em posição substitucional. Para laranja de metila o TiO ₂ dopado com amônia foi superior ao P25 no UV e Vis	(Bergamonti et al., 2017)

Precursor de N	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Referência
					Área superficial	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio	Isopropóxido de Titânio (IV)	Automontagem induzida por evaporação de solvente simples	Metanol: produção de hidrogênio	Lâmpada Xênon: 450 W com filtro de UV	54 – 232 m ² g ⁻¹	3,06 – 2,84 eV	-	Temperatura do tratamento térmico interfere diretamente nos resultados. Melhor condição para 600 °C. Resultados superiores na produção de hidrogênio em relação ao P25 no visível	(Liu, Tang e Lin, 2017)
Ureia Propionitrila Amônia Nitrato de Amônio	Tetrabutóxido de titânio	Sol-gel	4-nitrofenol	Lâmpada LED	49,1 -63,5 m ² g ⁻¹	2,99 – 2,95 eV	Nanofios entre 20 e 200 nm e nanopartículas esféricas entre 5 e 20 nm	No ensaio de fotocatalise foi desconsiderada a adsorção. Melhor resultado para Nitrato de Amônio 0,80 % em razão mássica. Vacâncias de oxigênio não foram introduzidas, sugerindo dopagem intersticial	(Pikuda et al., 2017)
Ureia	P25	1º Hidrotérmica alcalino (130 °C – 36h) 2º Dopagem hidrotérmica (200 °C – 16 h)	<i>Water splitting</i> : produção de hidrogênio	Luz solar: 10000 lx	57 – 96 m ² g ⁻¹	3,20 – 2,86 eV	Nanobastões de cerca de 100 nm	TiO ₂ sintetizado com solução de ureia 2,5 M apresentou melhor resultado no Vis. As fases formadas foram 69 % de anatase, 14 % rutilo e 17 % brookita	(Reddy et al., 2017)
Nitrato de Amônia	P25	1º Hidrotérmica alcalino (140 °C – 18 h) 2º Dopagem por refluxo	células solares sensibilizadas por corante (DSSC)	Lâmpada de Xênon: 450 W e 100 mWcm ⁻²	300 – 496 m ² g ⁻¹	-	Nanotubos com diâmetro de 7-10 nm	O nitrogênio foi dopado nas camadas externas da estrutura cristalina de TiO ₂ . Melhor condição foi 2 M no refluxo, aumentando o desempenho do DSSC em 30-40 % no visível	(Tran et al., 2017)

Precursor de N	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Referência
					Área superficial	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
Amônia Ureia Etilenodiamina Trietilamina	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel + hidrotérmica assistido por microondas (150 °C – 40 min)	Laranja G	Lâmpada Xênon: 300 W	160,7 – 243,0 m ² g ⁻¹	3,08 – 2,64 eV	NPs esféricas sobre fibras de Sepiolita (compósito)	Melhor resultado para etilenodiamina. O aumento da atividade é atribuído: ao <i>band gap</i> , separação do par e ⁻ /h ⁺ e alta adsorção	(Zhou et al., 2018)
Ácido Nítrico	Isopropóxido de Titânio (IV)	Hidrotérmica ácido (110-150 °C – 6 h)	Azul de metileno	Lâmpada UV: 100 W Lâmpada Xênon: 350 W	82 – 265 m ² g ⁻¹	3,21 – 2,92 eV	NPs finas esféricas entre 3 e 20 nm	Aumento da concentração de N aumenta a transformação de anatase em rutilo. Fotoatividade aprimorada sob UV/Vis em relação ao P25 (3 vezes maior)	(Erdogan et al., 2019)
Ureia Semicarbazida N,N'-dimetil ureia	Isopropóxido de Titânio (IV)	Métodos dos autores (evaporação e moagem)	Azul de metileno Rodamina B	Fotoreator modelo LIS-4D (Lelesil <i>innovative Systems</i>)	16,9 – 85,8 m ² g ⁻¹	3,35 – 2,70 eV	NPs esféricas de 6 – 12 nm	Melhor resultado no Vis para semicarbazida. Nanojunção anatase/rutilo do tipo II e adição de subnível acima da BV	(Bakre, Tilve e Shirsat, 2020)
Ureia	P25 Titanato de tetrabutil	1° Solvotérmico (150 °C – 20 h) 2° Pirólise 3° Mistura do dopante e tratamento térmico	Ciclohexano	Lâmpada Xênon: 400 W com filtro de UV	31,31 – 77,72 m ² g ⁻¹	2,89 – 2,84 eV	NPs esféricas entre 20 e 30 nm	Apresentou atividade no visível. Formação de nanojunção entre anatase e rutilo do tipo II com inserção de subnível acima da banda de valência em ambas as fases	((Xu et al., 2021)
Hidróxido de tetrabutílamônio	Isopropóxido de Titânio (IV)	Solvotérmico (240 °C – 8 h)	Gás Isopropanol	Lâmpada Xênon: 300 W com filtro de UV	35,2 – 43,10 m ² g ⁻¹	-	Microtubos de 15–30 μm de comprimento e microsferas	Os microtubos de N-TiO ₂ exibiram uma atividade fotocatalítica 2,2 maior do que nanopartículas esféricas de N-TiO ₂ na luz visível	(Jeon et al., 2022)

Precursor de N	Precursor de Ti	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Referência
					Área superficial	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
Ureia	Isopropóxido de Titânio (IV)	Sol-gel	Rodamina B	Lâmpada de Hg com filtro de UV	89,32 – 85,24 m ² g ⁻¹	2,98 – 2,34 eV	NPs esféricas	Formação de brookita/anatase. Melhor resultado no VIS para 5 % de ureia.	(Dey et al., 2022)
Amônia	Titanato de tetrabutil	Solvotérmico (130 °C e 12 h)	Azul de metileno Cr (IV)	Luz visível	304 m ² g ⁻¹	-	Microesferas em forma de flor	Formação com anatase e resposta na luz visível. Degradação de AM e Cr (IV) 3 vezes maior no UV e VIS.	(Wang, Y. et al., 2023)

Fonte: Autora, 2024.

4.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO CODOPADO COM NITROGÊNIO E CÉRIO

Foram utilizados os termos TiO_2 AND Nitrogen AND Doped AND Cerium no campo de pesquisa avançada “título, resumo ou palavras-chave”. Não foram especificados os anos devido aos poucos trabalhos encontrados. Foram reportados 04 artigos que se aproximavam do tema desta tese. Na Tabela 05 consta o resumo dos trabalhos encontrados.

Nos trabalhos pesquisados, nenhum utilizou P25 como precursor de titânio. A ureia foi utilizada como fonte de nitrogênio e o nitrato de cério como fonte de cério. Dessa forma, fica evidente que a codopagem com nitrogênio e cério é uma combinação pouco explorada, sobretudo com o P25 como precursor de titânio.

As rotas de dopagem são variadas, bem como as lâmpadas e intensidades para avaliação da atividade fotocatalítica.

Da mesma forma, pelos resultados nos trabalhos fica evidente o efeito sinérgico destes dois dopantes, provocando a redução do *band gap*, redução do tamanho de cristalito e inibição da recombinação do par e^-/h^+ . De acordo com a literatura, não há concordância sobre qual dopante contribui de forma mais efetiva para melhoria nas propriedades do fotocatalisador.

Tabela 05 – Estudos sobre codopagem com nitrogênio e cério em TiO₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.

Precursores	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados			Referência
				Área superficial	Band gap	Morfologia	
Ti: Titanato de tetrabutyl N: Ureia Ce: Nitrato de cério	Sol-gel modificado	Laranja de metila	Lâmpada de Hg: 400 W com filtro UV	-	3,2 – 2,3 eV	-	Fase resultante foi anatase aparecendo o CeO ₂ quando a razão Ce/Ti foi maior que 3,0 %. Presença de Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ e Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺ . Resposta no visível superior ao TiO ₂ sem dopagem ou dopado somente com N. (Liu et al., 2008)
Ti: Tetrabutóxido de titânio N: Ureia Ce: Nitrato de cério	Sol-gel em única etapa	Azul de metileno	Lâmpada fluorescente: 30 W com filtro para diferentes comprimentos de onda	71,24 – 90,79 m ² g ⁻¹	-	-	O melhor resultado sob luz visível foi para Ti _{0,993} Ce _{0,007} O _{1,993} N _{0,007} . Efeito sinérgico do cério e nitrogênio inibindo a recombinação do par e ⁻ /h ⁺ (Yu et al., 2010)
Ti: Ortotitanato de tetrabutyl N: Ureia Ce: Nitrato de cério	Hidrotérmico modificado (120 °C – 16 h)	Alaranjando II (AO-7)	Lâmpada halógena: 1000 W com filtro de UV	57,4 – 152,81 m ² g ⁻¹	-	NPs esféricas entre 8,5 e 15,5 nm	Aumento da concentração de Ce, aumenta a cristalinidade, reduz o tamanho de cristalito e aumenta a área superficial. Houve aumento dos íons hidroxila na superfície. Inibição da recombinação do par e ⁻ /h ⁺ . (Nasir et al., 2014)
Ti: Tetrabutóxido de titânio N: Ureia Ce: Nitrato de cério	Combustão em estado sólido	Acetaminofeno (paracetamol)	Lâmpada de Hg: 13 W	17 – 111 m ² g ⁻¹	3,23 – 2,39 eV	Indefinida a esférica com tamanho entre 1µm e 20µm	Por meio do design de mistura simplex-centroide, mostrou que a ureia é a que mais interfere para as características do fotocatalisador. A ureia reduziu o <i>band gap</i> e aumentou a atividade fotocatalítica. O óxido de cério formado foi essencial para melhorar a seletividade da reação. (García-Domínguez et al., 2022)

Fonte: Autora, 2024.

4.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO CODOPADO COM NITROGÊNIO E EURÓPIO

Foram utilizados os termos *TiO₂ AND Nitrogen AND Doped AND Europium* no campo de pesquisa avançada “título, resumo ou palavras-chave”. O levantamento foi finalizado em setembro de 2024. Foram reportados 02 artigos que se aproximavam do tema desta tese. Na Tabela 06 consta o resumo dos trabalhos encontrados.

Nos trabalhos pesquisados, nenhum utilizou P25 como precursor de titânio. A ureia e a etilenodiamina foram as fontes de nitrogênio e o nitrato de európio como fonte de európio. Dessa forma, fica evidente que a codopagem com nitrogênio e európio também é uma combinação pouco estudada. Novamente é observada a deposição de Eu_2O_3 na superfície do TiO_2 com a inserção do N na matriz. Assim, são inseridos subníveis de energia acima da BV, facilitando a promoção do e^- para a BC e o Eu_2O_3 na superfície atua nas reações de redução.

Tabela 06 – Estudos sobre codopagem com nitrogênio e európio em TiO₂ e resultados das propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas.

Precursores	Método de Síntese	Poluente / Aplicação	Lâmpada / Intensidade	Resultados				Referência
				Área superficial	Band gap	Morfologia	Degradação/Conclusões	
Ti: Isopropóxido de Titânio (IV) N: Etilenodiamina Eu: Nitrato de európio	Sol-gel cpm hidrotérmica assistido por micro-ondas	Laranja G e efluente de indústria têxtil	Lâmpada de Xênon: 300 W	232,1–241,2 m ² g ⁻¹	2,57–3,08 eV	-	Melhor resultado para 0,6 % de Eu na codopagem com N. Valores acima de 0,6 % reduzem a atividade fotocatalítica apesar do menor <i>band gap</i>	(Zhou et al., 2020)
Ti: Titanato de tetrabutyl N: Ureia Eu: Nitrato de európio	Sol-gel modificado	Fotorredução de CO ₂	Lâmpada de Xênon: 300 W com filtro UV	88,1–148 m ² g ⁻¹	3,01–3,25 eV	Nanopartículas esféricas de 10 nm	Melhor resultado para codopagem de N/Eu no TiO ₂ Mecanismo proposto de subníveis de energia do N e deposição do Eu na superfície do TiO ₂	(Zhang, W. et al., 2023)

5 ASPECTO INOVADOR E ORIGINAL DESTA TESE

Como visto na revisão bibliográfica, existem diversas formas de estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica de fotocatalisadores. A dopagem é amplamente utilizada, entretanto existem diversas possibilidades de combinação de elementos para dopagem e codopagem. Muitos grupos de pesquisadores já estudaram o efeito do nitrogênio em titânia bem como o efeito dos elementos de terras raras em titânia. Porém há poucas pesquisas avaliando o efeito sinérgico entre esses dois elementos como dopantes. Além disso, pela primeira vez, será aplicado um fotocatalisador dopado com terras raras em revestimento cerâmico.

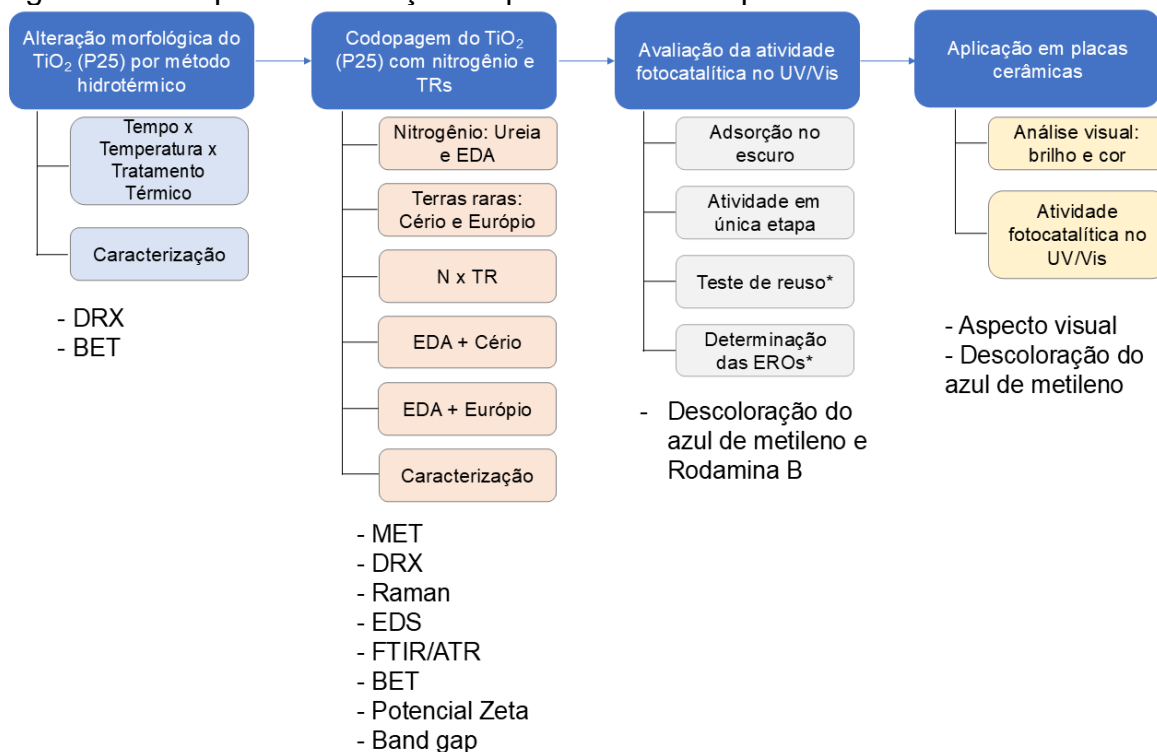
De acordo com o estado da arte, pela primeira vez serão estudados os seguintes aspectos: (i) codopagem de nitrogênio com terras raras em TiO_2 utilizando P25 como precursor de Ti; (ii) aplicação de um fotocatalisador codopado com nitrogênio e terras raras como recobrimento funcional em revestimento cerâmico e (iii) um fotocatalisador codopado com nitrogênio e terras raras em revestimento cerâmico para desenvolvimento de atividade na luz visível.

Neste sentido, esta tese trará novas informações sobre os seguintes aspectos: a codopagem do TiO_2 mudará o mecanismo de geração das EROs? Devido à codopagem, haverá aumento da atividade no ultravioleta ou somente *red shift* para absorção na luz visível? Quando o fotocatalisador codopado for aplicado no revestimento cerâmico, qual a redução observada na atividade fotocatalítica em função da redução da área exposta? O fotocatalisador codopado manterá sua eficiência no ultravioleta e visível com o reuso?

6 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia consiste em quatro etapas principais: (i) alterar a morfologia e a estrutura do precursor de dióxido de titânio (TiO_2 -P25) utilizando o método hidrotérmico, (ii) realizar a codopagem com fontes de nitrogênio e terras raras, (iii) avaliar a atividade fotocatalítica no UV/Vis dos fotocatalisadores produzidos, e (iv) depositar um filme fino por pulverização sobre placas cerâmicas para a melhor condição de fotocatalisador. A Figura 22 apresenta a representação esquemática das etapas principais da metodologia e seus respectivos ensaios.

Figura 22 – Etapas de execução do procedimento experimental adotado nesta tese.



Fonte: Autora, 2024.

A primeira etapa tratou de investigar a temperatura e o tempo de tratamento hidrotérmico adequados para produzir morfologias de nanotubos ou *nanorods* com alta área superficial e cristalinidade. Após a definição desses parâmetros, foi possível realizar a codopagem.

Na codopagem, foram selecionados dois elementos de terras raras (cério e európio) e duas fontes diferentes de nitrogênio (ureia e etilenodiamina), com percentuais predeterminados dos dopantes.

Após a produção dos fotocatalisadores dopados, a atividade fotocatalítica no UV/Vis foi analisada, avaliando os seguintes aspectos: atividade fotocatalítica com adsorção no escuro, atividade fotocatalítica em uma única etapa, avaliação de reuso do fotocatalisador e, por último, determinação das EROs para identificar o mecanismo de fotodegradação por meio de *scavengers*. A cinética de descoloração foi realizada para as duas primeiras situações.

A última etapa consistiu na aplicação do fotocatalisador codopado em revestimento cerâmico. Para isso, foi necessário determinar a temperatura máxima e o ciclo de queima adequados para promover a adesão do filme fino sem ocorrer a TAR. Ao final, o revestimento cerâmico foi avaliado conforme a normas vigente referentes a filmes finos fotocatalíticos. Cada etapa será detalhada nas seções posteriores.

6.1 MATERIAIS

O precursor de Ti utilizado foi o dióxido de titânio (TiO_2) que possui o nome comercial de P25, fornecido pela empresa Evonik-Degussa (Alemanha). A solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) de 10 M foi preparada a partir do hidróxido de sódio grau de pureza PA da marca ACS Científica e água deionizada. A solução ácida de ácido clorídrico (HCl) de 0,1 M foi preparada a partir do ácido clorídrico 37 % da marca Neon e água deionizada.

Os dopantes avaliados como fonte de nitrogênio foram o diaminometanal ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) e a etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$). O diaminometanal, popularmente conhecido como ureia, foi adquirido da empresa Neon com grau de pureza PA, e a etilenodiamina, da empresa Neon com grau de pureza 99 %.

Como dopantes de terras raras foram analisados o nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o nitrato de európio pentahidratado

(Eu(NO₃)₃.5H₂O). O nitrato de cério utilizado é da empresa Neon, com grau de pureza 99 %. Já o nitrato de európio, da marca Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99,9 %.

Para avaliação da atividade fotocatalítica, foi utilizado o corante azul de metileno da marca Sigma-Aldrich. Para determinar o mecanismo que estava ocorrendo a fotodegradação foram utilizados *scavengers*. *Scavengers* são substâncias que reagem rapidamente com uma EROs específica, gerando uma espécie estável que não interfere na reação. Dessa forma, elimina-se o efeito daquela EROs na reação de fotocatalise (Schneider et al., 2020). Assim, é possível identificar se as EROS são formadas são pelas h⁺ ou pelos e⁻ fotogerados.

Para sequestrar o radical hidroxila (OH•) gerado durante a fotocatalise heterogênea, utilizou-se isopropanol (álcool isopropílico) adquirido da marca Quimidrol com 99,0 % de pureza. Para capturar o radical oxigênio singlete (¹O₂), empregou-se L-histidina (C₆H₉N₃O₂) comprada da marca Dinâmica, também com 99,0 % de pureza, usando uma concentração de 5 mM para cada *scavenger*.

Adicionalmente, avaliou-se a reutilização dos fotocatalisadores que mostraram melhor desempenho sob luz ultravioleta, mediante condições de adsorção prévia. Os pós foram testados, centrifugados a 2500 rpm usando a centrífuga Nova Técnica modelo NT820. Após a centrifugação, os fotocatalisadores foram lavados com etanol a 70 % e água deionizada, e centrifugados novamente. Posteriormente, os pós foram secos em estufa a 110 °C até atingir peso constante e então submetidos novamente ao teste de atividade fotocatalítica com azul de metileno.

6.2 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

O dióxido de titânio comercial (P25 Degussa) foi tratado por reação hidrotérmica de acordo com o método proposto por Kasuga (Kasuga et al., 1998). Foram utilizados reatores de Teflon com capacidade de 100 mL, fabricados pela WT Indústria (São Paulo – Brasil). Foram homogeneizados 3,0 g de dióxido de titânio

com 60 mL de hidróxido de sódio 10 M, com agitação magnética a 1000 rpm durante 1 h.

Após essa etapa, o copo de Teflon foi acoplado ao reator hidrotérmico. Em cada batelada, foram utilizados 4 reatores hidrotérmicos para garantir uma quantidade uniforme de fotocatalisador para a caracterização completa. Um dos reatores hidrotérmicos possuía um termopar tipo K acoplado para leitura em tempo real da temperatura dentro do copo de Teflon. Foi utilizado um forno mufla da marca Nabertherm para aquecer os reatores. A Figura 23 apresenta os reatores hidrotérmicos utilizados.

Figura 23 – Reatores hidrotérmicos utilizados nessa tese.



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 07 estão os parâmetros de reação hidrotérmica avaliados.

Tabela 07 – Identificação das reações hidrotermais dos testes dos parâmetros de reação.

Identificação	Temperatura no reator (°C)	Tempo (h)
110-12	110	12
110-24	110	24
110-48	110	48
150-24	150	24
150-48	150	48
180-24	180	24
180-48	180	48

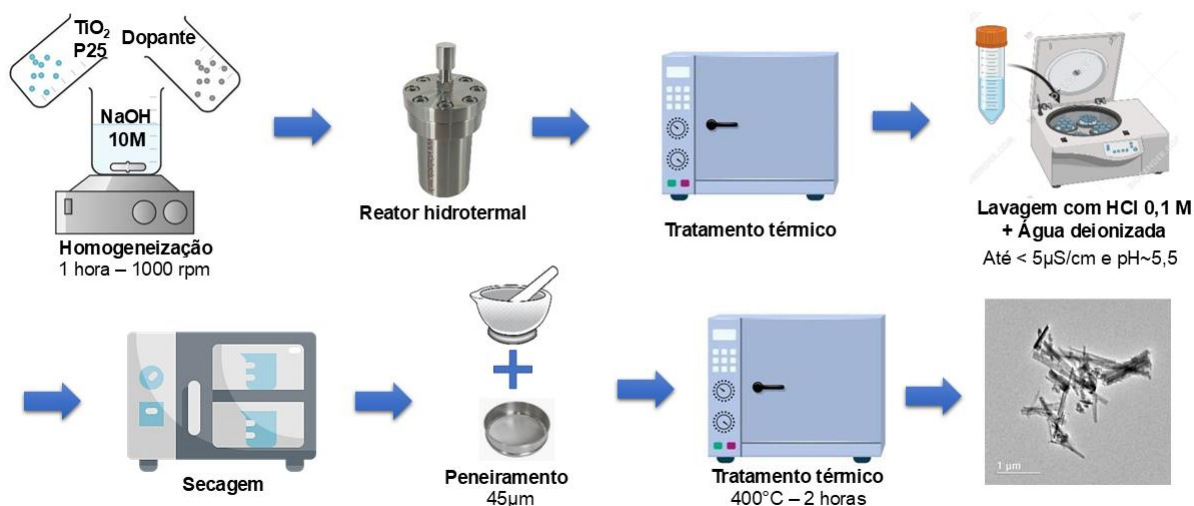
Fonte: Autora, 2024.

Após a reação hidrotérmica, os fotocatalisadores foram lavados com ácido clorídrico 0,1 M e centrifugados utilizando a centrífuga Nova Técnica modelo NT820, a uma rotação de 2500 rpm. Após a lavagem ácida, os pós foram lavados com água deionizada e centrifugados até atingir pH 5,5. O pHmetro utilizado foi da marca Sanxin, modelo SX836.

Os pós foram secos em estufa laboratorial à temperatura de 110 °C até atingirem peso constante. Posteriormente, foram macerados com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana e peneirados em peneira com abertura de 45 µm.

O tratamento térmico foi realizado em forno mufla da marca Nabertherm, utilizando cadinhos de porcelana, cada um contendo aproximadamente 2,0 g de fotocatalisador. O tratamento térmico foi conduzido por 2 h à temperatura de 400 °C, conforme sugerido em outros trabalhos (Manique et al., 2016; Meksi et al., 2015; Vieira et al., 2018, 2021). Com isso, a estrutura parcialmente destruída durante o processo hidrotérmico foi reorganizada. A Figura 24 mostra as etapas para a preparação dos fotocatalisadores.

Figura 24 – Etapas do procedimento experimental para produção dos fotocatalisadores.



Fonte: Autora, 2024.

Para realizar a dopagem e codopagem, os dopantes foram adicionados na etapa de homogeneização. As dopagens foram realizadas conforme descrito na Tabela 08. As quantidades e os elementos dopantes foram selecionados com base no estado da arte, avaliando-se teores de 0,25% a 2,0% de európio e de 0,25% a 5,0% de cério, em relação mássica. Para a fonte de nitrogênio, utilizou-se 13,5 % em razão mássica (tanto para ureia quanto para etilenodiamina). O percentual de nitrogênio foi elevado pois muitos trabalhos não consideravam a razão molar ou mássica (Nasir et al., 2014; Zalas, 2014), apenas executavam proporções mássicas entre os reagentes, geralmente 3:1, ou seja, 3,0 g do precursor de titânio para 1,0 g do precursor de nitrogênio.

Tabela 08 – Identificação dos elementos dopantes e codopantes e seus respectivos percentuais utilizados.

Identificação	Nitrogênio (% mássico)	Elemento terra rara (% mássico)
U	Ureia (13,5 %)	-
E	Etilenodiamina (13,5 %)	-
U/Ce (0,5)	Ureia (13,5 %)	Cério (0,50 %)
U/Eu (1,0)	Ureia (13,5 %)	Európio (1,00 %)
E/Ce (0,25)	Etilenodiamina (13,5 %)	Cério (0,25 %)
E/Ce (0,5)	Etilenodiamina (13,5 %)	Cério (0,50 %)
E/Ce (1,0)	Etilenodiamina (13,5 %)	Cério (1,00 %)
E/Ce (5,0)	Etilenodiamina (13,5 %)	Cério (5,00 %)
E/Eu (0,25)	Etilenodiamina (13,5 %)	Európio (0,25 %)
E/Eu (0,5)	Etilenodiamina (13,5 %)	Európio (0,50 %)
E/Eu (1,0)	Etilenodiamina (13,5 %)	Európio (1,00 %)
E/Eu (1,5)	Etilenodiamina (13,5 %)	Európio (1,50 %)
E/Eu (2,0)	Etilenodiamina (13,5 %)	Európio (2,00 %)

Fonte: Autora, 2024.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

6.3.1 Análise estrutural: MET, DRX e SAED

Para avaliar as características morfológicas e o tamanho dos fotocatalisadores produzidos, foram realizadas microscopias utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (MET) Tecnai G2-20 SuperTwin da Thermo Fisher / FEI, operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico com auxílio de banho de ultrassom por 10 min e depositadas sobre um *grid* de cobre com filme de carbono. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

As fases cristalinas dos fotocatalisadores foram determinadas por difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi um Shimadzu modelo XRD 6000, com

radiação de Cu K α (1,54178 Å), operando a 40 kV e 30 mA. O intervalo de 2θ analisado foi de 5° a 75°, com velocidade de 2° min⁻¹. O tamanho de cristalito foi determinado pela equação de Scherrer (Equação 28), utilizando as intensidades da principal reflexão de anatase. As amostras não necessitaram de nenhuma preparação prévia para a análise.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (28)$$

Onde:

D (nm) = tamanho de cristalino;

K = Constante de *Scherrer* é dependente da forma das partículas (definida com valor 0,94 para partículas esféricas e 0,91 para desconhecido);

λ (Å) = comprimento de onda da radiação eletromagnética do raio X (1,54178);

β (°) = largura na metade da altura da reflexão de maior intensidade;

θ (°) = metade do ângulo de difração;

O refinamento Rietveld foi realizado com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus®. Os parâmetros de rede das fases foram obtidos após o refinamento do fator de escala, background e célula unitária.

Na mesma análise de MET, foi realizada a análise de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para determinar as fases cristalinas. O SAED utiliza elétrons difratados para produzir informações sobre os planos estruturais do cristal do polimorfo TiO₂.

6.3.2 Análise química: Raman, XPS, EDS, FTIR e ICP-MS

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar a incidência de defeitos na estrutura dos fotocatalisadores. As análises foram realizadas no espectrômetro Raman da marca Renishaw, modelo inVia. Os espectros foram adquiridos em temperatura ambiente (25 °C), no intervalo de 100 a 1400 cm^{-1} , utilizando um laser de comprimento de onda de 532 nm. Todos os espectros Raman foram obtidos em cinco pontos aleatórios da amostra, realizando a média dessas análises.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para verificar os estados de oxidação dos elementos nas camadas mais superficiais. Os espectros foram coletados em uma estação de análise de superfícies da marca Omicron com analisador hemisférico de energia de elétrons, modelo SPHERA. As análises foram realizadas com o ânodo de alumínio (1486,6 eV). O espectro largo (*survey*) de investigação foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV, enquanto os de alta resolução foram obtidos com 10 eV. A pressão máxima na câmara de análise durante as medidas foi de 5×10^{-8} mbar. A análise foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As energias de ligação foram calibradas em relação ao C 1s a 284,5 eV. Os softwares CasaXPS e Origin foram utilizados para o ajuste dos espectros, considerando uma distribuição gaussiana. A linha base utilizada foi do tipo *Shirley*.

Para a análise de espectroscopia de dispersão de energia (EDS), foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão que já possuía essa técnica acoplada devido à sua maior sensibilidade e resolução em escala atômica, permitindo uma quantificação mais precisa dos elementos em percentual mássico nos fotocatalisadores, além de possibilitar uma melhor análise em função da profundidade de penetração do feixe de elétrons.

Para identificar grupos funcionais na superfície dos fotocatalisadores, foi realizada análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrofotômetro Bruker Tensor II com acessório de reflectância total atenuada (ATR), na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para identificar elementos em baixas concentrações na água de lavagem da reação hidrotermal, foi empregada a técnica de espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). A análise foi conduzida utilizando um espectrômetro de massas triplo quadrupolo com plasma indutivamente acoplado, modelo 8900, da marca Agilent, no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR). A amostra foi preservada por acidificação com ácido nítrico a 50%, ajustando o pH para valores inferiores a 2.

6.3.3 Análise física: Medida da área superficial e determinação do potencial zeta

Para avaliar as modificações na superfície do TiO_2 causadas pelos diferentes tratamentos hidrotérmicos e dopagens, a área superficial específica, o tamanho e o volume dos poros dos fotocatalisadores foram determinados por BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) e BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) a partir da isoterma de adsorção de N_2 a 77,3 K.

O equipamento utilizado foi da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e. As amostras foram submetidas a degaseificação a 110 °C por 3 h. Após essa preparação, as amostras foram transferidas para a estação de análise, onde foi utilizada uma isoterma de 20 pontos, sendo 10 pontos de adsorção e 10 pontos de dessorção de gás na amostra.

A estabilidade coloidal dos fotocatalisadores produzidos foi estudada medindo-se a variação do potencial zeta dos fotocatalisadores em função do pH. A análise foi realizada por meio de velocimetria laser Doppler com o equipamento da marca Malvern (Reino Unido) modelo Zetasizer NanoZS. Foram preparadas suspensões com concentração de sólidos de $0,1 \text{ gL}^{-1}$ em solução aquosa de $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$ por meio de agitação em ultrassom por 1 min. O controle do pH foi feito usando soluções de HCl e $\text{KOH } 10^{-1} \text{ M}$. Após medir o potencial em diferentes pH, os dados foram linearizados para determinação do ponto de carga zero (PCZ). Esta análise foi realizada no Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV – CSIC) – Espanha.

6.3.6 Análise das propriedades ópticas: *Band gap* e Fotoluminescência

As características ópticas foram avaliadas por espectroscopia de refletância difusa UV/Vis em um espectrofotômetro marca Shimadzu modelo UV-2450 usando acessório de esfera de integração modelo ISR-2200. A linha de base no estado sólido foi obtida usando BaSO₄ (Wako *Pure Chemical Industries*). Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente com a amostra em pó em uma faixa espectral de 300-900 nm. Foi utilizada a função de *Kubelka-Munk* (Equação 29) e determinado o *band gap* pelo método de *Tauc* (Equação 30).

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 \times R_{\infty}} \quad (29)$$

Onde:

$F(R_{\infty})$ = Função de *Kubelka-Munk*;

R (%) = Reflectância difusa;

k (m⁻¹) = Coeficiente de absorção;

s (m⁻¹) = Coeficiente de espalhamento da luz;

$$(F(R_{\infty}) \times h\nu)^{1/n} = A \times (h\nu - E_{gap}) \quad (30)$$

Onde:

$h\nu$ (eV) = Energia do fóton;

A = Constante de absorção;

E_{gap} (eV) = Energia do *band gap*;

n = 1/2 para *band gap* direto e 2 para *band gap* indireto.

Os espectros de fluorescência em estado estacionário foram obtidos em um espectrofluorímetro da marca Shimadzu, modelo RF-5301PC, utilizando uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação. Foi empregado um suporte de

amostra sólido, projetado para limitar o feixe de excitação refletido do monocromador de emissão. Os espectros de emissão foram coletados no intervalo de 280 a 360 nm (com passo de 20 nm). Todas as medições foram realizadas a 25 °C. Os resultados de fotoluminescência não serão apresentados, pois as amostras não exibiram emissão. É necessária uma fonte de excitação de maior energia. As análises das propriedades ópticas foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

6.3.7 Desempenho dos fotocatalisadores: atividade fotocatalítica por descoloração do corante

A descoloração de corantes sob luz UV é uma medida indireta para mensurar a propriedade de autolimpeza (Silva, da, Dondi e Hotza, 2017). A descoloração do corante não reflete diretamente a taxa de mineralização, a qual geralmente ocorre de maneira mais lenta (Mills, 2012).

Apesar dos inúmeros trabalhos com fotocatalisadores em pó, não há um procedimento padrão para avaliação da atividade fotocatalítica. Variáveis como projeto do fotoreator, volume da solução do corante, concentração do corante, concentração do fotocatalisador, tempo de exposição e intensidade de irradiação interferem nos resultados, impossibilitando a comparação direta com outros estudos (Pereira et al., 2023).

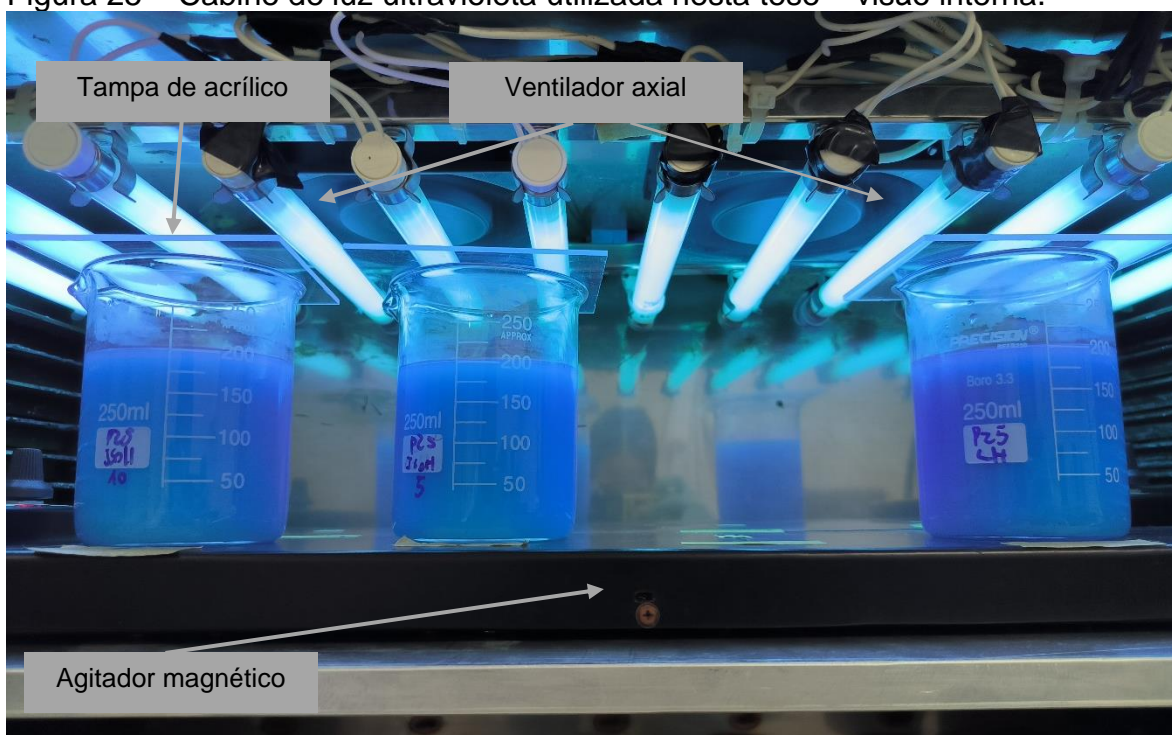
A atividade fotocatalítica foi medida pela degradação do corante modelo azul de metileno. O azul de metileno foi selecionado devido à sua alta absorvidade molar, o que provoca uma mudança de cor significativa, facilitando a mensuração quando o corante é fotobranqueado por um fotocatalisador (Mills, 2012).

Foram utilizados 0,1 g dos fotocatalisadores ($0,5 \text{ gL}^{-1}$) para dispersão em 200 mL de solução de azul de metileno com a concentração de 10 mgL^{-1} em béqueres de 250 mL.

As lâmpadas de ultravioleta utilizadas são da marca Philips modelo Actnic BL de 8 W com pico máximo em 365 nm e intensidade de luz de 10 Wm^{-2} medido com

um radiômetro marca Instrutherm modelo MRU 201. A Figura 25 ilustra a cabine de luz UV empregada no ensaio, que contava com tampas de acrílico para minimizar a evaporação do sistema, mantendo uma abertura para ventilação e equipada com ventiladores axiais para circulação do ar.

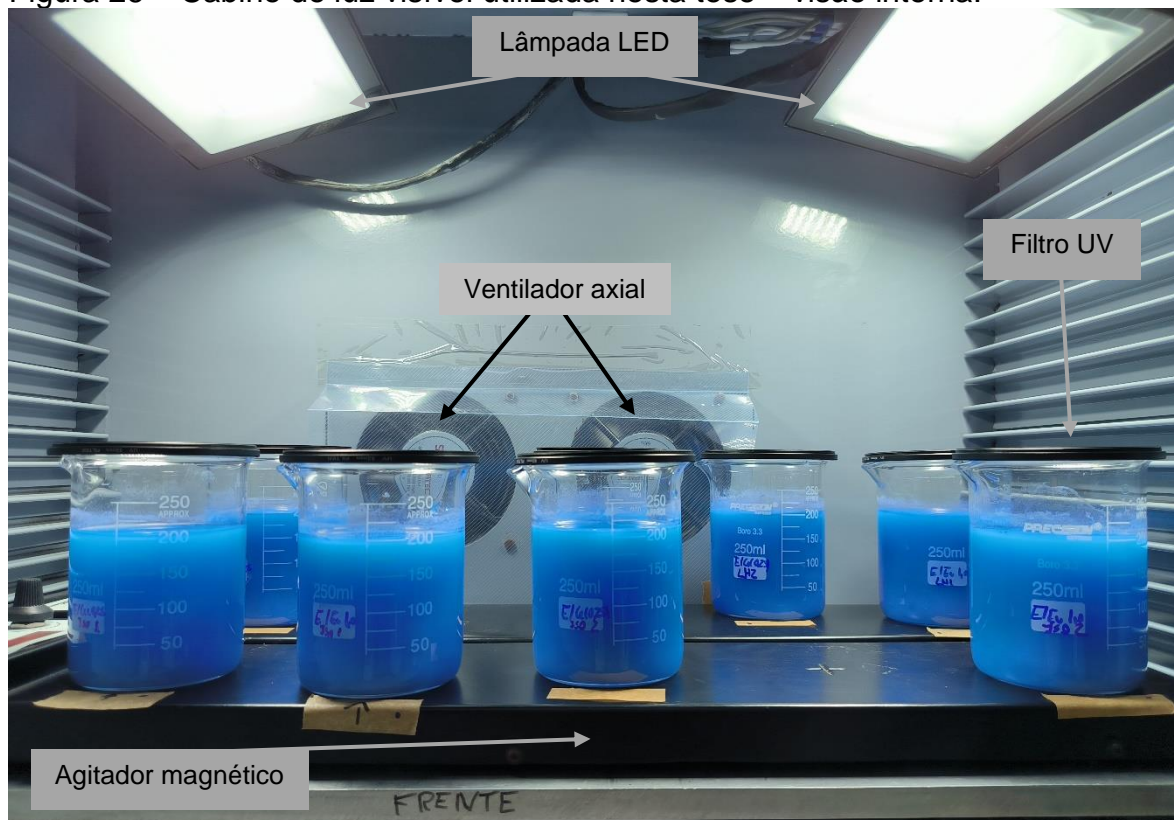
Figura 25 – Cabine de luz ultravioleta utilizada nesta tese – visão interna.



Fonte: Autora, 2024.

Para o estudo em luz visível, foram utilizadas lâmpadas de LED da marca Avant, modelo refletor slim de 50 W, com temperatura de 6000 K. A intensidade de luz utilizada foi de 25000 lux, medida com luxímetro para LED da marca Instrutherm, modelo LD-550, utilizando fator de correção de 0,990 (luz branca). Esse valor equivale à intensidade da luz do sol em ambientes externos na sombra (Patel et al., 2020). Para a exposição à luz visível, foram utilizados filtros UV de câmera fotográfica para eliminar qualquer possível radiação ultravioleta proveniente da lâmpada de LED. A medição da intensidade de luz visível foi conduzida considerando a absorção do filtro UV. A Figura 26 apresenta a cabine de luz visível utilizada.

Figura 26 – Cabine de luz visível utilizada nesta tese – visão interna.



Fonte: Autora, 2024.

A concentração do corante utilizada foi de 10 ppm, devido à alta adsorção no escuro, e o volume da solução de corante foi selecionado em 200 mL. Para alcançar o equilíbrio entre adsorção e dessorção, o sistema foi mantido sob agitação de 600 rpm por um período de 2 h. Após esse tempo, alíquotas foram retiradas para leitura de concentração em tempos pré-estabelecidos. Para a exposição no UVA, os tempos definidos para retirada das alíquotas foram 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Já para a exposição no visível, os tempos utilizados foram 60, 120, 180 e 300 min. Em todas as medições, também foi analisada a fotólise da solução de azul de metileno. Durante todo o ensaio, a solução foi mantida a 24 °C, com medições de temperatura realizadas por pirômetro infravermelho portátil da marca Fluke, modelo FLK62MAX.

Para retirar as alíquotas, foi utilizada uma seringa de 3 mL com bico *luer slip* e filtros de seringa PES com poro de 0,22 µm, com correção da adsorção do corante

no papel filtro. As leituras de absorvância foram realizadas com espectrofotômetro de UV/Vis da marca Kasvi, modelo K37-UVVIS, utilizando cubetas de quartzo no comprimento de onda de 664 nm, além das curvas espectrais entre 450-750 nm. Para o cálculo da descoloração do corante, foi aplicada a Equação 31.

$$E (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (31)$$

Onde:

E (%) = Eficiência de descoloração do corante modelo;

C₀ (mgL⁻¹) = Concentração do corante modelo no instante zero;

C_t (mgL⁻¹) = Concentração do corante modelo no instante final;

A constante cinética foi determinada pela inclinação da reta considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem segundo o modelo de Langmuir–Hinshelwood. Esse modelo é usualmente aplicado em processos catalíticos heterogêneos (Yu et al., 2010). A Equação 32 descreve esse modelo.

$$r = - \frac{dC}{dt} \quad (32)$$

Onde:

r = Taxa de reação em função do tempo;

dC = Derivada da concentração;

dt = Derivada do tempo.

A Equação 32 pode ser reduzida à cinética de primeira ordem quando para o instante 0, a concentração inicial e final possui mesmo valor. Dessa forma, a Equação 32 resulta na Equação 33.

$$Y = - \ln \frac{C_t}{C_o} = k \times t \quad (33)$$

Onde:

C_o (mgL⁻¹) = Concentração do corante modelo no instante zero;

C_t (mgL⁻¹) = Concentração do corante modelo no instante final;

k (min⁻¹) = Constante cinética;

t (min) = Tempo de exposição à luz.

Para determinar a constante cinética de descoloração, os dados foram plotados utilizando a função $-\ln(C_t/C_o)$ em função do tempo. A inclinação da reta é a constante cinética de pseudo-primeira ordem de descoloração do corante modelo.

A descoloração do corante foi realizada em uma única etapa, sem a etapa de adsorção. Essa metodologia foi adotada considerando a forma como ocorreu a fotodegradação em sua aplicação.

Além disso, foi avaliado o reuso do fotocatalisador, realizando-se a adsorção prévia e verificando-se a possível redução da descoloração do corante com a reutilização dos fotocatalisadores.

A formação das EROs e o mecanismo de degradação durante a fotocatalise heterogênea têm sido analisados pelo uso de *scavengers* (Das et al., 2021). Para isso, foram realizados testes exploratórios com diferentes concentrações de isopropanol (*scavenger* de $\bullet\text{OH}$) e L-histina (*scavenger* de $\text{}^-\text{O}_2\text{}^{\bullet}$) durante os ensaios de descoloração do corante. Adicionando o *scavenger* durante o ensaio, haverá a redução da descoloração do corante caso haja a formação da EROs correspondente àquele *scavenger*.

6.4 APLICAÇÃO EM PLACAS CERÂMICAS POR SEGUNDA QUEIMA

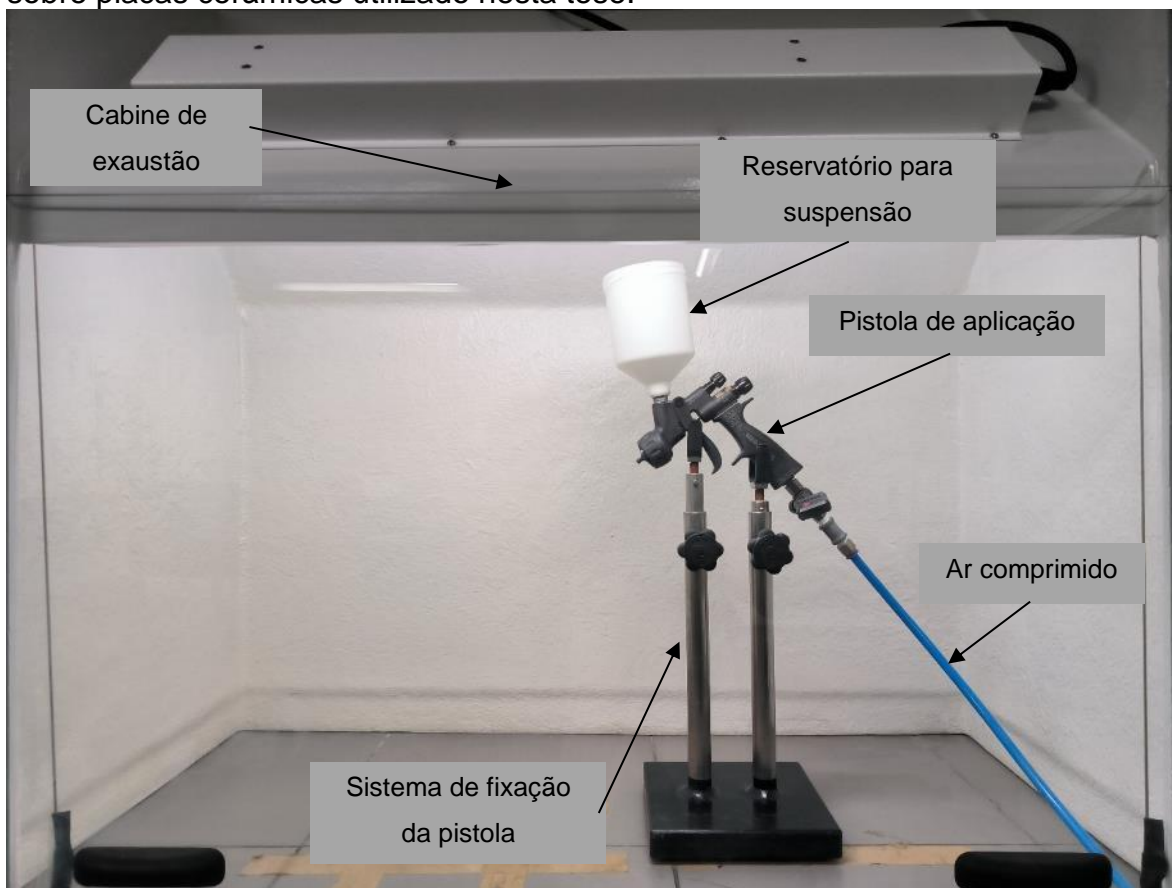
Após a seleção da melhor condição de dopagem para maior atividade fotocatalítica, o fotocatalisador foi aplicado sobre um revestimento cerâmico. Para

isso, foi preparada uma suspensão com o fotocatalisador, defloculante e agente suspensivo devido às características reológicas. O líquido foi preparado adicionando 200 mL de água deionizada e 0,7 % de defloculante (hexametáfosfato de sódio) a um béquer de 250 mL. A solução foi submetida a agitação magnética a 600 rpm até a completa dissolução do defloculante. Em seguida, adicionou-se 0,4 % do fotocatalisador à mistura, que foi novamente agitada a 600 rpm. Após homogeneizar a solução, incorporou-se 0,05 % de agente suspensivo (carboximetilcelulose). A mistura foi agitada a 600 rpm até a completa dissolução do agente suspensivo.

Posteriormente, a suspensão de fotocatalisador foi submetida à agitação por ultrassom, utilizando um disruptor de células (sonicador de ponteira ultrassônico) da marca Ultronique, modelo QR 550 W, ajustado para 85 % de potência e equipado com uma micro ponteira de ½ polegada. A sonicação foi realizada no modo pulso 2 por 870 s. A agitação com ultrassom é necessária para desaglomerar de forma mais efetiva o fotocatalisador em suspensão.

Essa suspensão foi aplicada em placas cerâmicas de 10x10 cm por pulverização. Para isso, foi utilizada uma pistola da marca Walcom, modelo Genesi Carbonio HTE Clear, com agulha de 1,3 mm. As peças foram pré-aquecidas em forno mufla a 200 °C para a secagem instantânea da camada depositada. A aplicação ocorreu em cabine de exaustão com a pistola em posição fixa, e a camada aplicada foi de 90 g/m². Na Figura 27, está o sistema montado para aplicação do recobrimento fotocatalítico.

Figura 27 – Sistema de aplicação por pulverização do recobrimento fotocatalítico sobre placas cerâmicas utilizado nesta tese.



Fonte: Autora, 2024.

Após a deposição do recobrimento as placas cerâmicas foram queimadas em segunda queima em forno a rolo laboratorial da marca Servitech modelo CT-12094. Em trabalhos anteriormente desenvolvidos pela Mohawk Brasil, a temperatura para a segunda queima nos revestimentos cerâmicos com recobrimentos fotocatalíticos, foi estabelecida com base na temperatura de amolecimento dos esmaltes utilizados. A temperatura de queima variava conforme a classe de absorção e a composição específica do esmalte. Assim, cada produto cerâmico possui uma temperatura específica para a segunda queima. O produto escolhido para aplicação é uma monoporosa de formato 10x20, com esmalte branco brilhante, e a temperatura de aplicação na segunda queima é de 700 °C, com um ciclo de 25 min.

6.4.1 Aspecto visual

Para quantificar as alterações no aspecto visual dos revestimentos cerâmicos, foram medidos o brilho e as coordenadas colorimétricas pelo sistema CieLab. Utilizou-se um medidor de brilho modelo BR-100 da marca Instrutherm, com medidas realizadas a 60°, e para as coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^* e ΔE), empregou-se um espectrofotômetro da marca Konica Minolta, modelo CM 26d, com fonte iluminante D65 a 10° e componente especular incluso (SCI). A equação 34 mostra a determinação do ΔE .

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (34)$$

Onde:

ΔE = diferença de cor entre a placa cerâmica sem e com recobrimento baseado nas coordenadas CieLab;

ΔL^* = diferença de luminosidade entre placa cerâmica sem e com recobrimento;

Δa^* = diferença da coordenada verde/vermelho entre placa cerâmica sem e com recobrimento;

Δb^* = diferença da coordenada azul/amarelo entre placa cerâmica sem e com recobrimento.

6.4.2 Atividade fotocatalítica por degradação do azul de metileno: descoloração do corante

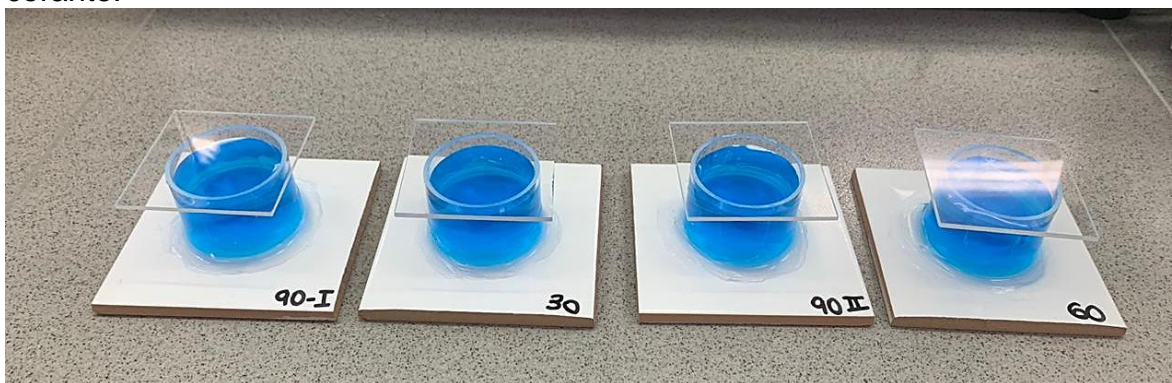
A avaliação fotocatalítica das placas seguiu o procedimento vigente ISO 10678:2010, com algumas adaptações. Primeiramente, foi realizada a limpeza da superfície cerâmica com álcool isopropílico e água deionizada, com o objetivo de eliminar gordura e sujidades. Em seguida, foram colados tubos de acrílico de 50 mm de diâmetro na superfície, utilizando adesivo de silicone acético.

Nesse sistema, foram adicionados 50 mL da solução de azul de metileno (4 ppm), permanecendo protegido da luz (no escuro) por 2 horas, para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção do corante devido à porosidade da superfície.

Após essa etapa, foi realizada a medição da concentração utilizando um espectrofotômetro UV/Vis no comprimento de onda de 664 nm. Em seguida, o sistema foi coberto com uma chapa de acrílico para evitar a evaporação da solução e exposto à radiação UV ou VIS. A intensidade da luz utilizada foi de 15 W/m² para UV e 55.000 lux para VIS. As placas foram expostas a essas intensidades por 3 horas para UV e 5 h para VIS.

Na sequência, foi novamente realizada a medição de concentração. A eficiência de descoloração foi calculada conforme a Equação 31, já apresentada anteriormente. Os ensaios foram efetuados em triplicata para as amostras. A Figura 28 mostra os tubos de acrílico colados sobre a superfície cerâmica, preenchidos com a solução de azul de metileno.

Figura 28 – Placas cerâmicas preparadas para o ensaio de descoloração de corante.



Fonte: Autora, 2024.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão da discussão dos resultados desta tese, os resultados foram organizados da seguinte forma: síntese hidrotérmica em uma etapa assistida por nitrogênio de TiO_2 (7.1), dopagem com terras raras em TiO_2 em única etapa (7.2), codopagem com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras em TiO_2 em única etapa (7.3), codopagem com EDA e cério em TiO_2 em única etapa (7.4), e codopagem com EDA e európio em TiO_2 em única etapa (7.5). No subcapítulo 7.6, são apresentados comentários sobre as dificuldades encontradas durante o desenvolvimento desta tese. No anexo C estão os resultados para a determinação dos parâmetros da reação hidrotermal do TiO_2 -P25.

Os resultados mais significativos, que estão alinhados aos objetivos específicos desta tese, encontram-se na parte 7.5.

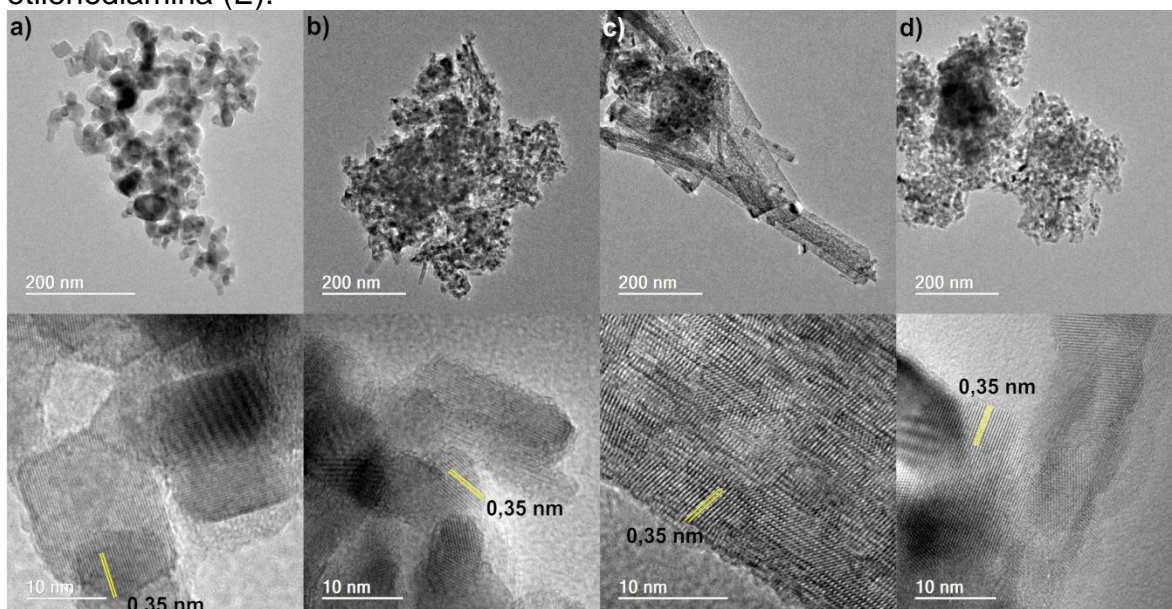
7.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA ASSISTIDA POR NITROGÊNIO DE TiO_2 COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO DE LUZ VISÍVEL

Neste subcapítulo, discutem-se os resultados obtidos com a adição de ureia (U) ou etilenodiamina (E) como fontes de nitrogênio. Esses reagentes foram incorporados durante a homogeneização do TiO_2 -P25 e NaOH, antes de iniciar a reação hidrotermal. Esta parte da tese foi publicada na revista "*Ceramics International*" sob o título: "*Nitrogen Assisted One-Step Hydrothermal Synthesis of Commercial TiO_2 for Methylene Blue Degradation Under Visible Light Irradiation*", disponível em [//doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.243](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.243). A seguir, encontra-se a tradução dos resultados e discussão do artigo publicado.

7.1.1 Caracterização estrutural

Para compreender as alterações morfológicas e verificar o tamanho de partículas das amostras, microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada e as imagens são mostradas na Figura 29. Observa-se que as partículas de TiO₂-P25 são esféricas típicas de amostras obtidas por *spray* em chama, com tamanho entre 25–50 nm. Já as amostras após a reação hidrotérmica (HT) e assistidas com ureia ou EDA apresentaram alteração da morfologia e redução do tamanho das partículas em relação ao TiO₂-P25.

Figura 29 – Micrografia eletrônica de transmissão (parte superior) e micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (parte inferior): a) TiO₂-P25, b) TiO₂-P25 após reação hidrotérmica a 150 °C por 48 h e subsequente tratamento térmico (HT), c) TiO₂-P25 na presença de ureia (U) e d) TiO₂-P25 na presença de etilenodiamina (E).



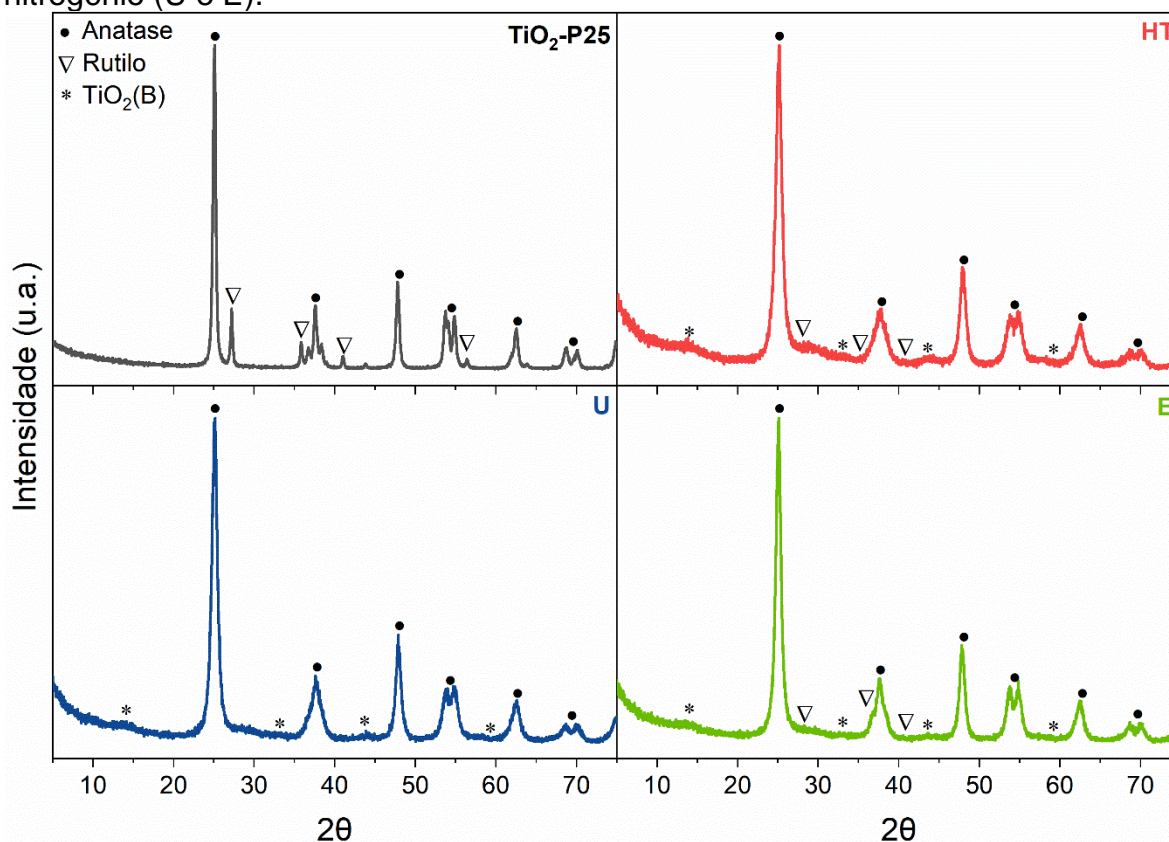
Fonte: Autora, 2024.

Após a reação hidrotérmica, de forma majoritária houve o achatamento da estrutura formando bastonetes para os fotocatalisadores HT e E e formação de nanofios para fotocatalisador U. A formação de nanoestruturas alongadas com reação hidrotermal já ocorreu em outros trabalhos (Sayahi et al., 2021; Vieira et al., 2018, 2021). Essa alteração da morfologia pode ser explicada pela quebra de

algumas ligações de Ti-O do precursor com a solução de NaOH, formando $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ em nanofolhas durante o processo hidrotérmico (Sayahi et al., 2021). Assim, as nanofolhas crescem até se enrolarem devido à alta energia superficial. Isso produz nanoestruturas alongadas como tubos ou bastões (Vieira et al., 2018). Também é possível observar que nem toda a amostra se transformou em nanoestrutura *rod-like*. Isso pode estar associado à agitação insuficiente durante a reação hidrotérmica (Vieira et al., 2018). É possível observar que a largura (> 20 nm) e o comprimento (> 100 nm) das nanoestruturas são bastante reduzidos. Ainda na Figura 46, nas imagens de HRTEM é destacado o plano (101) da anatase em todos os fotocatalisadores.

A Figura 30 mostra os difratogramas dos fotocatalisadores produzidos. A fase anatase tem reflexões de 2θ característicos em $25,3^\circ$ (101), $36,9^\circ$ (103), $37,9^\circ$ (004), $38,7^\circ$ (112), $48,1^\circ$ (200), $54,0^\circ$ (105), $55,1^\circ$ (211), $62,7^\circ$ (204), $68,8^\circ$ (116) e $70,3^\circ$ (220) (ICSD 9852). As reflexões 2θ em $14,2^\circ$ (001), $15,2^\circ$ (200), $24,9^\circ$ (110), $28,6^\circ$ (002), $29,8^\circ$ (401), $33,3^\circ$ (310), $43,4^\circ$ (003), $44,6^\circ$ (211), $48,6^\circ$ (020), $58,4^\circ$ (601), $62,2^\circ$ (421) e $67,5^\circ$ (114) são atribuídos ao $\text{TiO}_2(\text{B})$ monoclinico (ICSD 41056). A fase rutilo apresenta reflexões de 2θ em $27,40^\circ$ (110), $36,09^\circ$ (101), $39,20^\circ$ (200), $41,16^\circ$ (111), $54,31^\circ$ (211), $56,65^\circ$ (220), $62,79^\circ$ (002) e $68,98^\circ$ (301) (ICSD 9161). As reflexões dos planos (110), (020), (421) e (114) do $\text{TiO}_2(\text{B})$ são quase sobrepostas às reflexões (101), (200), (204) e (116) da fase anatase (Ran et al., 2023).

Figura 30 – Difratogramas do TiO₂-P25, fotocatalisador apenas com reação hidrotérmica (HT) e fotocatalisadores de TiO₂ sintetizados com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).



Fonte: Autora, 2024.

A Tabela 09 mostra o tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer e os parâmetros de célula unitária do refinamento Rietveld.

Tabela 09 – Tamanho do cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para a fase anatase (ICSD 9852) do TiO₂-P25, fotocatalisador HT e fotocatalisadores de TiO₂ sintetizados com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).

Amostra	Tam. Cristalito (nm)	Parâmetros de rede da Anatase (Å)				Fases		
		a=b	c	Volume (Å ³)	GOF	Anatase	Rutilo	TiO ₂ (B)
TiO ₂ -P25	19,50	3,785	9,506	136,20	1,50	86 %	14 %	-
HT	9,33	3,775	9,484	135,16	1,28	46 %	10 %	44 %
U	10,30	3,784	9,504	136,08	1,53	86 %	-	14 %
E	10,96	3,782	9,499	135,90	1,24	75 %	3 %	22 %

Fonte: Autora, 2024.

GOF: *goodness of fit* referente ao refinamento Rietveld.

O TiO₂-P25 é formado pelas fases anatase (86 %) e rutilo (14 %), conforme observado anteriormente (Coelho et al., 2019). Com a reação hidrotérmica (HT), as fases anatase (46 %) e rutilo (10 %) são mantidas, e surge a fase metaestável TiO₂(B) (44 %). O TiO₂(B) pode ser obtido pela reação hidrotérmica entre NaOH e TiO₂ a partir da desidratação de H₂Ti₃O₇ (Dhileepan, Lakhera e Neppolian, 2023). A presença de ureia (U) durante a síntese hidrotérmica resultou apenas nas fases anatase (86 %) e TiO₂(B) (14 %). Para a reação com etilenodiamina (E), as fases resultantes foram anatase (75 %), TiO₂(B) (22 %) e rutilo (3 %). Não foram observadas reflexões relacionadas ao nitrogênio nem a formação de outras fases. É possível que as fontes de nitrogênio tenham sido removidas durante a lavagem ácida.

O alargamento de todas as reflexões em comparação com as do TiO₂-P25 pode ser atribuído à redução do tamanho do cristalito (Radha et al., 2022). O plano (101) da fase anatase não foi deslocado, indicando que as fontes de nitrogênio possivelmente não foram inseridas na estrutura. Resultados semelhantes foram encontrados quando se utiliza a reação hidrotérmica com TiO₂-P25 formando essas fases metaestáveis (Cheng et al., 2020; Dhileepan, Lakhera e Neppolian, 2023; Yan et al., 2016). A ausência da fase rutilo quando a ureia foi usada pode ser atribuída ao ponto de ebulição mais alto da ureia (136 °C) em comparação com o da EDA (117 °C). Devido à decomposição mais lenta da ureia, a fase anatase resultante não

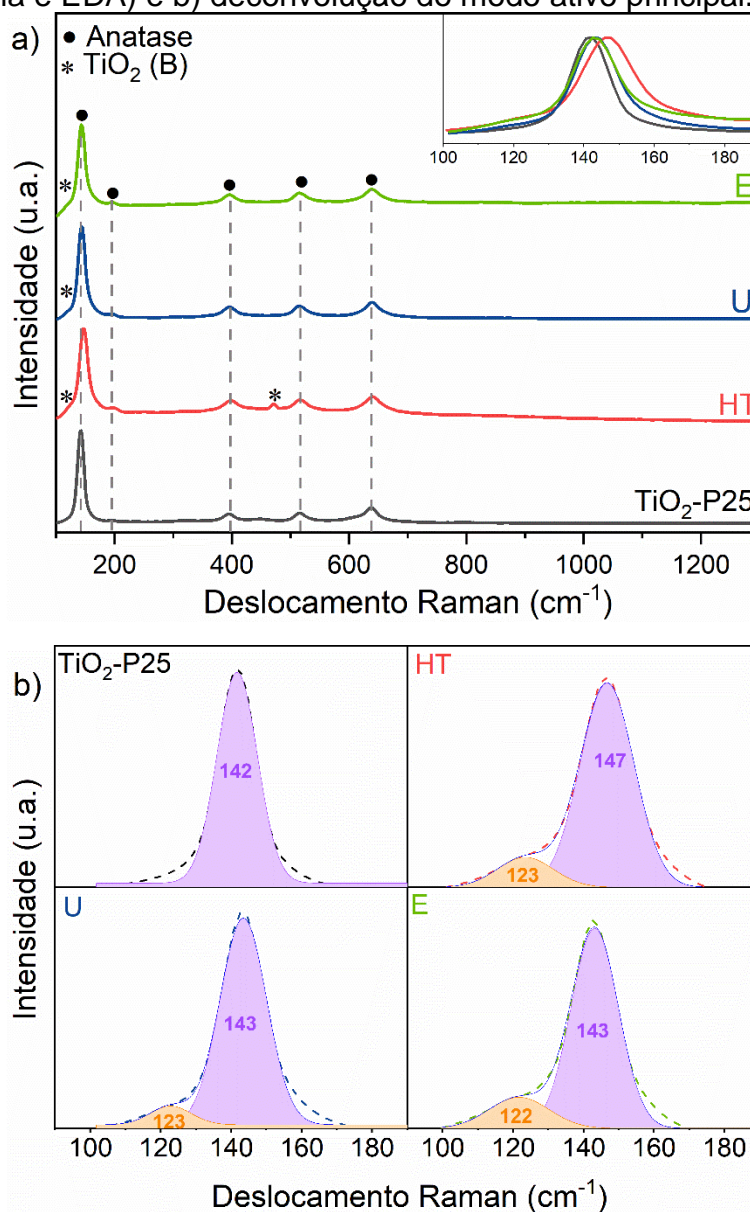
obtem energia suficiente para se reorganizar na fase rutilo, que é a fase mais estável (Bakre, Tilve e Shirsat, 2020).

O tamanho do cristalito aumentou com a reação assistida por nitrogênio, conforme observado anteriormente (Zhou et al., 2018). Quando utilizada a EDA como fonte de nitrogênio é observado um tamanho de cristalito maior em comparação à ureia. Isso pode ser novamente atribuído à temperatura de ebulição. Dessa forma, o ponto de ebulição maior da ureia pode suprimir o crescimento do tamanho de cristalito na reação hidrotérmica em relação à EDA (Zhou et al., 2018). Houve uma redução no volume da célula unitária de anatase em comparação com a do TiO₂-P25. No TiO₂ polifásico, o encolhimento da célula unitária de anatase é atribuído à compressão exercida pelas outras fases na direção [001] (Balapure e Ganesan, 2021).

7.1.2 Caracterização química

A Figura 31 a) mostra os espectros Raman dos fotocatalisadores de TiO₂ produzidos. Essa técnica fornece informações sobre a estrutura e a incidência de defeitos. Os seis modos ativos são atribuídos à fase anatase tetragonal, E_{g(1)} (143,8 cm⁻¹), E_{g(2)} (198 cm⁻¹), B_{1g(1)} (395,7 cm⁻¹), B_{1g(2)}+A_{1g} (sobrepuesto a 516,8 cm⁻¹) e E_{g(3)} (639,8 cm⁻¹) (Hamdi et al., 2021; le et al., 2022; Manasa, Chandewar e Mahalingam, 2021; Manoj et al., 2022; Meksi et al., 2015). A fase rutilo é caracterizada por modos ativos adicionais em 445 e 620 cm⁻¹ (Meksi et al., 2015). A fase TiO₂(B) tem 18 modos ativos, com o modo ativo mais intenso localizado a 123 cm⁻¹ atribuído ao modo A_{g(1)} + B_{g(1)} (Ran et al., 2023; Yan et al., 2016). O modo ativo em 470 cm⁻¹ é atribuído à presença de TiO₂(B) (Zhang, F. et al., 2023). A presença do modo ativo E_{g(2)} está associada ao alto grau de cristalinidade dos fotocatalisadores (Venturini et al., 2019).

Figura 31 – Espectros Raman dos fotocatalisadores: a) com diferentes fontes de nitrogênio (ureia e EDA) e b) deconvolução do modo ativo principal.



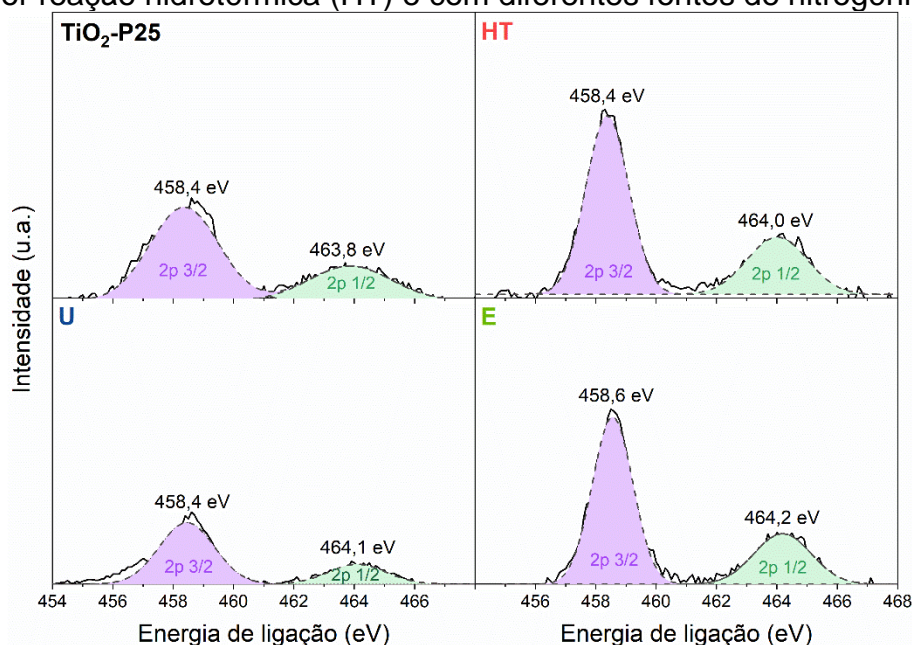
Fonte: Autora, 2024.

Somente as fases anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$ foram identificadas por essa técnica. Isso pode estar associado à quantidade relativamente baixa de rutilo nas amostras. A Figura 31 b) mostra a deconvolução do principal modo ativo dos fotocatalisadores. O *background* utilizado foi *Tougaard* com ajuste gaussiano. Através da deconvolução é possível observar a sobreposição dos principais modos ativos da fase anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$, corroborando os resultados encontrados no refinamento

Rietveld. A mudança no deslocamento Raman para números de onda mais altos (*blueshift*) dos fotocatalisadores produzidos em comparação com o TiO₂-P25 é atribuída à mudança nas propriedades vibracionais resultantes da diminuição do tamanho do cristalito (Shayegan, Haghighat e Lee, 2020). Assim, o desvio para o vermelho observado nas amostras E e U é o resultado de um aumento no tamanho do cristalito em comparação com o da amostra sem nitrogênio (HT) devido à compressão na estrutura cristalina (Lopes et al., 2021), o que indica menor quantidade de defeitos na superfície (Reddy et al., 2017; Yadav, Saini e Sharma, 2020).

A Figura 32 mostra os espectros de XPS. O pico em 464,2 eV está associado ao pico Ti 2p_{1/2}, enquanto o pico em 458,5 eV está associado ao pico Ti 2p_{3/2}. Essas energias de ligação vêm do Ti⁴⁺ na forma de óxido (Lalliansanga et al., 2022; Manasa, Chandewar e Mahalingam, 2021). De acordo com os espectros, não houve mudança na posição das energias de ligação em relação ao valor da literatura. Isso pode indicar que a interação entre o nitrogênio e o titânio não interferiu na energia de ligação do Ti (Shard, 2014).

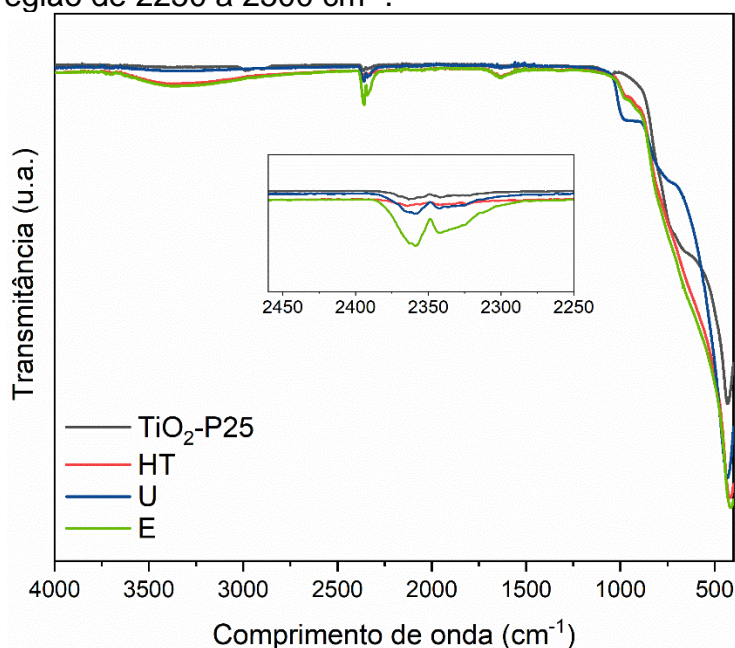
Figura 32 – Espectro XPS para Ti 2p de TiO₂-P25 e fotocatalisadores sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).



Fonte: Autora, 2024.

A Figura 33 mostra os espectros FTIR/ATR dos fotocatalisadores. As bandas observadas entre 400 e 800 cm^{-1} representam as vibrações de estiramento das ligações Ti-O e Ti-O-Ti (Cao et al., 2022; Dey et al., 2022; Tian et al., 2022; Xu et al., 2021).

Figura 33 – Espectros FTIR/ATR do TiO_2 -P25, fotocatalisador HT e fotocatalisadores de TiO_2 sintetizados com diferentes fontes de nitrogênio (U e E): ampliação na região de 2250 a 2500 cm^{-1} .



Fonte: Autora, 2024.

A banda em 3300 cm^{-1} está associada à água adsorvida, e a banda em 1630 cm^{-1} refere-se à vibração de flexão das ligações O-H da molécula de água (Tian et al., 2022; Xu et al., 2021). A banda encontrada entre 2300 e 2400 cm^{-1} somente para os fotocatalisadores U e E pode indicar a presença de ligações Ti-NH-CN e Ti-O-CN. Essa banda pode estar associada à decomposição dos precursores, conforme já relatado na literatura (Bakre, Tilve e Shirsat, 2020). A presença dessa banda nessa região pode indicar traços de nitrogênio nesses fotocatalisadores.

7.1.3 Caracterização física

Uma alta área de superfície aumenta a adsorção de reagentes, promovendo maior contato com os locais ativos do fotocatalisador. O maior contato entre o reagente e os locais ativos promove maior desempenho fotocatalítico (Xu et al., 2021). A Tabela 10 mostra os resultados da área de superfície específica, do volume e do tamanho dos poros dos fotocatalisadores produzidos.

Tabela 10 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores sintetizados com nitrogênio.

Fotocatalisador	Área superf. (m ² g ⁻¹)	Tam. do poro (nm)	Vol. do poro (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ -P25	65,55	4,31	0,22
HT	169,97	10,74	0,96
U	146,87	7,98	0,83
E	152,35	10,81	0,93

Fonte: Autora, 2024.

O TiO₂-P25, fotocatalisador inicial, apresenta uma área superficial de 65,55 m²g⁻¹, um tamanho de poro de 4,31 nm e um volume de poro de 0,22 cm³g⁻¹. Esses valores fornecem uma referência significativa para comparação com os fotocatalisadores modificados. Notavelmente, a reação hidrotérmica (HT) resultou em um aumento significativo na área superficial para 169,97 m²g⁻¹, indicando uma maior disponibilidade de sítios ativos para reações de superfície. Além disso, o tamanho e o volume dos poros também aumentaram significativamente para 10,74 nm e 0,96 cm³g⁻¹, respectivamente. Essas mudanças sugerem uma reorganização da estrutura porosa durante o processo hidrotérmico.

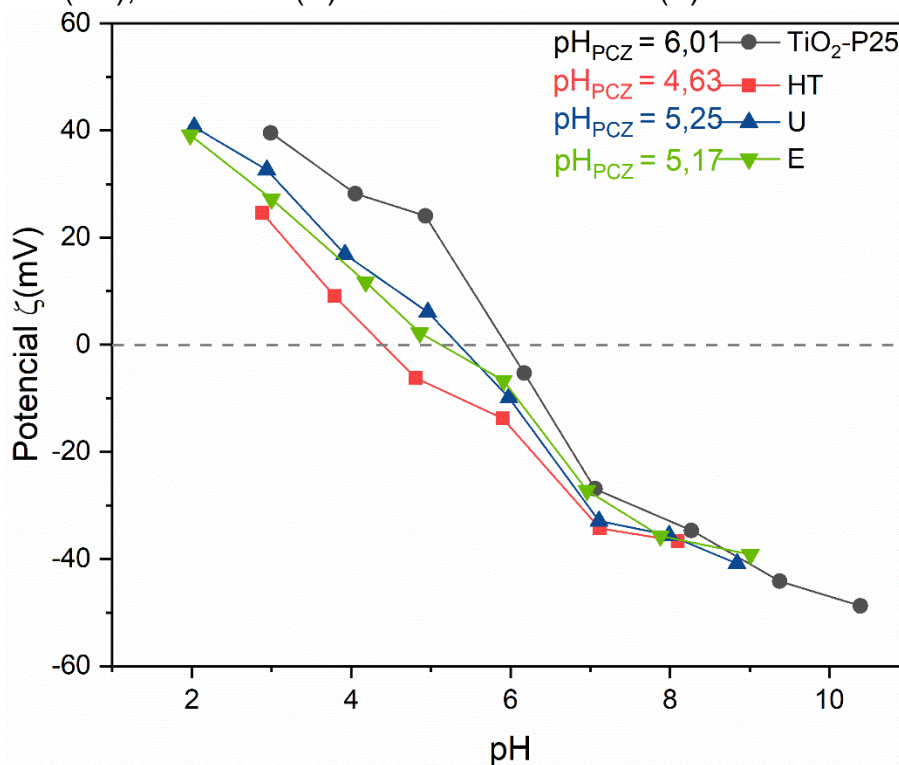
Para a condição sem nitrogênio (HT), áreas superficiais similares foram obtidas em outros trabalhos que utilizaram TiO₂-P25 em reação hidrotérmica (Hamandi et al., 2017; Sayahi et al., 2021; Subramaniam et al., 2020). Uma análise dos fotocatalisadores assistidos por ureia (U) e etilenodiamina (EDA) mostrou que ambos têm áreas de superfície e tamanhos de poros intermediários em comparação com os do TiO₂-P25 e HT. A presença de nitrogênio na reação resulta em áreas de

superfície ligeiramente menores, uma característica que pode ser atribuída ao maior tamanho de cristalito observado nesses fotocatalisadores (Assayehegn et al., 2020; Jyothi et al., 2016; Zou et al., 2017).

A classificação dos poros de acordo com a IUPAC como mesoporos, com tamanho entre 2 e 50 nm, destaca a presença predominante dessa faixa de porosidade em todos os fotocatalisadores.

O potencial zeta (ζ) é um parâmetro importante para determinar a estabilidade das dispersões aquosas de TiO_2 (Delforce et al., 2021). No ponto de carga zero (PCZ), as dispersões com fotocatalisadores tendem a formar aglomerados. O potencial zeta indica o estado da dispersão: aglomerado ou disperso. Isso afeta diretamente o desempenho do fotocatalisador (Serrano-Lotina et al., 2022). A dispersão é considerada estável para valores acima de +30 mV ou abaixo de -30 mV (Delforce et al., 2021). Na Figura 34 são mostradas as curvas de potencial zeta em função do pH e seus respectivos pontos de carga zero.

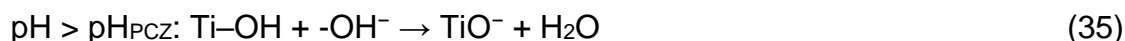
Figura 34 – Potencial zeta em função do pH para fotocatalisadores sem uma fonte de nitrogênio (HT), com ureia (U) e com etilenodiamina (E).



Fonte: Autora, 2024.

O ponto de carga zero do pó inicial de TiO₂-P25 ocorre em pH 6,0. Esse valor está de acordo com outros valores relatados, normalmente variando de 6,0 a 7,0 (Kosmulski, 2002; Vicent et al., 2012).

Observa-se que houve uma redução significativa do PCZ entre TiO₂-P25 e o TiO₂ obtido por rota hidrotérmica (HT). A reação hidrotérmica provocou alterações estruturais, modificando, o ponto isoelétrico de pH 6,0 para 4,6. Isso é associado ao tratamento com NaOH, o que aumenta a quantidade de grupos hidroxila na superfície do fotocatalisador (Vieira et al., 2018). Para os fotocatalisadores produzidos com nitrogênio, houve um aumento no potencial zeta, e o PCZ mudou de 4,6 para 5,2, conforme já relatado na literatura (Bakar e Ribeiro, 2016). Os valores mais altos do potencial zeta e do PCZ indicam que houve uma diminuição das cargas positivas na superfície do TiO₂ devido ao par de elétrons disponível no nitrogênio (Bakar e Ribeiro, 2016). Isso pode indicar traços de nitrogênio na superfície. Os grupos hidroxila cobrem a superfície do TiO₂, formando ligações Ti-OH que se dissociam na água de acordo com as equações 34 e 35:

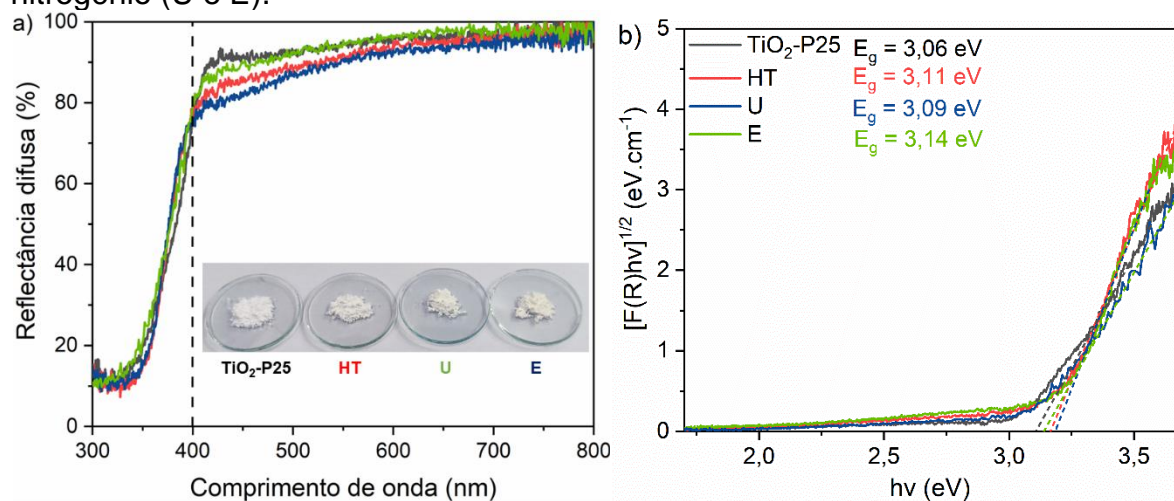


Em valores de pH abaixo do pH_{PCZ}, os grupos hidroxila na superfície do TiO₂ são protonados. Quando o pH é maior que o pH_{PCZ}, ocorre a desprotonação, tornando a superfície carregada negativamente (Li et al., 2021; Xu et al., 2011). Todos os fotocatalisadores produzidos tinham potenciais zeta menores que -30 mV em pH >7,5. Isso pode aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂ para contaminantes catiônicos comuns (Bakar e Ribeiro, 2016; Vieira et al., 2021).

7.1.4 Caracterização óptica

A Figura 35 a) mostra os espectros de refletância difusa dos fotocatalisadores. Ao analisar a refletância difusa, é possível determinar em qual banda do espectro eletromagnético ocorre a absorção (UV e VIS) e, a partir desses dados, é possível determinar a distância entre a BV e a BC (intervalo de banda óptica).

Figura 35 – Espectros de refletância difusa UV-VIS do TiO₂-P25, fotocatalisador sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).



Fonte: Autora, 2024.

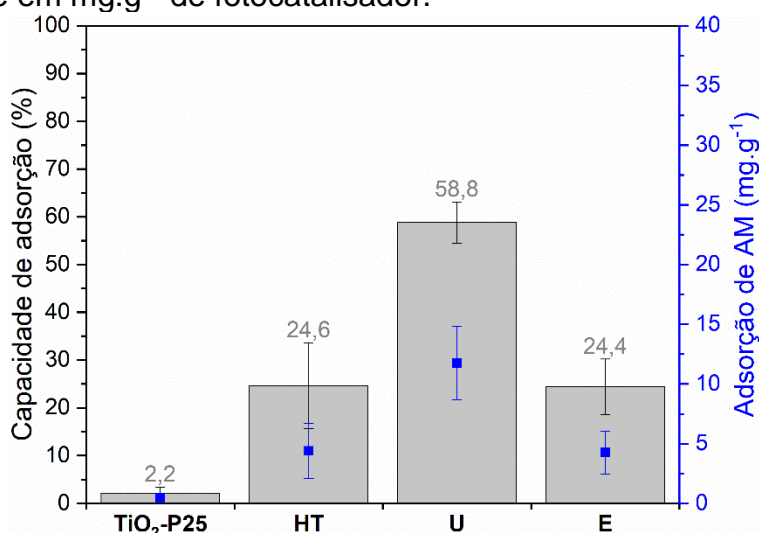
Para os fotocatalisadores TiO₂-P25, HT, U e E, os intervalos de banda foram 3,06, 3,11, 3,14 e 3,09, respectivamente, sem redução do *band gap* em comparação com o TiO₂-P25. Entretanto, é possível observar um aumento na absorção de luz visível (região entre 400 e 450 nm) para todos os fotocatalisadores em comparação com o TiO₂-P25. A Figura 35 também mostra a cor ligeiramente amarelada dos fotocatalisadores produzidos em comparação com o TiO₂-P25. Essa mudança de cor pode ser correlacionada com a absorção na região visível entre 400-450 nm, conforme observado na Figura 35, correspondente à cor azul (cor complementar ao amarelo). A mudança morfológica de nanoesferas para nanoestruturas alongadas no fotocatalisador U pode melhorar sua capacidade de absorção de luz, como já foi observado (Lu et al., 2019). Além disso, a cor amarelada dos fotocatalisadores U e

E pode estar associada a possíveis traços de nitrogênio, corroborando os resultados de FTIR/ATR.

7.1.5 Desempenho dos fotocatalisadores

Um dos principais estágios do processo de degradação fotocatalítica é a adsorção de contaminantes (Vieira et al., 2018). A Figura 36 mostra a capacidade de adsorção de cada fotocatalisador após o equilíbrio entre adsorção/dessorção.

Figura 36 – Capacidade de adsorção do TiO₂-P25, fotocatalisador sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E): porcentagem e em mg.g⁻¹ de fotocatalisador.



Fonte: Autora, 2024.

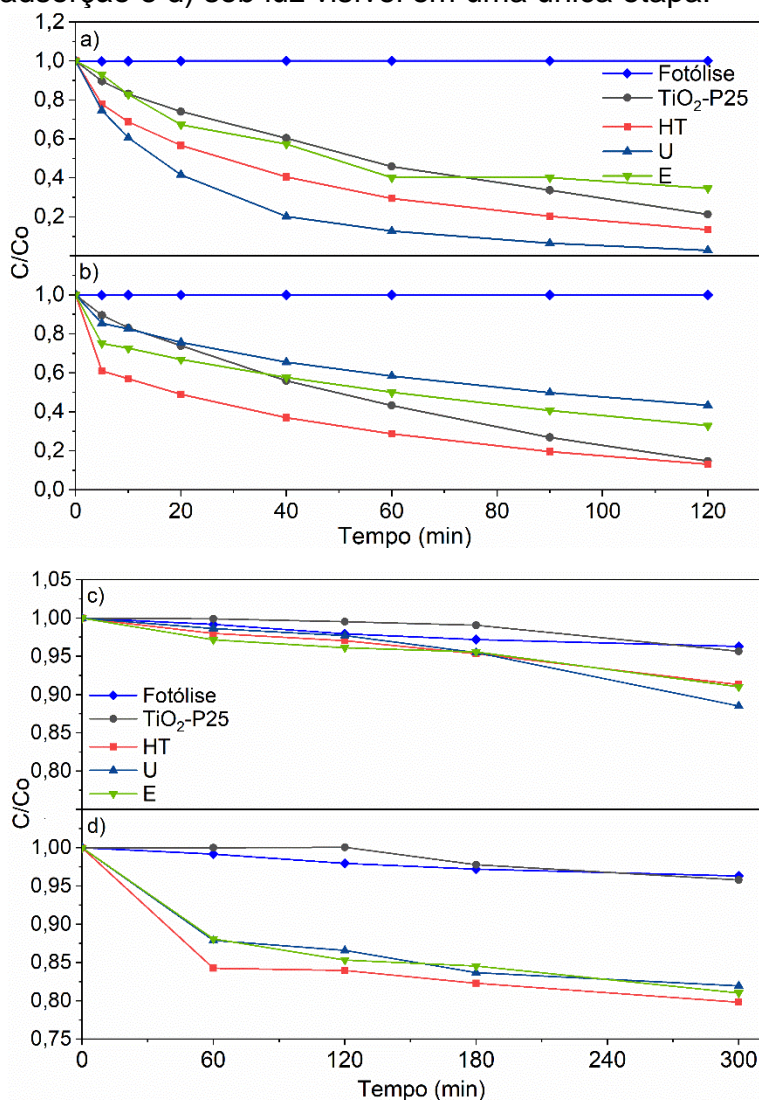
O aumento na capacidade de adsorção de AM das amostras tratadas hidrotérmicamente em comparação com a do TiO₂-P25 é atribuído a (i) uma mudança na carga da superfície (potencial zeta); (ii) um aumento na área da superfície devido a uma mudança na morfologia das partículas, que altera os aspectos elétricos da interface sólido-líquido; e (iii) o pH da solução de azul de metileno com o fotocatalisador, que afeta a capacidade de adsorção de contaminantes (Vieira et al., 2018). O TiO₂-P25 apresentou baixa adsorção em comparação com os fotocatalisadores produzidos. Isso ocorre devido à sua menor

área de superfície e maior ponto de carga zero. A solução de azul de metileno tem um pH inicial de 5,5 e, ao entrar em contato com o fotocatalisador, diminui para 4,9. Nesse caso, o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ torna a superfície carregada positivamente, repelindo o corante catiônico. Como esperado, houve um aumento na capacidade de adsorção sob condições HT em comparação com a capacidade sob $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Isso está associado à maior área de superfície devido à mudança na morfologia. Isso resulta em um número maior de grupos hidroxila (OH^-) na superfície, favorecendo a adsorção (Manique et al., 2016; Vieira et al., 2021).

Com relação às fontes de nitrogênio, pode-se observar que o EDA não alterou as condições de adsorção em comparação com as do fotocatalisador HT. A ureia, por outro lado, aumenta a capacidade de adsorção. Embora tenha sido observada uma redução na área de superfície para o nitrogênio, a diferença observada na adsorção pode ser explicada pelo pH da solução. Para a amostra U, o pH da solução com o fotocatalisador era 7,0, enquanto para a amostra E, o pH era 6,5. Para ambos os fotocatalisadores produzidos em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, no qual a superfície é carregada negativamente, há uma atração entre o fotocatalisador e o corante catiônico. Entretanto, para o fotocatalisador U, em pH 7,0, o potencial zeta do fotocatalisador é $\zeta < -30$ mV, com uma atração ainda maior entre o fotocatalisador e o corante, justificando sua maior adsorção.

A descoloração do corante AM no UV é uma medida indireta da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores. A quebra da molécula de AM resulta em perda de cor. No entanto, as EROs formadas durante a reação fotocatalítica podem não ser suficientes para a mineralização. Por outro lado, a descoloração do corante AM na região visível indica uma resposta à luz menos energética (um comprimento de onda maior). A Figura 37 mostra a cinética de descoloração do AM para os fotocatalisadores produzidos com diferentes fontes de nitrogênio sob UVA e luz visível.

Figura 37 – Cinética de descoloração AM de fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com diferentes fontes de nitrogênio: a) sob luz UVA com uma etapa de adsorção, b) sob luz UVA em uma única etapa, c) sob luz visível com uma etapa de adsorção e d) sob luz visível em uma única etapa.



Fonte: Autora, 2024.

Sob luz ultravioleta, o fotocatalisador HT apresentou maior descoloração em ambas as condições de reação (com adsorção prévia e uma única etapa) do que o TiO_2 -P25. Para os fotocatalisadores preparados com nitrogênio, o melhor desempenho foi obtido com ureia com a etapa de adsorção prévia, enquanto em uma única etapa, o fotocatalisador com EDA obteve o melhor resultado. O mesmo comportamento foi observado sob luz visível em ambas as condições de teste. A maior capacidade de adsorção dos fotocatalisadores HT e U em comparação com

o TiO₂-P25 resultou em maior descoloração após a exposição ao UVA com adsorção prévia. No caso do fotocatalisador U, o desempenho inferior em uma única etapa pode estar relacionado à menor taxa de dessorção dos produtos do que à taxa de adsorção dos reagentes devido à sua alta capacidade de adsorção. Outra possibilidade é a adsorção competitiva entre o corante e o H₂O/OH⁻. O corante foi adsorvido em uma grande área da superfície dos fotocatalisadores preparados, reduzindo o número de locais ativos para a adsorção de íons H₂O/OH⁻ e, conseqüentemente, reduzindo a formação de radicais hidroxila, que são as EROs com maior poder oxidante (Vieira et al., 2018, 2021).

A atividade fotocatalítica do fotocatalisador HT pode ser destacada. Este respondeu à luz visível, conforme observado em outras pesquisas sobre degradação de poluentes (Vieira et al., 2018, 2021; Wang et al., 2019). Esse resultado pode ser correlacionado com a alta área de superfície e a morfologia alongada, que são conseqüências do uso do método hidrotérmico. Essas características podem aumentar a transferência de elétrons e inibir a recombinação do par e⁻/h⁺ fotogerado na luz visível (Vieira et al., 2018). Outra possibilidade para explicar a resposta à luz visível é a sensibilização por corante. Devido à alta adsorção do corante orgânico dos fotocatalisadores preparados em relação ao TiO₂-P25, este recobre grande parte da superfície do fotocatalisador, atuando na absorção da luz visível e transferindo elétrons fotogerados para o semicondutor. Nesse caso, o mecanismo de degradação é a sensibilização por corante (Vieira et al., 2021; Zalas, 2014).

As Tabelas 11 e 12 mostram as constantes de taxa de pseudo-primeira ordem (k) para a descoloração de AM com adsorção no escuro e em uma única etapa, respectivamente. As constantes de taxa foram calculadas em dois momentos diferentes, pois o comportamento dos fotocatalisadores foi diferente no início da exposição à luz e no final da exposição, quando a concentração de AM na solução foi reduzida.

Tabela 11 – Constante cinética (k) para adsorção de AM por UV e VIS no escuro do TiO₂-P25, fotocatalisador sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).

Fotocatalisador	Constante Cinética $k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	13,42 ± 1,27	12,47 ± 0,44	0,16 ± 0,08	0,16 ± 0,01
HT	20,92 ± 0,05	14,84 ± 0,33	0,33 ± 0,14	0,27 ± 0,06
U	39,50 ± 1,00	26,70 ± 1,65	0,26 ± 0,02	0,39 ± 0,02
E	12,46 ± 0,23	9,46 ± 0,11	0,39 ± 0,03	0,29 ± 0,08

Fonte: Autora, 2024.

Todos os fotocatalisadores têm constantes mais altas do que o TiO₂-P25 nos momentos iniciais da reação, exceto o fotocatalisador E sob irradiação UV. Após os momentos iniciais, o TiO₂-P25 mantém a constante de taxa, enquanto os fotocatalisadores produzidos têm uma constante cinética reduzida nas regiões ultravioleta e visível. Esse comportamento foi observado anteriormente (Vieira et al., 2021). Esse fenômeno pode estar associado à menor disponibilidade de locais ativos devido às constantes de velocidade inicial mais altas. A alta capacidade de adsorção do fotocatalisador U resultou em uma constante cinética mais alta nas regiões ultravioleta e visível.

Tabela 12 – Constante cinética (k) em uma única etapa para UV e VIS do TiO₂-P25, fotocatalisador sem dopante obtidos por reação hidrotérmica (HT) e com diferentes fontes de nitrogênio (U e E).

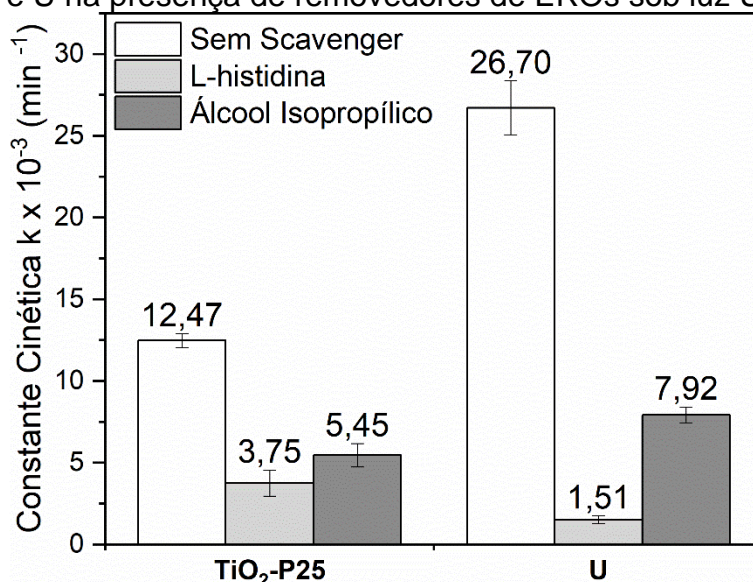
Fotocatalisador	Constatae Cinética $k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	11,70 ± 1,45	13,43 ± 2,64	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,01
HT	13,10 ± 2,20	13,05 ± 3,38	0,23 ± 0,04	0,22 ± 0,04
U	8,51 ± 0,35	5,86 ± 0,12	0,43 ± 0,03	0,19 ± 0,06
E	6,04 ± 2,55	6,27 ± 1,26	0,29 ± 0,08	0,25 ± 0,01

Fonte: Autora, 2024.

Para uma única etapa na região ultravioleta, as constantes de taxa são menores do que quando a adsorção ocorre no escuro. As constantes dos fotocatalisadores produzidos com nitrogênio foram menores do que as produzidas com HT. O fotocatalisador U apresentou baixas constantes cinéticas no UV e no VIS, o oposto do que foi observado anteriormente. No teste de etapa única, a adsorção e a fotocatalise ocorrem simultaneamente. No processo de fotocatalise, a etapa de adsorção é necessária para a mineralização eficiente dos poluentes (Yu e Huang, 2023). A reação fotocatalítica ocorre na superfície do fotocatalisador, e o processo de adsorção também é um fenômeno de superfície. Para obter maior fotodegradação, a adsorção eficiente de reagentes é um fator importante (Tan et al., 2015; Yu e Huang, 2023). Grandes quantidades de contaminantes são adsorvidas na superfície do fotocatalisador, aumentando a probabilidade de reação com as cargas fotogeradas e, conseqüentemente, aumentando o desempenho fotocatalítico. Portanto, a adsorção é um pré-requisito para promover reações fotocatalíticas (Adeola et al., 2022; Tan et al., 2015; Yu e Huang, 2023). Para atingir a eficiência máxima de degradação, as taxas de adsorção e fotocatalise devem ser semelhantes (Yu e Huang, 2023).

A Figura 38 mostra as constantes cinéticas usando *scavengers* para os fotocatalisadores TiO₂-P25 e U sob radiação ultravioleta com adsorção prévia.

Figura 38 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO₂-P25 e U na presença de removedores de EROs sob luz UV.

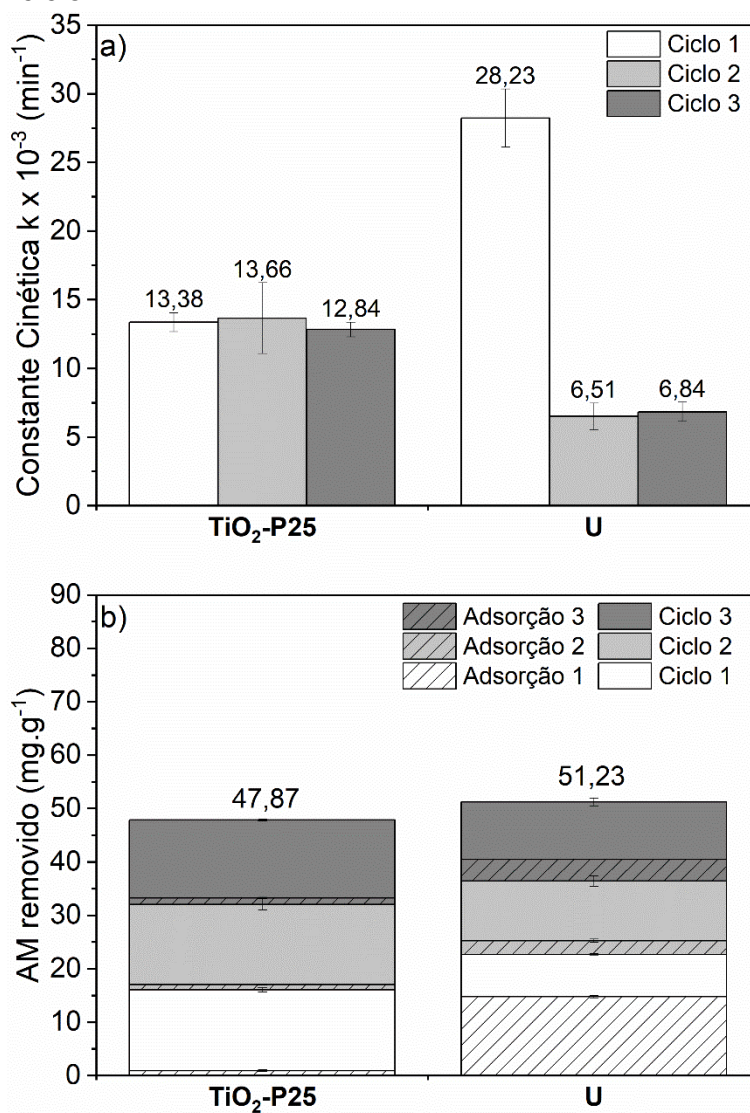


Fonte: Autora, 2024.

Houve uma diferença na geração de EROs entre os fotocatalisadores avaliados. Para o TiO₂-P25, ambos os *scavengers* têm um impacto semelhante no desempenho fotocatalítico. No entanto, para o fotocatalisador U, o removedor de OH⁻ teve um impacto maior sobre a constante cinética em comparação com o removedor de ¹O₂. Isso indica que a reação de fotocatalise promovida pelo fotocatalisador U ocorre principalmente por meio da formação de OH⁻, que é o EROs com maior poder oxidativo (Vieira et al., 2018).

A Figura 39 mostra os resultados do teste de reutilização sob radiação ultravioleta com adsorção prévia. O TiO₂-P25 manteve sua constante cinética após três ciclos, enquanto o fotocatalisador U apresentou uma redução em seu desempenho fotocatalítico. No entanto, quando se considera a quantidade de azul de metileno removida do meio líquido (Figura 39.b), seja por adsorção ou fotocatalise heterogênea, observa-se que, devido à maior capacidade de adsorção do fotocatalisador U, uma quantidade maior desse poluente é removida do meio.

Figura 39 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e U na degradação do azul de metileno sob luz UV com adsorção prévia: a) constante cinética de pseudo-primeira ordem e b) AM removido do meio por adsorção e por fotocatalise por ciclo.



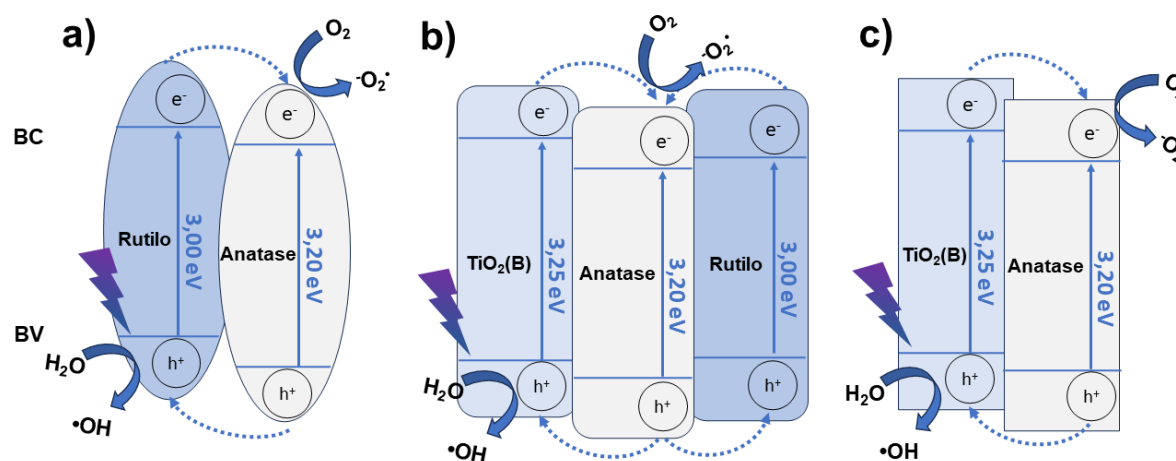
Fonte: Autora, 2024.

De acordo com a Tabela 11, o fotocatalisador U apresenta atividade fotocatalítica superior em comparação com os outros fotocatalisadores quando o corante é previamente adsorvido. Por outro lado, os resultados da Tabela 12 mostram um desempenho inferior para esse mesmo fotocatalisador. Como o fotocatalisador U tem alta atividade fotocatalítica na região ultravioleta (Tabela 11), em uma única etapa, o processo de adsorção pode ocorrer lentamente, limitando a atividade fotocatalítica desse material. Assim, a adsorção mais lenta teve um

impacto sobre a atividade fotocatalítica do fotocatalisador U em uma única etapa. Sob luz visível, houve uma redução significativa na constante cinética do fotocatalisador U de 180 min para 300 min. Isso pode estar associado à sua alta capacidade de adsorção e à cinética de reação reduzida em relação à luz ultravioleta. Esses resultados corroboram a relação entre a adsorção de poluentes e a atividade fotocatalítica. Isso mostra que o efeito da adsorção é fundamental para um aumento ou diminuição do desempenho fotocatalítico sob radiação de luz ultravioleta e visível (Vieira et al., 2021).

De acordo com as análises MET, DRX, Raman e reflectância difusa discutidas até agora e outros estudos (Assayehgn et al., 2020; Kuang et al., 2020; Luo et al., 2021; Zhu et al., 2020; Zou et al., 2023), é possível propor um mecanismo para a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores produzidos, que é mostrado na Figura 40.

Figura 40 – Ilustração esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) $\text{TiO}_2\text{-P25}$, b) HT e E e c) U.



Fonte: Autora, 2024.

Quando um fotocatalisador é iluminado por luz com uma energia igual ou superior à energia de *band gap*, os elétrons na banda de valência (BV) são excitados para a banda de condução (BC). Isso produz buracos (h^+) na banda de valência (Ambigadevi et al., 2021; Hanafi e Sapawe, 2020; Jiménez-Calvo, Caps e Keller, 2021; Solís et al., 2021). A diferença na posição das bandas de condução e

de valência das fases do fotocatalisador faz com que as cargas fotogeradas sejam transferidas através da interface (Zhu et al., 2020). Para o TiO_2 -P25, ocorre uma heterojunção das fases anatase e rutilo. Como o BC e o BV dessas fases estão desalinhados, os elétrons são transferidos do BC do rutilo para o BC da anatase. Por outro lado, as lacunas geradas na BV da anatase são transferidas para a BV do rutilo (Collado et al., 2023; Scanlon et al., 2013; Xiao et al., 2023).

Para os fotocatalisadores HT e E, três fases são combinadas: anatase, $\text{TiO}_2(\text{B})$ e rutilo. Novamente, há um desalinhamento das bandas, em que o BC e o BV da anatase são menores do que os do $\text{TiO}_2(\text{B})$ e do rutilo (Kuang et al., 2020; Luo et al., 2021). Dessa forma, os elétrons fotogerados se movem na BC na direção do rutilo e do $\text{TiO}_2(\text{B}) \rightarrow$ anatase. Simultaneamente, o movimento das lacunas fotogeradas no BV ocorre da anatase \rightarrow $\text{TiO}_2(\text{B})$ e rutilo.

No fotocatalisador U, há uma heterojunção entre as fases anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$, com os elétrons sendo transferidos do $\text{TiO}_2(\text{B})$ para a anatase, enquanto os buracos são transferidos inversamente (Luo et al., 2021). Em resumo, todos os fotocatalisadores têm heterojunções do tipo II. Essa heterojunção é caracterizada quando um semiconductor tem um BC em um nível mais alto, possibilitando a transferência de elétrons para o BC de outro semiconductor, e o mesmo ocorre com os buracos deixados no BV (Arora et al., 2022; Wetchakun, Wetchakun e Sakulsermsuk, 2019). O fotocatalisador TiO_2 -P25 tem fases anatase (86 %) e rutilo (14 %), enquanto o fotocatalisador U tem fases anatase (86 %) e $\text{TiO}_2(\text{B})$ (14 %).

Comparando o desempenho desses dois fotocatalisadores, pode-se observar que o fotocatalisador U tem uma capacidade de adsorção maior, com um impacto positivo quando o corante é previamente adsorvido. Entretanto, quando a adsorção e a fotocatalise ocorrem em um sistema acoplado, uma alta capacidade de adsorção tem um impacto negativo. Uma alta capacidade de adsorção pode estar associada (i) à alteração da morfologia para nanofios, (ii) à alteração da fase rutilo para $\text{TiO}_2(\text{B})$, uma vez que a fase rutilo tem baixa capacidade de adsorção (Jia, Zhao e Shi, 2023), ou (iii) a um aumento na área de superfície devido a alterações morfológicas ou à nova fase formada. O fotocatalisador U tem o dobro da área de superfície do TiO_2 -P25, mas a capacidade de adsorção (em porcentagem ou mg.g^{-1}

¹⁾ é muito maior do que a área de superfície. Isso mostra uma maior densidade de sítios ativos no fotocatalisador U. De fato, há um aumento na capacidade de adsorção que interfere no desempenho fotocatalítico em todas as condições. Entretanto, não está claro qual dessas hipóteses é mandatória para o desempenho observado.

A Tabela 13 mostra uma comparação de estudos recentes que usaram alguma fonte de nitrogênio na formação de TiO₂. Esses estudos utilizaram o corante azul de metileno para avaliar a atividade fotocatalítica. É importante observar que nem todos os estudos mencionaram a intensidade de irradiação ou usaram intensidades acima da aplicação proposta pelo fotocatalisador. A intensidade da irradiação é o fator que mais interfere nessa avaliação, o que dificulta a comparação dos resultados (Pereira et al., 2023). Além disso, na faixa do visível, o espectro da lâmpada utilizada pode ter uma baixa intensidade em comprimentos de onda específicos, que podem coincidir com a banda de excitação do fotocatalisador.

Tabela 13 – Comparação de resultados de outros estudos usando azul de metileno para avaliar a atividade fotocatalítica no VIS, em que S é a área de superfície em $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e E_g é o intervalo de banda em eV.

Precursor de N	Precursor de Ti	Poluente / Aplicação	Resultados				Referência
			Área superficial	Band gap	Morfologia	Degradação / Conclusões	
Ureia	Isopropóxido de Titânio (IV)	Simulador solar (Abet Technologies, modelo Sun 2000): 100 mWcm^{-2}	6,5 – 23,6 m^2g^{-1}	3,60 – 3,02 eV	Desordenada/ Indefinida	O material dopado apresentou atividade 30 % maior no VIS do que o P25, apesar da baixa área superficial	(Zalas, 2014)
Ácido Nítrico	Isopropóxido de Titânio (IV)	Lâmpada UV: 100W Lâmpada Xênon: 350W	82 – 265 m^2g^{-1}	3,21 – 2,92 eV	NPs esféricas de 3 – 20 nm	Aumento da concentração de N aumenta a transformação de anatase em rutilo. Fotoatividade aprimorada sob UV/Vis em relação ao P25 (3 vezes maior)	(Erdogan et al., 2019)
Ureia Semicarbazida N,N'-dimetil ureia	Isopropóxido de Titânio (IV)	Fotoreator modelo LIS-4D (Lelesil innovative Systems)	16,9 – 85,8 m^2g^{-1}	3,35 – 2,70 eV	NPs esféricas de 6 – 12 nm	Melhor resultado no Vis para semicarbazida (1,5 vezes maior que $\text{TiO}_2\text{-P25}$). Nanojunção anatase/rutilo do tipo II e adição de subnível acima da BV	(Bakre, Tilve e Shirsat, 2020)
Amônia	Titanato de Tetrabutila	Lâmpada Xênon 300 W	304 m^2g^{-1}	-	Nanoflor de 600 – 800 nm	Apresentou 100 % de degradação de AM no visível após 120 min enquanto $\text{TiO}_2\text{-P25}$ apresentou 38 %	(Wang, Y. et al., 2023)
Ureia Etilenodiamina	$\text{TiO}_2\text{-P25}$	UV: 10 Wm^{-2} VIS: 25000 luxes	146 – 170 m^2g^{-1}	3,14 – 3,06 eV	Rod-like e nanofios de 20 – 100 nm	Melhor resultado para Ureia no UV e Vis (2 vezes maior que $\text{TiO}_2\text{-P25}$) quando ocorre adsorção prévia. Alta capacidade de adsorção. Formação de heterojunção anatase/ $\text{TiO}_2\text{(B)}$	Este trabalho

Fonte: Autora, 2024.

Apesar das considerações sobre a intensidade da luz, o desempenho fotocatalítico do fotocatalisador U é semelhante ao relatado nos estudos apresentados na Tabela 13. A grande vantagem do fotocatalisador U é sua alta capacidade de adsorção. Um desempenho fotocatalítico semelhante combinado com uma alta capacidade de adsorção resulta em uma quantidade maior de poluentes sendo removidos do meio líquido. Entretanto, é necessário que os estágios de adsorção e fotocatalise ocorram separadamente, o que não é comum na prática (YU; HUANG, 2023).

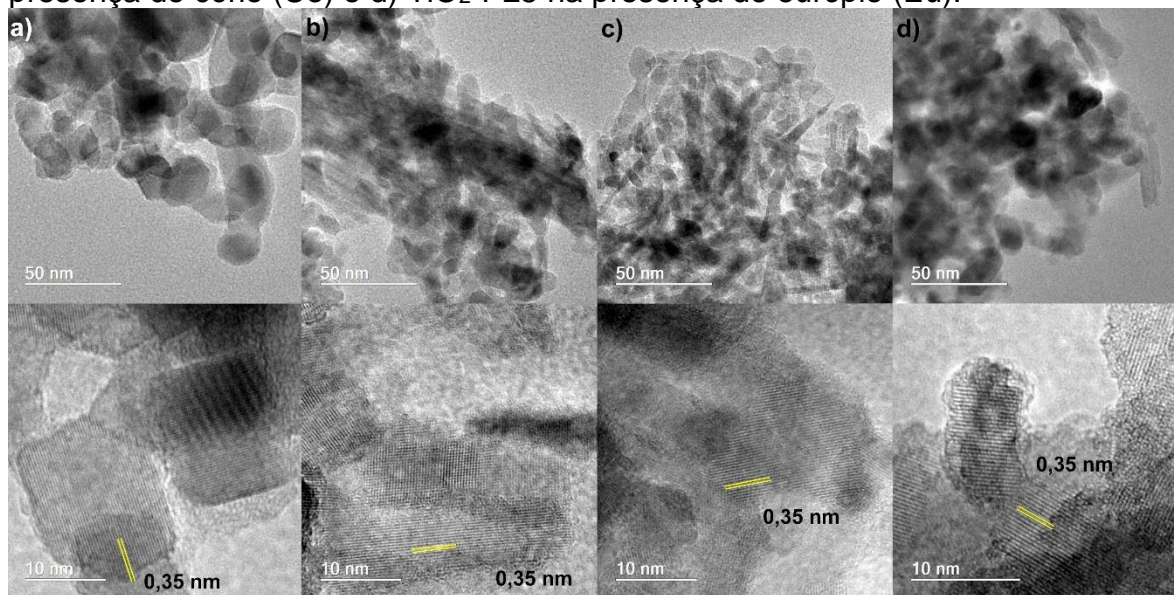
7.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TiO_2 COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: ADIÇÃO DE TERRAS RARAS

Neste subcapítulo, discutem-se os resultados da adição de terras raras na reação hidrotermal alcalina de TiO_2 -P25. Cério e európio, na forma de nitratos, foram incorporados durante a etapa de homogeneização, cada um em uma concentração de 1,0 % em massa.

7.2.1 Caracterização estrutural

Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, observa-se detalhadamente a morfologia das partículas e identificam-se os planos cristalinos específicos. Conforme a Figura 41, nota-se novamente uma alteração na morfologia das partículas de TiO_2 -P25 em comparação com outras amostras. Com a reação hidrotermal (HT), ocorreu achatamento e redução das partículas, formando estruturas do tipo bastonetes. A presença dos nitratos de terras raras não provocou mudanças significativas na morfologia em comparação com a amostra HT.

Figura 41 – Micrografia eletrônica de transmissão (superior) e micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (inferior): a) TiO_2 -P25, b) TiO_2 -P25 após reação hidrotérmica a 150 °C por 48 h e posterior tratamento térmico (HT), c) TiO_2 -P25 na presença de cério (Ce) e d) TiO_2 -P25 na presença de európio (Eu).

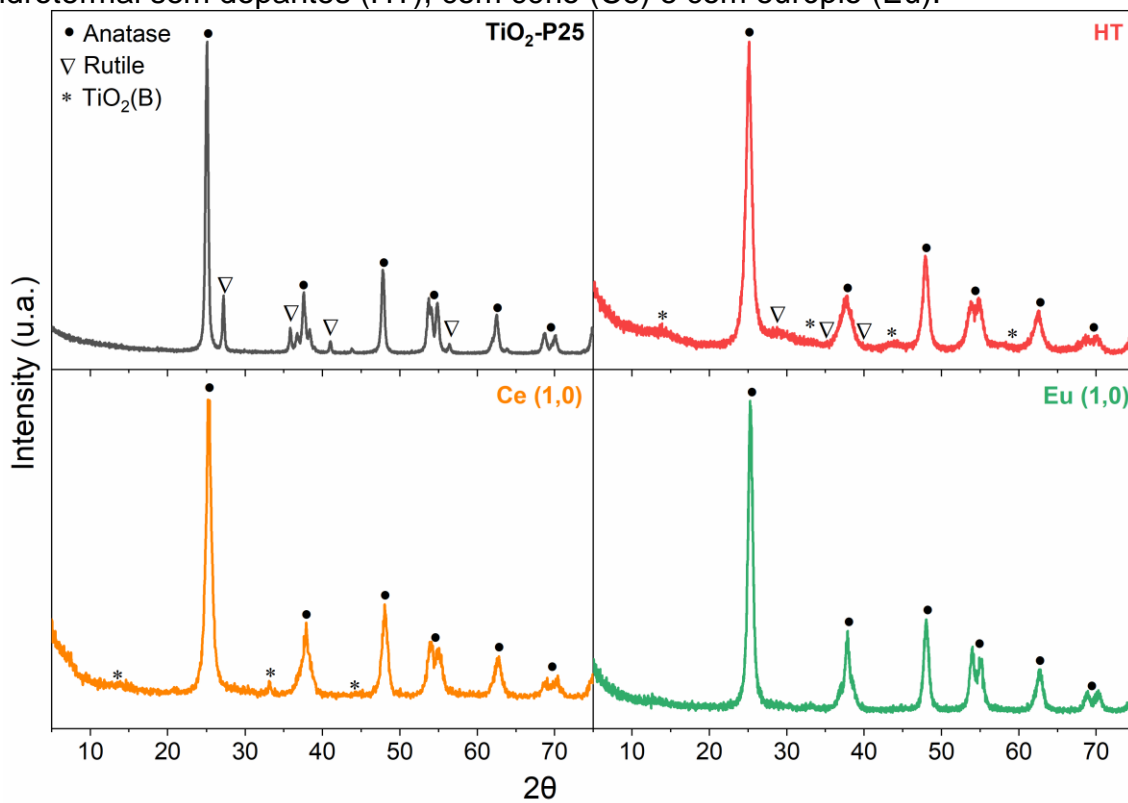


Fonte: Autora, 2024.

Em relação ao tamanho das nanopartículas, observa-se que, na presença de nitratos de terras raras, houve redução no tamanho tanto na largura (< 15 nm) quanto no comprimento (< 50 nm). Esse decréscimo no tamanho das partículas é atribuído à contração da ligação TR-O-Ti, induzida pela presença das terras raras (Wang, B. et al., 2015). Esse comportamento já foi observado anteriormente (Cheng et al., 2016; Poo-arporn et al., 2019). Ainda na Figura 41 é destacado o plano (101) da anatase nas imagens de HRTEM.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 42, identificaram-se as fases anatase, rutilo e $\text{TiO}_2(\text{B})$. No TiO_2 -P25, as fases encontradas são anatase e rutilo, enquanto para a amostra HT, observam-se anatase, rutilo e $\text{TiO}_2(\text{B})$.

Figura 42 – Difratogramas do TiO_2 -P25 e dos fotocatalisadores produzidos: hidrotermal sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).



Fonte: Autora, 2024.

Com a adição de nitrato de cério (Ce) à reação, a fase rutilo não aparece. Por sua vez, na amostra com adição de nitrato de európio (Eu), a única fase identificada é anatase. Esse resultado sugere que a presença de terras raras impede a transformação das fases metaestáveis em rutilo (Poo-arporn et al., 2019; Yurtsever e Çiftçioğlu, 2017).

As reflexões de fases de $(\text{TR})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (reflexões entre $2\theta \sim 29,3^\circ$ e $\sim 30,6^\circ$) e de CeO_2 (com 2θ em $\sim 28,5^\circ$) não foram identificadas como em outros trabalhos (Coelho et al., 2019; le et al., 2022; Vieira et al., 2021; Xochihua Juan et al., 2022; Yurtsever e Çiftçioğlu, 2017). Possivelmente a quantidade de dopante utilizado foi insuficiente para detecção por essa técnica.

Na Tabela 14, estão listados os resultados do tamanho de cristalito, parâmetro de rede e volume da célula unitária dos fotocatalisadores dopados com terras raras. A adição de terras raras resultou no aumento do tamanho do cristalito e do volume

da célula unitária. Esse aumento do volume da célula unitária pode indicar uma dopagem intersticial, fenômeno já observado em outros estudos (Ali, Abdullah e Mohamed, 2017; Mazierski et al., 2020).

Tabela 14 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase (ICSD 9852) do TiO₂-P25 e dos fotocatalisadores produzidos: hidrotermal sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).

Amostra	Tam. cristalito (nm)	Parâmetros de rede da anatase (Å)				Fases		
		a=b	c	Volume (Å ³)	GOF	Anatase	Rutilo	TiO ₂ (B)
TiO ₂ -P25	19,50	3,785	9,506	136,20	1,50	86 %	14 %	-
HT	8,49	3,775	9,484	135,16	1,28	46 %	10 %	44 %
Ce (1,0)	9,31	3,787	9,510	136,42	1,16	90 %	-	10 %
Eu (1,0)	11,22	3,787	9,507	136,40	1,13	100 %	-	-

Fonte: Autora, 2024.

GOF: goodness of fit referente ao refinamento Rietveld.

O tamanho do cristalito aumentou em comparação à condição HT. Tradicionalmente, as terras raras são conhecidas por inibir o crescimento do tamanho do cristalito devido à contração que ocorre com a formação da ligação RE-O-Ti ou pela deposição nas junções e nos limites dos grãos de TiO₂ (Reszczyńska et al., 2014; Zhou et al., 2019). No entanto, dependendo do percentual utilizado, pode ser observado um aumento no tamanho do cristalito, como relatado em outros trabalhos (Reszczyńska et al., 2015; Zhou et al., 2020).

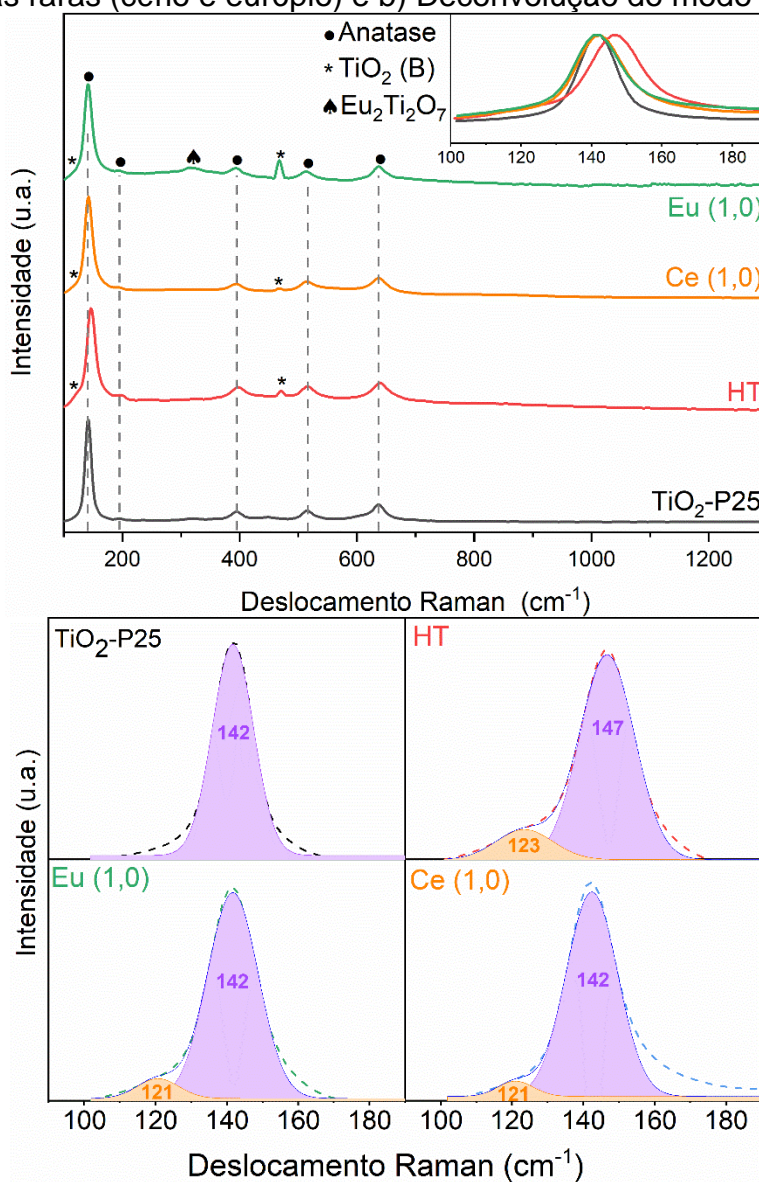
7.2.2 Caracterização química

A espectroscopia Raman é uma técnica para a caracterização não destrutiva do TiO₂, sendo possível identificar estruturas diferentes (Makal e Das, 2018). Na Figura 43 estão as análises de espectroscopia Raman com deconvolução do modo ativo principal. Foi utilizado linha base *Tougaard* e ajuste *Gaussiano*.

Nessa análise não foi possível identificar a fase rutilo nas amostras. Em contrapartida, em todos os fotocatalisadores produzidos apareceu o modo ativo na

fase $\text{TiO}_2(\text{B})$. A presença da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ é corroborada pela deconvolução do modo ativo principal onde é possível observar a presença do modo ativo $E_{g(1)}$ $143,8 \text{ cm}^{-1}$ da anatase e o modo ativo $A_{g(1)} + B_{g(1)}$ 123 cm^{-1} do $\text{TiO}_2(\text{B})$. Esse resultado é divergente ao encontrado na DRX. De acordo com a espectroscopia Raman, o fotocatalisador Eu (1,0) apresenta as fases anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$. Isso pode ser associado a maior acurácia dessa técnica para identificação da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ (Ran et al., 2023). Outra fase que foi identificada somente na espectroscopia Raman foi $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ no fotocatalisador Eu (1,0). O modo ativo F_{2g} localizado em 320 cm^{-1} é característico dessa fase pertencente ao grupo espacial Fd-3mZ (Alonso et al., 2023; Mrázek et al., 2014). De acordo com o aumento no tamanho do cristalito e a redução da área superficial, ocorreu a segregação das terras raras nos contornos de grão. Quando essa segregação atinge um valor crítico de saturação, pode ocorrer a formação de uma fase secundária nos contornos de grão (Yan, Kang e Gan, 2016).

Figura 43 – Espectros Raman dos fotocatalisadores: a) dopados com diferentes fontes de terras raras (cério e európio) e b) Deconvolução do modo ativo principal.



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 15, são apresentados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos fotocatalisadores. Essa análise permite quantificar o percentual de terras raras inseridas ou depositadas no TiO₂. Durante a síntese, foram adicionados 1,0 % em massa de cada elemento de terra rara. Porém, durante o processo de lavagem ácida, parte dos elementos dopantes pode ser removida. A análise de EDS permite verificar a quantidade de elemento resultante nos fotocatalisadores. Para o fotocatalisador Ce (1,0), o cério não foi removido durante

a reação e a subsequente lavagem ácida. No entanto, para o fotocatalisador Eu (1,0), houve uma redução de 1,0 % para 0,6 %, atribuída ao processo de lavagem ácida e com água deionizada durante a síntese hidrotérmica.

Tabela 15 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO₂-P25, Ce (1,0) e Eu (1,0).

Elemento (% mássico)	TiO ₂ -P25	Ce (1,0)	Eu (1,0)
Ti	63,5	63,8	57,8
O	36,5	35,1	41,6
Ce	-	1,1	-
Eu	-	-	0,6

Fonte: Autora, 2024.

7.2.3 Caracterização física

Na Tabela 15 estão as informações sobre área superficial, tamanho e volume de poro dos fotocatalisadores dopados com cério e európio. Com a adição de nitrato de terras raras na reação hidrotérmica houve a redução na área superficial em relação a condição sem terras raras (HT). Para o fotocatalisador Eu (1,0) apesar da redução da área superficial ocorreu o aumento do tamanho do poro.

Tabela 16 – Área de superfície específica por BET, tamanho do poro e volume do poro específico por BJH do TiO₂-P25 e dos fotocatalisadores produzidos: hidrotérmica sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).

Fotocatalisador	Área superf. (m ² g ⁻¹)	Tam. do poro (nm)	Vol. do poro (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ -P25	65,5	4,31	0,22
HT	170,0	10,7	0,96
Ce (1,0)	48,9	3,4	0,13
Eu (1,0)	99,9	13,6	0,68

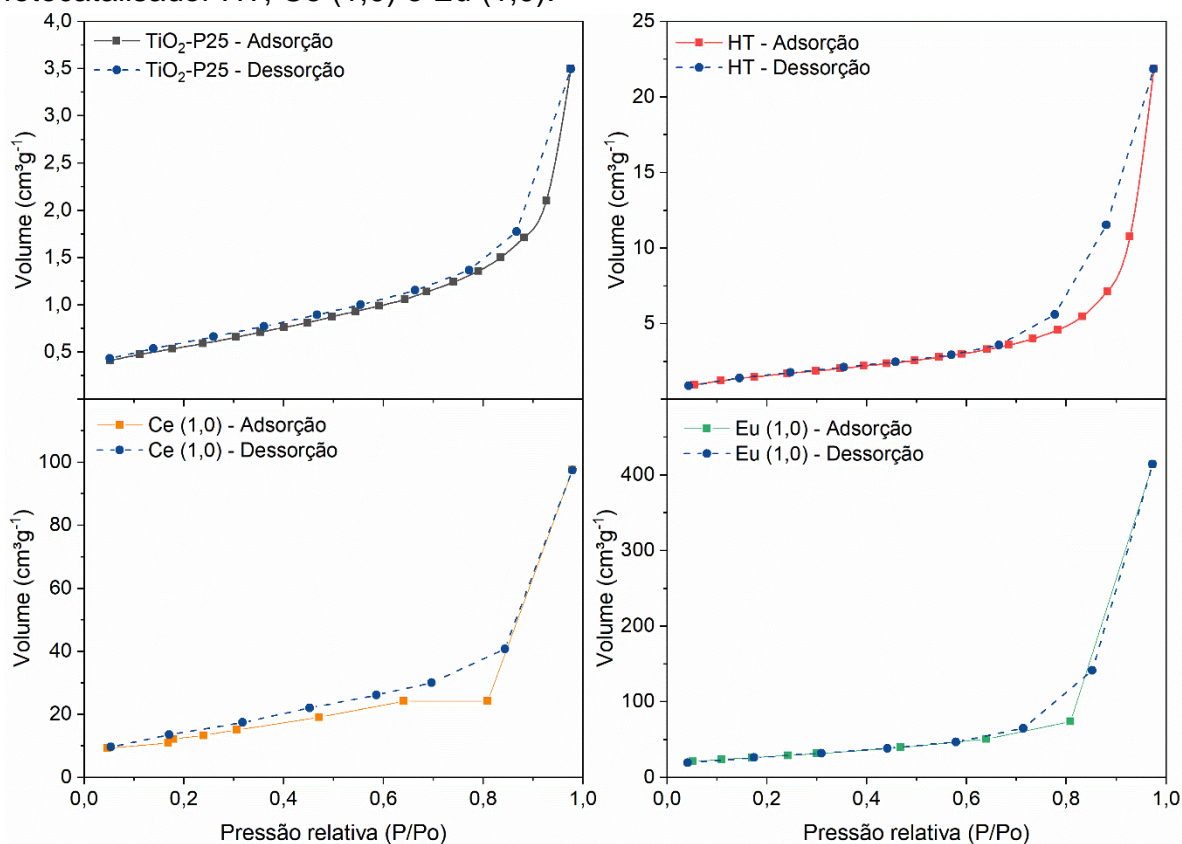
Fonte: Autora, 2024.

Conforme a classificação da IUPAC, todos os fotocatalisadores exibem uma estrutura mesoporosa, caracterizada por tamanhos de poro que variam entre 2 e 50 nm. A redução da área superficial e do volume do poro com adição das terras raras pode ser associada a: (i) sinterização intracristalina, (ii) deposição da terra rara nos poros, (iii) colapso dos poros ou (iv) segregação. A sinterização intracristalina provoca a coalescência de poros pequenos, formando poros maiores reduzindo a área superficial. Já a deposição das terras raras na superfície, pode ocasionar a obstrução dos poros menores. Outra possibilidade é o colapso dos poros durante o tratamento térmico reduzindo a área superficial. Esse fenômeno já foi observado em outros trabalhos (Shayegan, Haghghat e Lee, 2020; Xochihua Juan et al., 2022).

Outra possibilidade é a segregação. A segregação das terras raras nos limites de grão reduz a energia na interface, facilitando a diminuição da porosidade. A força motriz para a formação do limite do grão e a redução da área superficial é a diferença de potencial químico entre a superfície e o limite do grão. Quando se atinge o equilíbrio do potencial químico, surge um potencial termodinâmico secundário para a redução da energia do sistema por meio do crescimento do tamanho do grão (Gouvêa, 2024). Esse fenômeno condiz com o observado nos fotocatalisadores Ce (1,0) e Eu (1,0), onde ocorreu o aumento do tamanho do cristalito com a redução da área superficial.

A diferença observada no tamanho e volume dos poros entre os fotocatalisadores Ce (1,0) e Eu (1,0) está associada ao maior raio iônico do cério em comparação ao európio (0,101 nm e 0,095 nm, respectivamente), resultando em menores tamanhos e volumes de poro (Manasa, Chandewar e Mahalingam, 2021; Shayegan, Haghghat e Lee, 2020). Além disso, a maior quantidade de cério detectada na análise de EDS corrobora essa diferença estrutural. Na Figura 44, as isotermas de adsorção e dessorção dos fotocatalisadores são apresentadas, permitindo a verificação do formato dos poros formados.

Figura 44 – Isotermas de adsorção e dessorção com nitrogênio a 77 K do TiO₂-P25, fotocatalisador HT, Ce (1,0) e Eu (1,0).



Fonte: Autora, 2024.

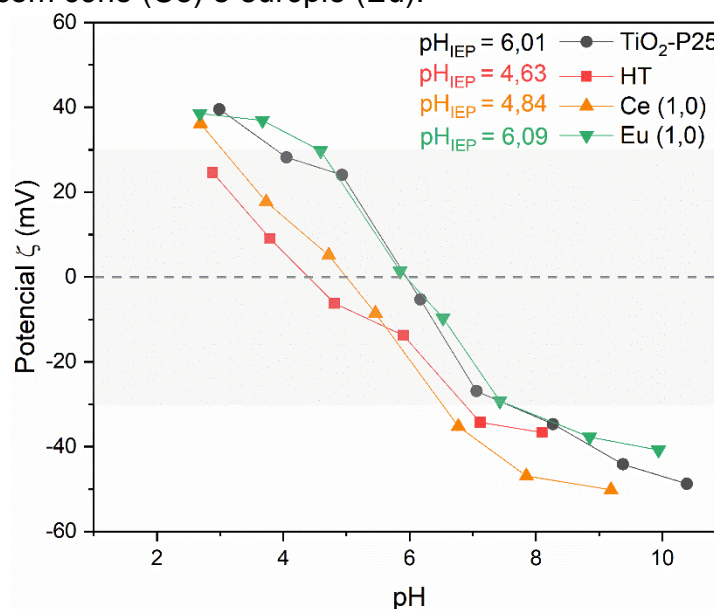
Segundo a classificação de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), todos fotocatalisadores apresentam isotermas de adsorção tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, atribuídas à ocorrência de histerese resultante da condensação capilar (BAKRE; TILVE; SHIRSAT, 2020; TOUATI et al., 2016; XU et al., 2021). Resultados similares das isotermas de adsorção e dessorção foram obtidos em outros trabalhos para TiO₂ obtidos por diferentes rotas (Bakre, Tilve e Shirsat, 2020; Manoj et al., 2022; Shayegan, Haghghat e Lee, 2020; Xu et al., 2021).

Os fotocatalisadores Ce (1,0) e Eu (1,0) apresentam um comportamento diferenciado na pressão relativa de 0,8. É possível que a obstrução dos poros pelas terras raras tenha provocado essa alteração, o que indica uma modificação na distribuição do tamanho dos poros em comparação ao fotocatalisador HT. Um resultado similar já foi relatado anteriormente (Manoj et al., 2022).

Já a histerese é de natureza H3 em todos os casos, com ausência de platô em pressões relativas altas (Bakre, Tilve e Shirsat, 2020; García-Domínguez et al., 2022). Esse tipo de histerese é associado a poros em forma de cunha ou cone (Bellardita et al., 2017; Kralchevska et al., 2012). O fechamento da histerese ocorre em pressões relativas altas o que indica a presença também de macroporos (Bellardita et al., 2017; García-Domínguez et al., 2022).

A Figura 45 ilustra o comportamento do potencial zeta dos fotocatalisadores em diferentes pHs. Notou-se que o tratamento hidrotérmico (HT) causou um deslocamento do ponto isoelétrico para valores de pH mais baixos. Com a incorporação de nitrato de cério durante o processo hidrotérmico, o ponto de carga zero (PCZ) permaneceu próximo ao do HT.

Figura 45 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e dopado com cério (Ce) e európio (Eu).



Fonte: Autora, 2024.

No entanto, em comparação com o HT, a curva do potencial zeta exibiu potenciais mais elevados em pHs ácidos e menores em pHs básicos. Esse padrão sugere que o cério amplia a faixa de estabilidade da dispersão do TiO_2 , com valores de potencial zeta variando entre +30 mV e -30 mV. O comportamento similar do potencial zeta entre os fotocatalisadores HT e Ce (1,0) pode corroborar a

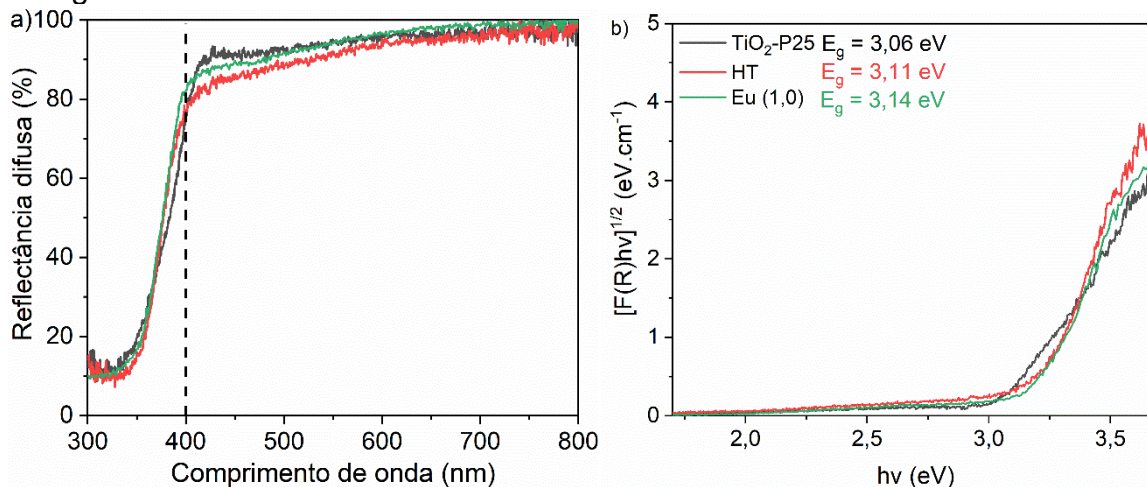
possibilidade de segregação do cério nos contornos de grãos internos resultando no aumento do tamanho de cristalito e na redução da área superficial. A localização preferencial do cério nos contornos de grão, ao invés da superfície, poderia justificar o ponto isoelétrico semelhante observado.

A adição de nitrato de európio ao processo resultou em um aumento do PCZ em comparação ao HT, alinhando-se com o comportamento observado para o TiO₂-P25. Este último mostrou o maior PCZ entre os fotocatalisadores estudados, um indicativo da presença de íons Eu³⁺ na superfície do TiO₂, o que está em concordância com a identificação da fase Eu₂Ti₂O₇ na espectroscopia Raman. O efeito do aumento da PCZ após a dopagem de TiO₂ com európio é consistente com a literatura prévia (Borlaf et al., 2014).

7.2.4 Caracterização óptica

A análise das propriedades ópticas auxilia na compreensão da interação dos fotocatalisadores com a luz. Pela análise de refletância difusa é possível verificar em qual faixa do espectro eletromagnético ocorre absorção (UV e VIS) e, a partir desses dados, estipular a distância entre a BV e BC (*band gap* óptico). Na Figura 46 são apresentados os espectros de reflectância difusa do TiO₂-P25, HT (hidrotermal sem dopante) e do fotocatalisador Eu (1,0). Utilizou-se o método *Tauc plot* para determinar o intervalo de banda óptica do semicondutor, adotando o tratamento indireto de dados de intervalo de banda, conforme recomendado para TiO₂ (Makuła, Pacia e Macyk, 2018).

Figura 46 – Espectros de reflectância difusa no UV/VIS dos TiO₂-P25, HT e Eu (1,0): a) reflectância difusa; b) Função de Kubelka-Munk para *band gap* indireto versus energia do fóton.



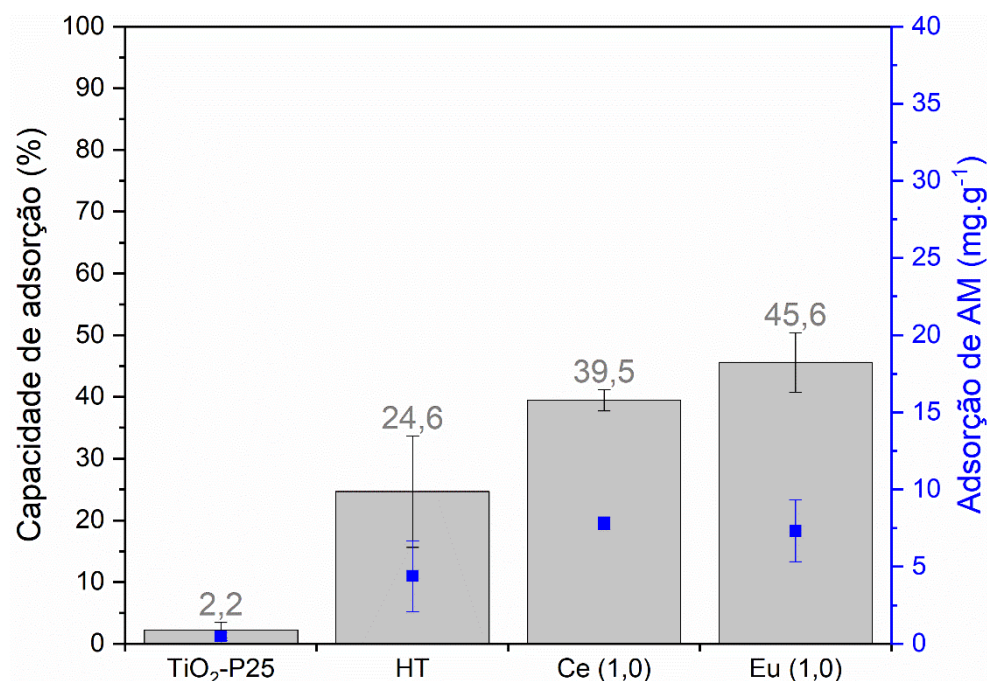
Fonte: Autora, 2024.

Os fotocatalisadores apresentaram absorção típica no UV (menor que 400 nm), característica intrínseca do *band gap* do TiO₂ (Lee, Do e Kim, 2022). Consequentemente, não houve alteração significativa do *band gap* óptico.

7.2.5 Desempenho dos fotocatalisadores

Na Figura 47, é apresentada a capacidade de adsorção de azul de metileno em mg.g⁻¹ e percentual. Com a adição de terras raras, houve um aumento na capacidade de adsorção, mesmo com a redução da área superficial dos fotocatalisadores. No caso do fotocatalisador Ce (1,0), apesar da área superficial inferior, a maior quantidade de terra rara (de acordo com EDS) pode ter compensado, resultando no incremento da capacidade de adsorção.

Figura 47 – Capacidade de adsorção em porcentagem e em mg.g^{-1} de fotocatalisador: TiO_2 -P25, fotocatalisador sem dopantes (HT), com cério (Ce) e com európio (Eu).



Fonte: Autora, 2024.

Os íons de terras raras segregados nos limites de grão podem introduzir estados eletrônicos intermediários e aprimorar o transporte de cargas fotogeradas. Quando presentes na superfície, esses íons têm o potencial de modificar a adsorção (Gandelman et al., 2021). Apesar da possível segregação nos contornos de grãos, uma parte das terras raras pode estar localizada na superfície, especialmente no caso do fotocatalisador Eu (1,0), que apresentou formação de uma nova fase ($\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), alteração significativa do ponto isoelétrico e aumento da capacidade de adsorção.

As TR's possuem a capacidade de formarem complexos com bases de Lewis (devido aos orbitais f) e aumentar a capacidade de adsorção do TiO_2 (Tang, Xiaoyu et al., 2022). Estes fornecem mais sítios de adsorção para moléculas de corante na superfície do TiO_2 (Kompa et al., 2022). Esse comportamento em relação às TR's já foi constatado por outras pesquisas utilizando AM e outros poluentes (Leonard et al., 2022; Vieira et al., 2018).

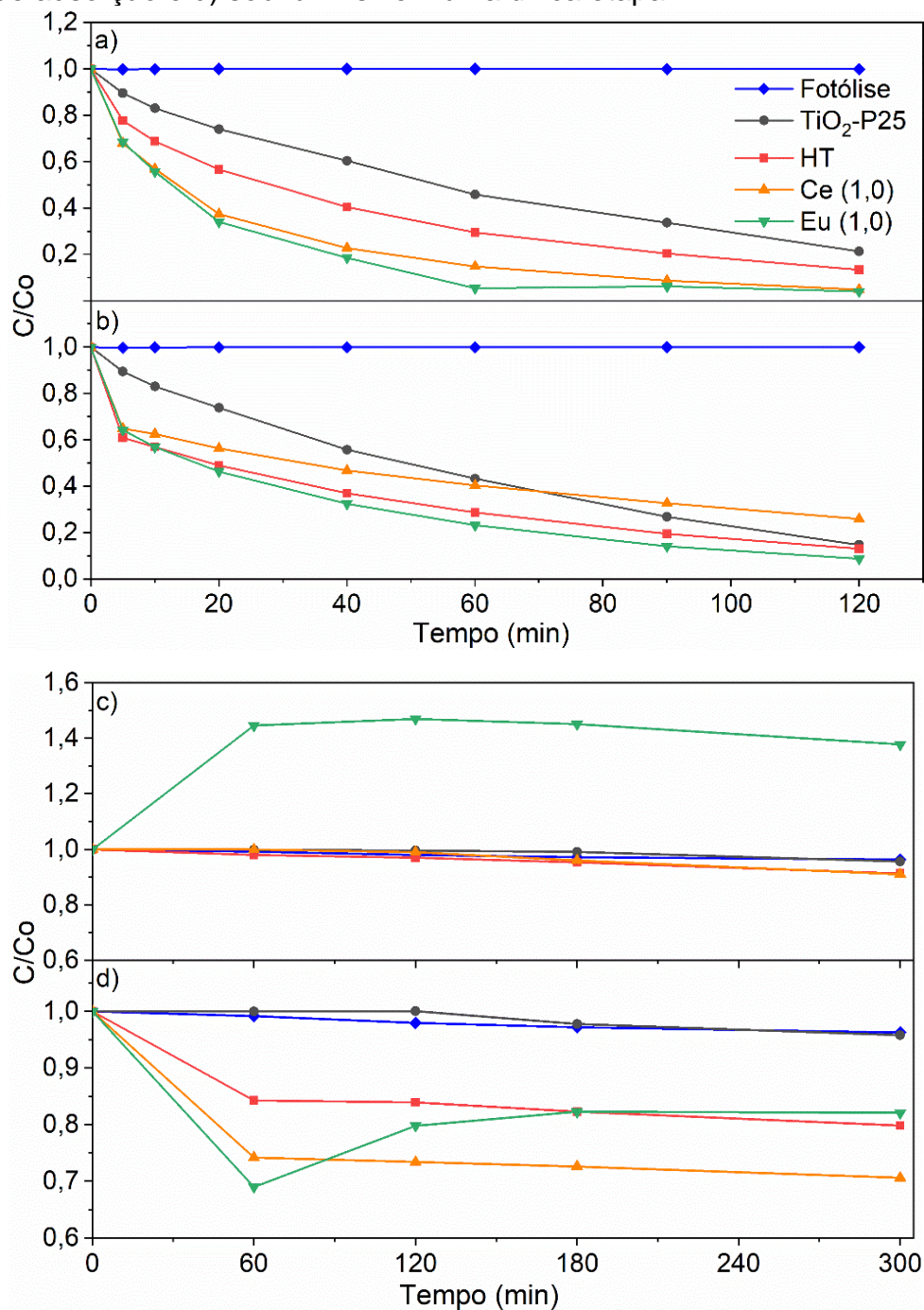
Dessa forma, a presença de terras raras na superfície teve maior interferência na capacidade de adsorção do que área superficial e volume do poro. Para o fotocatalisador Eu (1,0) o maior tamanho do poro também pode ter contribuído para essa maior capacidade.

Na Figura 48 está a cinética de descoloração de AM no UV e VIS com adsorção prévia de AM e realizada em única etapa. No UV o melhor desempenho encontrado é para a amostra Eu (1,0) com adsorção prévia e para adsorção/fotocatálise simultaneamente. A adsorção é a etapa principal na degradação fotocatalítica. Contaminantes são primeiramente adsorvidos na superfície do fotocatalisador para que assim, as espécies reativas de oxigênio originadas pelas cargas fotogeradas, consigam realizar a degradação (Adeola et al., 2022). Isso pode justificar o desempenho da amostra Eu (1,0).

Para o VIS, o desempenho do fotocatalisador Ce (1,0) foi superior tanto com adsorção prévia quanto com adsorção e fotocatalise simultâneas. A descoloração observada no fotocatalisador Eu (1,0) pode estar relacionada à maior quantidade de terra rara presente neste fotocatalisador, o que leva a uma maior adsorção e à presença de uma nova fase de terra rara. Do ponto de vista da fotocatalise, a adição de íons metálicos pode aumentar a fotoatividade do TiO_2 até uma concentração ideal; contudo, acima desse ponto, o desempenho fotocatalítico é comprometido (Gandelman et al., 2021).

A descoloração em um fotocatalisador pode ocorrer devido a uma combinação de fatores que influenciam o processo de adsorção. A natureza química do adsorvato (como o azul de metileno) e do adsorvente (o fotocatalisador), a disponibilidade da área superficial do fotocatalisador, o pH do meio, a concentração de poluentes, o tempo de contato, as impurezas presentes e a temperatura são fatores que interferem nesse processo (Ghosh e Sahu, 2022; Shrestha et al., 2021; Yu e Huang, 2023).

Figura 48 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com diferentes fontes de terras raras: a) sob luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.



Fonte: Autora, 2024.

Quando a adsorção ocorre por fisissorção, regida por forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio, o processo é reversível (Shrestha et al., 2021; Yu e Huang, 2023). Isso significa que mudanças nas condições do sistema podem resultar em dessorção, já que o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção é dinâmico e pode ser perturbado durante a fotocatalise. Se o processo fotocatalítico alterar a química da superfície do fotocatalisador ou as condições reacionais, a afinidade do adsorvato pela superfície pode diminuir, levando à dessorção. Portanto, a dessorção em fotocatalisadores ocorre como uma resposta a mudanças nas condições ambientais e químicas que afetam a interação entre o adsorvato e o fotocatalisador.

No caso do fotocatalisador Eu (1,0), a dessorção foi observada especificamente sob luz visível, sugerindo uma alteração não identificada no sistema que promoveu esse comportamento. A luz visível possui fótons com energias mais baixas em comparação com a luz UV. Isso implica que, durante a fotocatalise com luz visível, o fotocatalisador pode não gerar EROS com a mesma eficiência que sob luz UV. Essa menor eficiência pode resultar na formação de intermediários que alteram a afinidade entre o fotocatalisador e o azul de metileno, ocasionando a dessorção.

Nas Tabelas 17 e 18 apresentam as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k) para a descoloração do AM com adsorção no escuro e numa única etapa, respectivamente. As constantes de velocidade foram calculadas em dois momentos diferentes, uma vez que o comportamento dos fotocatalisadores era diferente no início da exposição à luz e no final da exposição, quando a concentração de AM na solução foi reduzida.

Com adsorção prévia no UV, as maiores taxas são encontradas para os fotocatalisadores com terras raras enquanto para a luz VIS não foi observado esse comportamento. Nesse caso a maior capacidade de adsorção dos fotocatalisadores Ce (1,0) e Eu (1,0) impactou negativamente na atividade fotocatalítica sob luz visível.

Tabela 17 – Constantes de velocidade (k) com adsorção de AM no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores com diferentes fontes de terras raras.

Fotocatalisador	Constante cinética $k \times 10^{-3}$ (min^{-1})			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	13,42 ± 1,27	12,47 ± 0,44	0,16 ± 0,08	0,16 ± 0,01
HT	20,92 ± 0,05	14,84 ± 0,33	0,33 ± 0,14	0,27 ± 0,06
Ce (1,0)	36,38 ± 5,13	20,89 ± 2,28	0,25 ± 0,12	0,23 ± 0,13
Eu (1,0)	32,66 ± 2,38	24,88 ± 1,46	0,01 ± 0,06	0,19 ± 0,00

Fonte: Autora, 2024.

Para a atividade fotocatalítica em única etapa, sob luz UV, o fotocatalisador Eu (1,0) apresentou constantes cinéticas superiores em comparação com os outros fotocatalisadores. No entanto, sob luz visível, este fotocatalisador exibiu taxas negativas, indicando dessorção. A obtenção da máxima eficiência de degradação é favorecida quando as taxas de adsorção e fotocatalise são similares (Huang et al., 2023). Mesmo em uma única etapa, para o fotocatalisador Eu (1,0), a taxa de adsorção foi possivelmente semelhante à taxa da reação fotocatalítica, o que impactou positivamente a constante cinética sob luz UV. No entanto, sob luz visível, uma perturbação no sistema alterou a afinidade entre o azul de metileno e o fotocatalisador, provocando a dessorção.

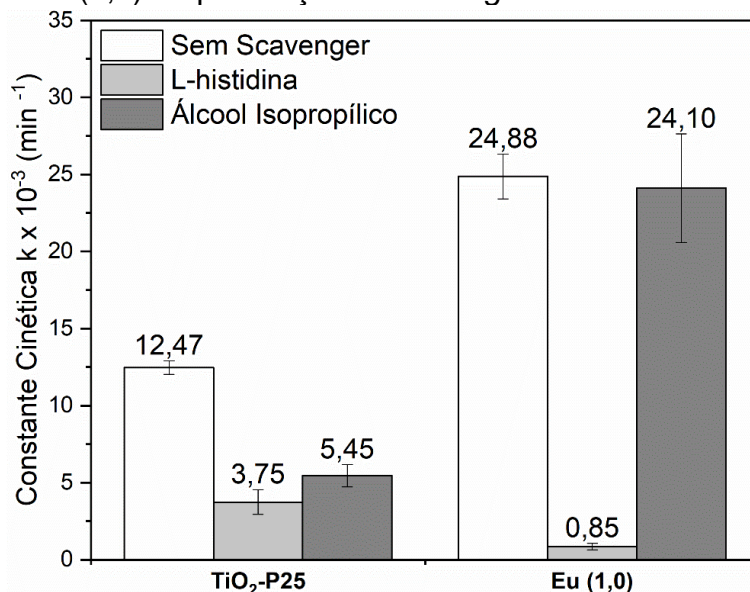
Tabela 18 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores com diferentes fontes de terras raras.

Fotocatalisador	Constante cinética $k \times 10^{-3}$ (min^{-1})			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	11,70 ± 1,45	13,43 ± 2,64	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,01
HT	13,10 ± 2,20	13,05 ± 3,38	0,23 ± 0,04	0,22 ± 0,04
Ce (1,0)	9,18 ± 0,51	7,37 ± 0,85	0,23 ± 0,07	0,18 ± 0,02
Eu (1,0)	19,65 ± 3,46	17,00 ± 0,80	-0,97 ± 0,71	-0,36 ± 0,12

Fonte: Autora, 2024.

Com base nos resultados superiores do fotocatalisador Eu (1,0), foram realizados estudos sobre a geração de EROs, o reuso do fotocatalisador e sua aplicação sobre a placa cerâmica. A Figura 49 apresenta as constantes cinéticas obtidas utilizando *scavengers* para os fotocatalisadores TiO₂-P25 e Eu (1,0) sob radiação ultravioleta com adsorção prévia. Observou-se uma diferença significativa na geração de EROs entre os fotocatalisadores avaliados. Para o TiO₂-P25, ambos os *scavengers* impactaram de forma similar o desempenho fotocatalítico. Contudo, no caso do fotocatalisador Eu (1,0), o sequestrador de oxigênio singleto (¹O₂), álcool isopropílico, não alterou a constante cinética, enquanto o *scavenger* de radical hidroxila (OH[•]), L-histidina, reduziu significativamente a atividade fotocatalítica. Este resultado indica que a fotocatalise promovida pelo Eu (1,0) é predominantemente mediada pela formação de OH[•], que é a espécie reativa de oxigênio com maior poder oxidativo (Ribeiro et al., 2024).

Figura 49 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO₂-P25 e Eu (1,0) na presença de *scavengers* de EROS sob luz UV.

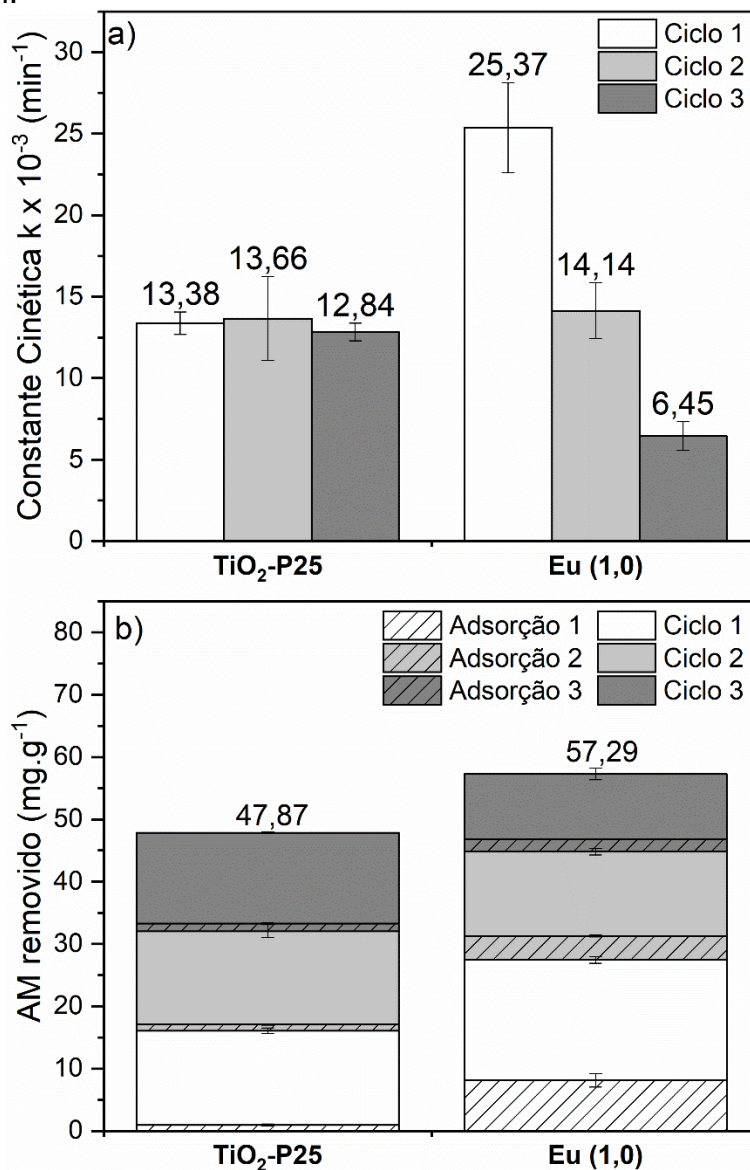


Fonte: Autora, 2024.

A Figura 50 apresenta os resultados dos testes de reuso dos fotocatalisadores sob radiação ultravioleta, com adsorção prévia. Os dados indicam que o TiO₂-P25 manteve as constantes cinéticas ao longo de três ciclos de uso, demonstrando estabilidade fotocatalítica. Porém, o fotocatalisador Eu (1,0) exibiu uma redução progressiva no desempenho fotocatalítico ao longo dos ciclos, o que sugere uma perda de eficácia com o uso repetido.

No entanto, conforme mostrado na Figura 50 b), que analisa a quantidade de azul de metileno removida do meio líquido, seja por adsorção ou por fotocatalise heterogênea, destaca-se que o fotocatalisador Eu (1,0) possui uma maior capacidade de adsorção, resultando na remoção mais eficiente desse poluente do meio. Esta observação sugere que, apesar da diminuição da atividade fotocatalítica ao longo dos ciclos, o fotocatalisador Eu (1,0) ainda contribui significativamente para a purificação do meio devido à adsorção.

Figura 50 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e Eu (1,0) na degradação do AM sob luz UV com adsorção prévia: Constante cinética de pseudo-primeira ordem.



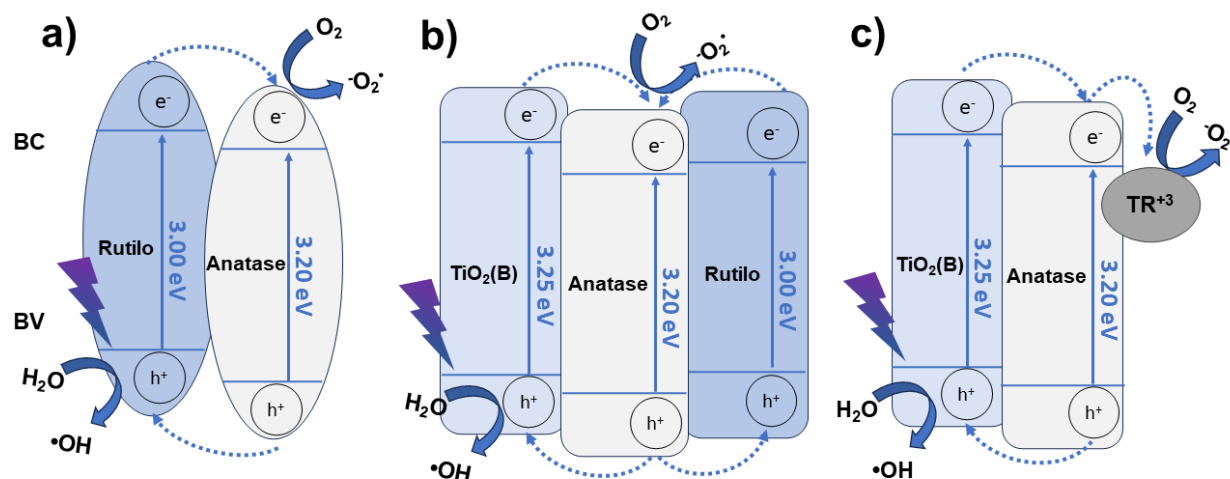
Fonte: Autora, 2024.

O mecanismo de atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores Ce (1,0) e Eu (1,0) variam conforme a fonte de irradiação (UV ou visível). Na presença de luz UV, o TiO_2 é excitado, gerando cargas foto-geradas (e^-/h^+) que migram até a superfície. As TR's ligadas a superfície de TiO_2 atuam no aumento da adsorção do fotocatalisador além de promover a separação das cargas foto-geradas (Chen et al., 2022; Reszczyńska et al., 2016). Devido à alta capacidade de adsorção, grandes

quantidades de corante estão recobrando o fotocatalisador. Quando exposto a luz visível que possui menor energia (Riaz et al., 2019; Wojtyła e Baran, 2018), possivelmente a quantidade de EROS formada não possui a capacidade de degradar o corante adsorvido na superfície, modificando o equilíbrio de adsorção/dessorção. Já para a luz UV, a alta capacidade de adsorção pode ser benéfica em função da maior energia associada a luz ultravioleta.

De acordo com as análises de MET, DRX e Raman abordados até aqui e com outros trabalhos (Chen et al., 2022) é possível propor um mecanismo da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores produzidos com terras raras que é mostrada na Figura 51.

Figura 51 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO_2 -P25, b) HT e c) Ce (1,0) e Eu (1,0).



Fonte: Autora, 2024.

Para o TiO_2 -P25, ocorre a heterojunção das fases anatase e rutilo. E para os fotocatalisador HT há a junção de três fases: anatase, $\text{TiO}_2(\text{B})$ e rutilo. O mecanismo para esses fotocatalisadores já foi abordado anteriormente.

Quando a luz incide sobre o fotocatalisador com uma energia igual ou superior à energia do *band gap*, ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Esse processo resulta na formação de lacunas (h^+) na banda de valência (Ambigadevi et al., 2021; Jiménez-Calvo, Caps e Keller, 2021; Solís et al., 2021). A discrepância na posição das bandas de condução e

valência entre as fases do fotocatalisador possibilita a transferência das cargas fotogeradas através da interface das fases (Zhu et al., 2020).

Para os fotocatalisadores Ce (1,0) e Eu (1,0), as fases formadas foram anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$. Nessa heterojunção, a transferência dos elétrons ocorre do $\text{TiO}_2(\text{B})$ para anatase, enquanto as lacunas são transferidas na direção oposta (Luo et al., 2021). A presença das terras raras na superfície atua como ponto de adsorção para os contaminantes e cria um subnível de energia abaixo da banda de condução (BC) do TiO_2 , promovendo a separação de cargas (Vieira et al., 2021).

Comparando com os resultados obtidos com o fotocatalisador U nas fontes de nitrogênio e o fotocatalisador Eu (1,0), a capacidade de adsorção inferior a 10 mg.g^{-1} se mostrou benéfica até o momento para atividade fotocatalítica. Para adsorção prévia ou em única etapa, adsorção inferior a esse valor culminou em altas constantes cinéticas. Novamente, fica evidente que o efeito da adsorção é primordial para um aumento ou redução do desempenho fotocatalítico sob radiação ultravioleta e luz visível (Vieira et al., 2021).

O fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$ possui as fases anatase/rutilo e área superficial de $65,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ enquanto o fotocatalisadores Eu (1,0) apresentou as fases anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ e área superficial de $99,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Comparando o desempenho desses fotocatalisadores, se observa a maior capacidade de adsorção do fotocatalisador Eu (1,0) impactando de forma positiva somente na luz ultravioleta (com e sem adsorção prévia). Para luz visível, o fotocatalisador Ce (1,0) apresentou constantes cinéticas semelhantes ao $\text{TiO}_2\text{-P25}$. A alta capacidade de adsorção pode estar associada: (i) troca de fase de rutilo para $\text{TiO}_2(\text{B})$ já que a fase rutilo apresenta baixa capacidade de adsorção (DAI et al., 2015; JIA; ZHAO; SHI, 2023) ou (ii) presença de espécies de TR's na superfície (Tang, Xiaoyu et al., 2022). Como a quantidade da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ no fotocatalisador Eu (1,0) é baixa (não sendo identificado no DRX), possivelmente a presença das TR's na superfície é mandatória para o aumento da capacidade de adsorção e conseqüentemente impactando no desempenho do fotocatalisador. Vale salientar que parte das terras raras possivelmente devem estar segregadas no contorno de grão devido ao aumento do tamanho de cristalito e redução da área superficial.

Na Tabela 19, está um comparativo de trabalhos recentes que utilizaram nitrato de cério e európio em reação hidrotermal utilizando $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Esses trabalhos utilizaram o corante azul de metileno para avaliação da atividade fotocatalítica. Novamente, é importante destacar que nem todos os trabalhos citam a intensidade de irradiação ou utilizam intensidades acima da aplicação proposta pelo fotocatalisador.

Apesar da constante cinética obtida nesse estudo ser inferior a alguns trabalhos (Vieira et al., 2018, 2021), vale ressaltar as condições utilizadas na avaliação da atividade fotocatalítica. A intensidade de luz aplicada era 4 vezes maior ao presente trabalho. Novamente, a alta capacidade de adsorção do fotocatalisador Eu (1,0) resultou na maior atividade fotocatalítica no ultravioleta com adsorção prévia e em única etapa em relação ao $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Tabela 19 – Comparação dos resultados de outros estudos que utilizaram cério ou európio como dopante e azul de metileno para avaliação da atividade fotocatalítica.

Precursor de TR	Precursor de Ti	Condições de ensaio	Resultados				Referência
			Área superficial	Band gap	k x10 ³ no UV (min ⁻¹)	Degradação / Conclusões	
Ce(NO ₃) ₃	TiO ₂ -P25	-	-	3,16 – 2,54 eV	-	Alteração da morfologia e redução do <i>band gap</i> para região do visível	(Cheng et al., 2016)
Ce(NO ₃) ₃	TiO ₂ -P25	Lâmpada de vapor de Hg: 41 Wm ⁻²	108 m ² g ⁻¹ para 0,29 %	~3,20 eV	48,7	Com a dopagem, a reação gera mais ¹ O ₂ do que •OH. Melhor resultado para 0,29 % (molar) de Ce. Aumenta a atividade no VIS e diminuiu no UV	(Vieira et al., 2018)
Ce(NO ₃) ₃	TiO ₂ -P25	Lâmpada de vapor de Hg: 41 Wm ⁻² e LED	105 m ² g ⁻¹ para 1,0% (mássico)	~3,20 eV	64,88	Houve aumento da absorção de fótons no visível e alteração das cargas superficiais em meio aquoso. Reduziu atividade no UV, porém aumentou no VIS	(Vieira et al., 2021)
Eu(NO ₃) ₃	Isopropóxido de Titânio (IV)	Lâmpada UV: 75 W	-	-	17,00	Os espectros de PL indicam que o dopante está localizado perto da superfície do grão em sítios distorcidos. Melhor resultado para sol-gel com hidrotérmica no UV	(Fhoula et al., 2019)
Eu(NO ₃) ₃	TiO ₂ -P25	UV: 10 Wm ² VIS: 25000 luxes	98,99	-	32,66	Aprimoramento da atividade no UV devido alta capacidade de adsorção	Presente trabalho

Fonte: Autora, 2024.

7.2.6 Aplicação do fotocatalisador

Os fotocatalisadores TiO₂-P25 e Eu (1,0) foram avaliados em recobrimentos sobre placas cerâmicas, com base nos resultados superiores obtidos para o fotocatalisador Eu (1,0). Na Tabela 20, estão listadas as coordenadas colorimétricas e o brilho resultante das placas cerâmicas revestidas com os fotocatalisadores produzidos.

Tabela 20 – Coordenadas colorimétricas CIElab e brilho das placas cerâmicas com recobrimento de TiO₂-P25 e Eu (1,0).

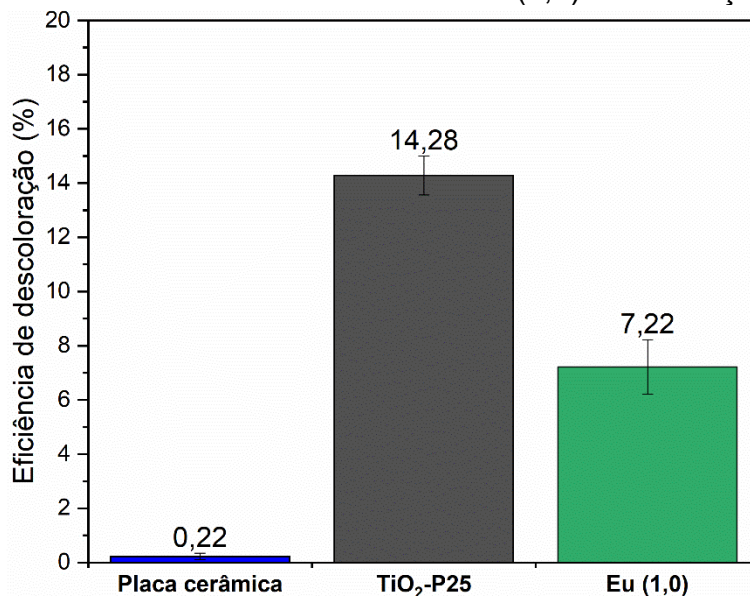
Recobrimento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔBrilho
TiO ₂ -P25	0,03	0,09	0,04	0,11	-75,72
Eu (1,0)	0,01	0,09	0,10	0,14	-78,18

Fonte: Autora, 2024.

As variações nas coordenadas colorimétricas não são visíveis a olho nu, conforme o valor de ΔE calculado (inferior a 3,0), que indica uma alteração de cor imperceptível (D'Angelo et al., 2024). A escolha de uma placa cerâmica branca contribuiu para que o recobrimento não fosse notado em termos de cor. No entanto, observou-se uma redução significativa no brilho, já que o acabamento originalmente brilhante foi suavizado pelo recobrimento. Esse efeito pode ser atribuído à alta quantidade de TiO₂ aplicada (90 g/m²) e ao elevado índice de refração desse material (Zhang et al., 2024). Mesmo assim, a redução do brilho é esperada em recobrimentos funcionais.

A eficiência de descoloração de AM de placas cerâmicas com recobrimento dos fotocatalisadores TiO₂-P25 e Eu (1,0) foi avaliada sob radiação UV. Na figura 52 estão os resultados da descoloração do corante AM.

Figura 52 – Eficiência de descoloração de AM de placas cerâmicas com recobrimento dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e Eu (1,0) sob radiação UV.



Fonte: Autora, 2024.

Ambos os fotocatalisadores demonstraram atividade fotocatalítica, com o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ apresentando maior eficiência no processo de descoloração. O fotocatalisador Eu (1,0) também teve um desempenho satisfatório, embora inferior ao esperado, especialmente em comparação aos resultados obtidos no pó. O desempenho superior no pó havia sido atribuído ao aumento da capacidade de adsorção, efeito que não foi replicado no ensaio com placas cerâmicas. As placas cerâmicas recobertas com $\text{TiO}_2\text{-P25}$ mostraram 1,07 % de adsorção, enquanto as placas com Eu (1,0) apresentaram 0,85 % de adsorção na preparação para o ensaio. Isso sugere que o contato do fotocatalisador Eu (1,0) com o esmalte cerâmico, bem como sua exposição à segunda queima, pode ter modificado suas características estruturais e de superfície, resultando em um comportamento distinto do observado no pó.

7.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TiO_2 COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: CODOPAGEM COM NITROGÊNIO E TERRAS RARAS

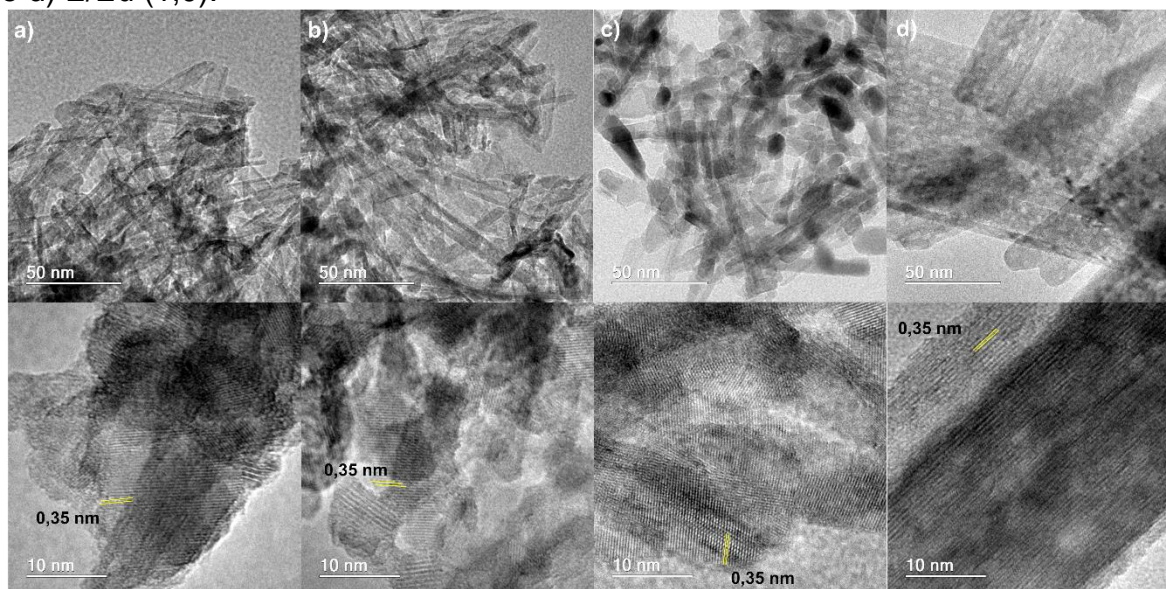
Com os resultados obtidos até este momento, foi possível identificar a influência de cada um desses elementos na reação hidrotermal. Neste subcapítulo, avaliou-se o efeito sinérgico entre as fontes de nitrogênio e as terras raras.

Com base no estado da arte, verificou-se que as concentrações mais utilizadas para cério são 0,5 %, e para európio, 1,0 %, em razão mássica. Para a fonte de nitrogênio, utilizou-se 13,5 % em razão mássica (para ureia e etilenodiamina). Esse percentual elevado foi adotado porque muitos estudos anteriores não consideravam a razão molar ou mássica (Nasir et al., 2014; Zalas, 2014), mas apenas seguiam proporções mássicas fixas entre os reagentes (geralmente 3:1), ou seja, 3,0 g do precursor de titânio para 1,0 g do precursor de nitrogênio. Com base nesse levantamento, foram analisadas as seguintes composições: U/Ce (0,5), E/Ce (0,5), U/Eu (1,0) e E/Eu (1,0).

7.3.1 Caracterização estrutural

Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, observa-se detalhadamente a morfologia das partículas e identificam-se os planos cristalinos específicos. Conforme apresentado na Figura 53, nota-se novamente uma alteração na morfologia das partículas. As amostras U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0) exibem estruturas de nanofitas (*nanoribbons*), sem diferença aparente entre as terras raras utilizadas. Por outro lado, a amostra E/Ce apresentou estrutura bastonete. A amostra E/Eu (1,0), diferentemente, mostrou estrutura de fitas, mas de tamanho consideravelmente maior em comparação com as amostras U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0). Além disso, na Figura 53 é destacado o plano (101) da anatase nas imagens de HRTEM.

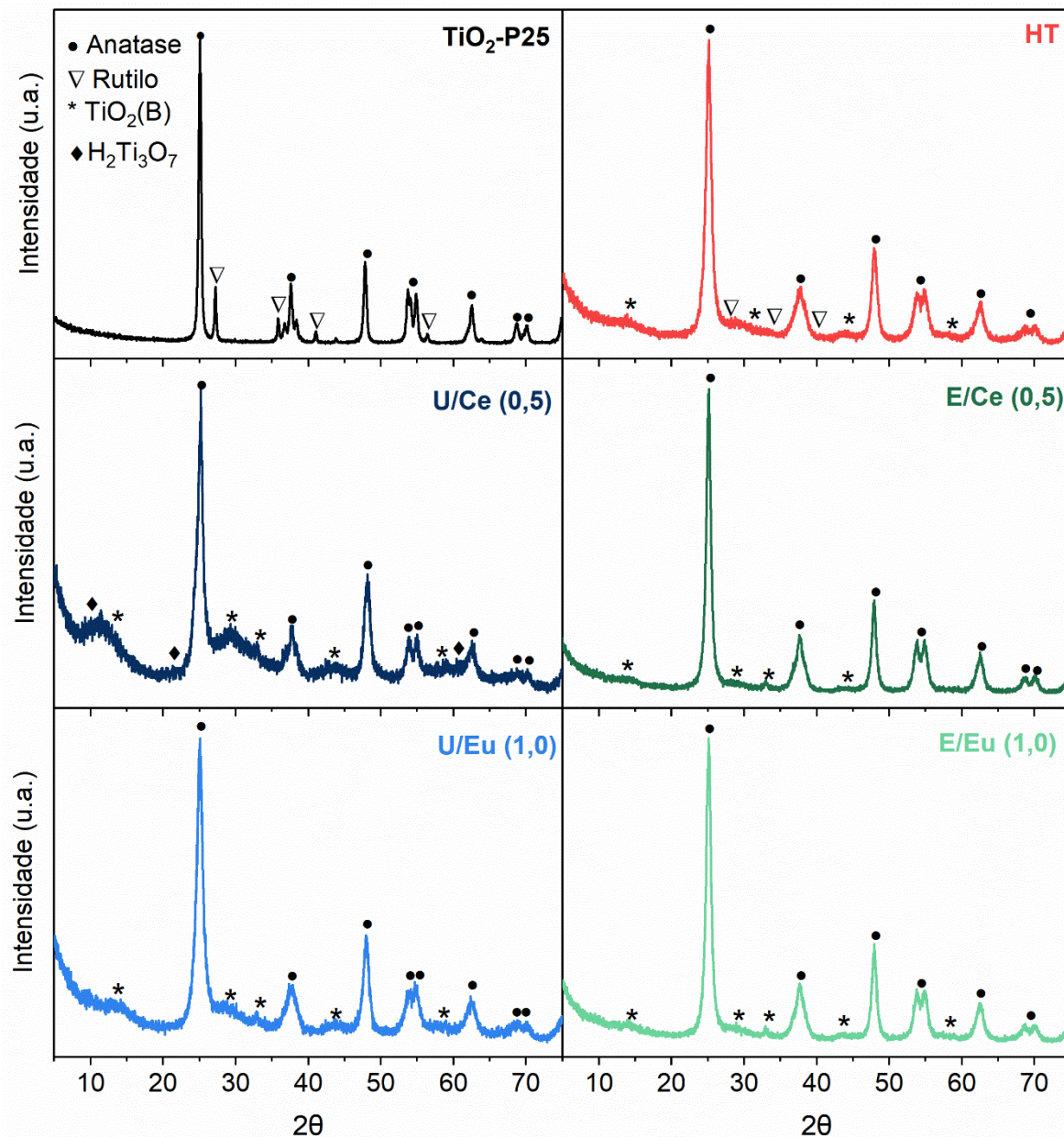
Figura 53 – Micrografia eletrônica de transmissão (superior) e micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (inferior): a) U/Ce (0,5), b) U/Eu (1,0), c) E/Ce (0,5) e d) E/Eu (1,0).



Fonte: Autora, 2024.

A técnica de difração de raios X é empregada para determinar as fases cristalinas presentes em um material. Na Figura 54, estão os difratogramas das amostras codopadas com nitrogênio e terras raras. Para o TiO_2 -P25, identificam-se as reflexões atribuídas às fases anatase e rutilo. Enquanto isso, a amostra HT apresenta as fases anatase, rutilo e $\text{TiO}_2(\text{B})$. A codopagem com cério e diferentes fontes de nitrogênio alteraram os resultados da difração de raios X. A amostra U/Ce (0,5) exibe uma alteração significativa com a aparição das reflexões correspondentes à fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ICSD 5455), além das fases anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$. A fase de titanato ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) corresponde à fase formada durante o processo hidrotermal, que não foi convertida em anatase ou $\text{TiO}_2(\text{B})$ durante o processo térmico posterior (Manique et al., 2016; Zhu, Wang e Xia, 2011). A morfologia de nanofitas observada na amostra U/Ce (0,5) está alinhada com o processo hidrotermal empregado, no qual, neste caso específico, as nanofolhas não se enrolaram para formar nanotubos.

Figura 54 – Difratomogramas dos fotocatalisadores TiO₂-P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com ureia e cério (U/Ce), etilenodiamina e cério (E/Ce), ureia e európio (U/Eu) e etilenodiamina e európio (E/Eu).



Fonte: Autora, 2024.

A menor cristalinidade observada com a adição de ureia e cério ao TiO₂ já foi relatada anteriormente (Nasir et al., 2014; Yu et al., 2010). Para a condição E/Ce (0,5) foram identificadas somente a fase anatase e TiO₂(B). Não sendo identificada a fase rutilo como ocorreu no fotocatalisador HT.

Além disso, não foram observadas reflexões características relacionadas à presença de óxidos de cério após a dopagem, o que indica que os teores de cério estão abaixo dos limites de detecção da DRX, ou podem estar bem dispersos na superfície ou possivelmente incorporados à matriz de TiO₂ (Nasir et al., 2014).

Para a codopagem com európio, as fases encontradas foram anatase e TiO₂(B). Contudo, as reflexões parecem mais definidas na amostra E/Eu (1,0) em comparação com a amostra U/Eu (1,0), o que pode indicar uma maior cristalinidade. Novamente, não foram observadas reflexões características de óxidos de európio, o que pode indicar boa dispersão do Eu na matriz de TiO₂ ou uma quantidade abaixo do limite de detecção da técnica (Zhang, W. et al., 2023).

A menor cristalinidade observada nas amostras codopadas com ureia segue a tendência relatada no capítulo sobre fontes de nitrogênio. A reação hidrotermal assistida por ureia tende a reduzir a cristalinidade dos fotocatalisadores. Isso pode ser atribuído à temperatura de ebulição mais alta da ureia (136 °C) em comparação com a EDA, que é de 117 °C.

Na Tabela 21 constam os resultados de tamanho de cristalito, parâmetro de rede e volume da célula unitária dos fotocatalisadores codopados.

Tabela 21 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras (ICSD 9852).

Amostra	Tam. cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)				Fases			
		a=b	c	Volume (Å ³)	GOF	Anatase	Rutilo	TiO ₂ (B)	H ₂ Ti ₃ O ₇
TiO ₂ -P25	19,50	3,785	9,506	136,20	1,50	86 %	14 %	-	-
HT	8,25	3,775	9,484	135,16	1,28	46 %	10 %	44 %	-
U/Ce (0,5)	10,75	3,777	9,491	135,40	1,35	22 %	-	54 %	24 %
E/Ce (0,5)	10,20	3,785	9,508	136,18	1,45	86 %	-	14 %	-
U/Eu (1,0)	8,04	3,774	9,484	135,12	1,43	57 %	-	43 %	-
E/Eu (1,0)	9,63	3,784	9,506	136,09	1,41	79 %	-	21 %	-

Fonte: Autora, 2024.

GOF: goodness of fit referente ao refinamento Rietveld.

De forma geral, a codopagem aumentou o tamanho do cristalito e o volume da célula unitária, exceto para a amostra U/Eu (1,0). O aumento do volume da célula unitária pode indicar a possível incorporação dos dopantes na estrutura do TiO_2 , como já foi observado (Nasir et al., 2014). Alguns trabalhos apontam que a codopagem com európio pode provocar o aumento do tamanho do cristalito (Zhou et al., 2020) ou a sua redução (Zhang, W. et al., 2023), não havendo um consenso. Em relação às fases formadas, fica evidente que a utilização de ureia como codopante favorece a formação da fase metaestável $\text{TiO}_2(\text{B})$ e suprime a formação de rutilo, como já observado na dopagem com somente nitrogênio.

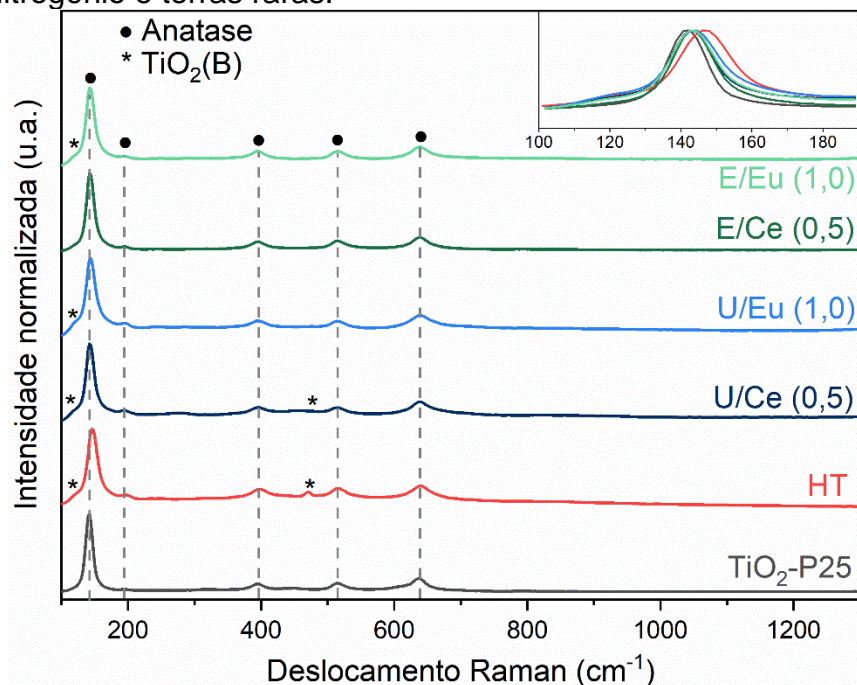
Pode-se observar que o codopante ureia resulta em um menor volume da célula unitária da anatase, o que pode estar associado à presença de outros polimorfos de TiO_2 . Os fotocatalisadores U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0) apresentam percentuais menores de anatase em comparação aos outros fotocatalisadores. Portanto, o encolhimento do volume da célula unitária da anatase pode ser atribuído à tensão uniaxial exercida pelo $\text{TiO}_2(\text{B})$ ao longo da direção [001], considerada um eixo de maior compressibilidade. Esse comportamento já foi observado na presença de rutilo e brookita (Balapure e Ganesan, 2021).

Outro ponto a ser observado é o tamanho do cristalito. O codopante cério resultou em fotocatalisadores com maior tamanho de cristalito, o que pode estar associado ao maior raio iônico do cério em comparação ao európio (0,101 nm e 0,095 nm, respectivamente).

7.3.2 Caracterização química

A espectroscopia Raman é uma técnica para investigar a estrutura cristalina dos materiais. A Figura 55 mostra os espectros Raman de amostras de TiO_2 não dopado e codopados.

Figura 55 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras.

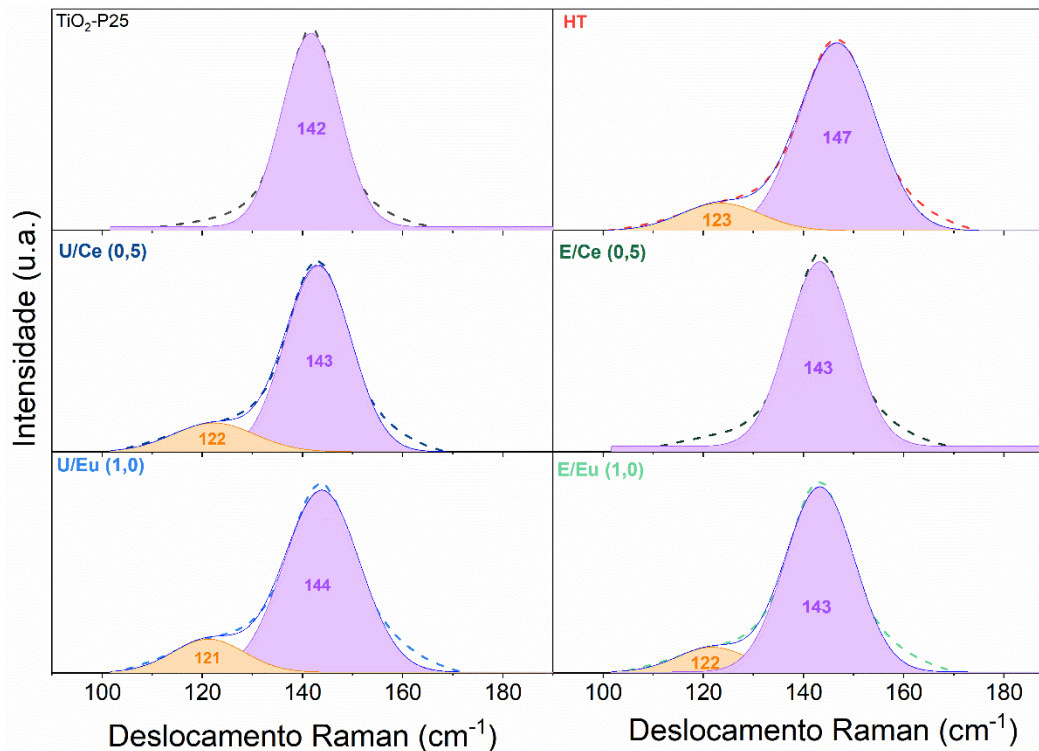


Fonte: Autora, 2024.

As fases encontradas são somente anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$. No entanto, na amostra E/Ce (0,5), não foi possível identificar a fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ encontrada na difração de raios X. Possivelmente, o baixo percentual dessa fase dificultou sua identificação por essa técnica. Novamente, há a presença do modo ativo $E_{g(2)}$ a 198 cm^{-1} , indicando alto grau de cristalinidade (Venturini et al., 2019). Além disso, houve um deslocamento para números de onda menores (*redshift*) com a codopagem, possivelmente devido ao maior tamanho do cristalito (Lopes et al., 2021).

Na Figura 56, encontra-se a deconvolução do principal modo ativo. Essa análise permite visualizar o modo ativo da anatase a 143 cm^{-1} e o modo ativo do $\text{TiO}_2(\text{B})$ a 123 cm^{-1} . Com a deconvolução, é possível confirmar a sobreposição dos modos ativos dessas duas fases nas amostras U/Ce (0,5), U/Eu (1,0) e E/Eu (1,0).

Figura 56 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras: deconvolução do modo ativo principal.



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 22, estão descritos os resultados da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos fotocatalisadores obtidos, realizada em associação com a análise de MET. Essa técnica possibilita a detecção de cério e európio tanto na superfície quanto nas camadas internas do material, já que o feixe de elétrons no MET atravessa a amostra ultrafina, permitindo uma análise elementar mais detalhada. A presença de nitrogênio não foi avaliada, pois esse elemento não foi identificado por essa técnica conforme relatado anteriormente.

Tabela 22 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO₂-P25, U/Ce (0,5), E/Ce (0,5), U/Eu (1,0) e E/Eu (1,0).

Elemento (% mássico)	TiO ₂ -P25	U/Ce (0,5)	E/Ce (0,5)	U/Eu (1,0)	E/Eu (1,0)
Ti	63,5	68,5	72,1	64,8	66,1
O	36,5	31,4	27,6	34,9	33,8
Ce	-	0,1	0,3	-	-
Eu	-	-	-	0,3	0,1

Fonte: Autora, 2024.

De acordo com a análise, o uso de EDA favoreceu a retenção de uma maior quantidade de cério no fotocatalisador, enquanto a ureia foi mais eficiente para a inserção de európio. É importante destacar que, apesar de a quantidade inicial de cério adicionada ser menor que a de európio, os teores finais de ambos os elementos no fotocatalisador são semelhantes.

7.3.3 Caracterização física

Na Tabela 23, são apresentados os dados da área superficial específica, do tamanho de poro e do volume de poro específico dos fotocatalisadores codopados.

Tabela 23 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras.

Amostra	Área superf. (m ² g ⁻¹)	Tam. do poro (nm)	Vol. do poro (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ -P25	65,5	4,3	0,22
HT	170,0	10,7	0,96
U/Ce (0,5)	160,3	10,9	0,57
E/Ce (0,5)	131,1	7,8	0,64
U/Eu (1,0)	198,6	7,9	0,68
E/Eu (1,0)	150,5	10,8	0,90

Fonte: Autora, 2024.

Observou-se uma redução da área superficial na codopagem de terras raras com EDA em relação a condição HT. A diminuição da área superficial pode ser atribuída ao aumento do tamanho dos cristalitos (Zhou et al., 2020). Além disso, a possibilidade de segregação das terras raras nas interfaces dos grãos pode explicar o aumento do tamanho dos cristalitos e a consequente redução da área superficial, mesmo com a adição de terras raras, como relatado na literatura (Gouvêa, 2024).

Em relação ao tamanho de poro, os fotocatalisadores HT, U/Ce (0,5) e E/Eu (1,0) apresentaram resultados semelhantes. Por outro lado, houve redução no tamanho de poro para as amostras E/Ce (0,5) e U/Eu (1,0). Quanto ao volume de poro, verificou-se uma redução em todas as condições, exceto para a amostra E/Eu (1,0), que exibiu um volume de poro próximo ao da condição HT.

Não foi possível correlacionar os resultados constatados com outros trabalhos na literatura. Pesquisas encontradas utilizaram ou outras rotas ou apenas parte dos reagentes utilizados neste trabalho, o que dificulta comparações.

A temperatura de ebulição dos elementos dopantes pode interferir na reação hidrotermal. Contudo, é desafiador determinar a formação de intermediários entre os dopantes e o solvente (Savinkina et al., 2022). Esses intermediários formados podem alterar o ponto de ebulição dos reagentes utilizados e, consequentemente, afetar os resultados obtidos.

No exemplo específico do nitrato de európio reagindo com ureia em uma razão molar de 1:4, com água como solvente, forma-se um composto de coordenação. Esse composto apresenta número de coordenação 9, onde uma molécula de água substitui um grupo nitrato bidentado na esfera de coordenação (Savinkina et al., 2022). Esse intermediário, sob a temperatura de reação hidrotermal de 150 °C, apresenta apenas eventos endotérmicos, associados à decomposição da ureia em biureto, perda de molécula de água da esfera de coordenação e formação de ácido cianídrico. Destaca-se que as terras raras podem formar complexos com cianato e biureto (Savinkina et al., 2022).

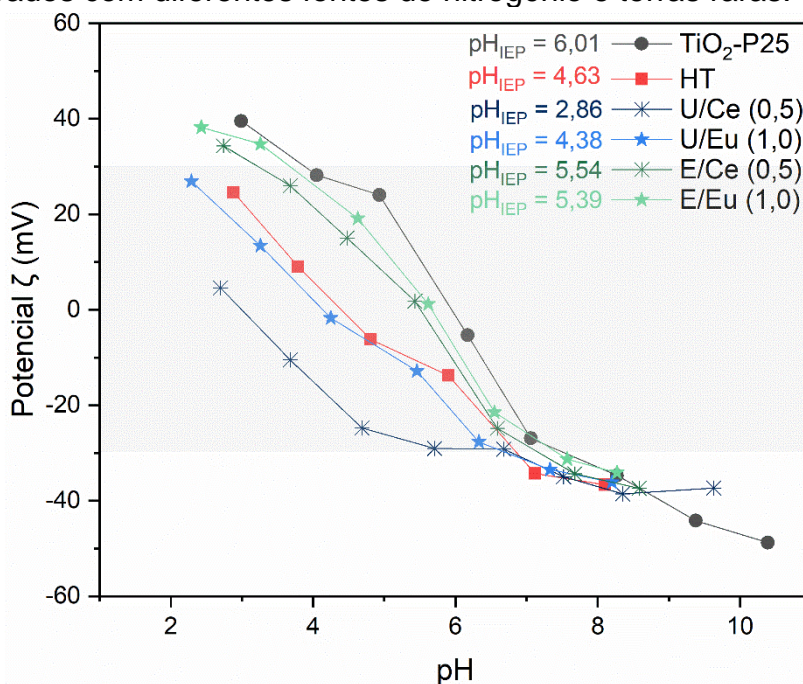
Não foram encontradas informações na literatura sobre a interação entre nitrato de cério e ureia. No entanto, é conhecido que a contração do raio iônico dos

lantanídeos resulta em uma diminuição do número de coordenação (Savinkina et al., 2022).

Em relação às interações entre terras raras e EDA, a literatura menciona que os íons Ce^{4+} são hidrolisados e formam complexos com EDA, moléculas de água e íons OH^- , resultando em $[\text{Ce}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_y]^{(4-n)+}$, onde $n+y$ representa o número de coordenação do Ce^{4+} . Em meio aquoso, a água, sendo uma molécula polar, facilita a retirada de prótons do hidróxido coordenado, conduzindo à formação de $\text{CeO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Panahi-Kalamuei et al., 2015).

O potencial zeta é um indicador importante da estabilidade das partículas em suspensão, influenciando aglomeração e dispersão. A Figura 57 mostra a relação entre o potencial zeta de diferentes amostras de TiO_2 codopado e não dopado em função do pH.

Figura 57 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras.



Fonte: Autora, 2024.

O $\text{TiO}_2\text{-P25}$ é utilizado como referência e apresenta um ponto de carga zero (PCZ) aproximado de 6,01, indicando que, nesse pH, a superfície da partícula é

eletricamente neutra. Vale lembrar que os fotocatalisadores que utilizaram apenas fontes de nitrogênio (U e E) apresentaram PCZ de 5,25 e 5,17, respectivamente.

Notavelmente, as amostras que empregaram EDA como fonte de nitrogênio exibiram um PCZ maior, independentemente da terra rara utilizada. Isso sugere que o uso de EDA durante a reação hidrotermal pode facilitar a incorporação de uma maior quantidade de terras raras nos fotocatalisadores, uma vez que as terras raras são conhecidas por aumentar o PCZ (Borlaf et al., 2014). Dessa forma, o aumento do PCZ nessas amostras pode ser atribuído à presença das terras raras.

A reação hidrotermal assistida por nitrogênio ou por nitrato de terras raras tende a elevar o PCZ em comparação à condição HT, como foi observado nos outros subcapítulos. Porém as amostras U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0) apresentaram uma diminuição do PCZ. Isso pode ser explicado pela presença da fase $H_2Ti_3O_7$ na amostra U/Ce (0,5). Essa fase provoca a redução do PCZ como já observado na literatura (Hinojosa-Reyes, Camposeco-Solis e Ruiz, 2019; Saliby, El et al., 2013). Outra possibilidade para as amostras U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0), seria a formação de complexos entre o nitrato de terras raras, a fonte de nitrogênio e o hidróxido de sódio usado na reação hidrotermal que pode ter alterado as cargas superficiais do TiO_2 , resultando em uma superfície mais carregada negativamente.

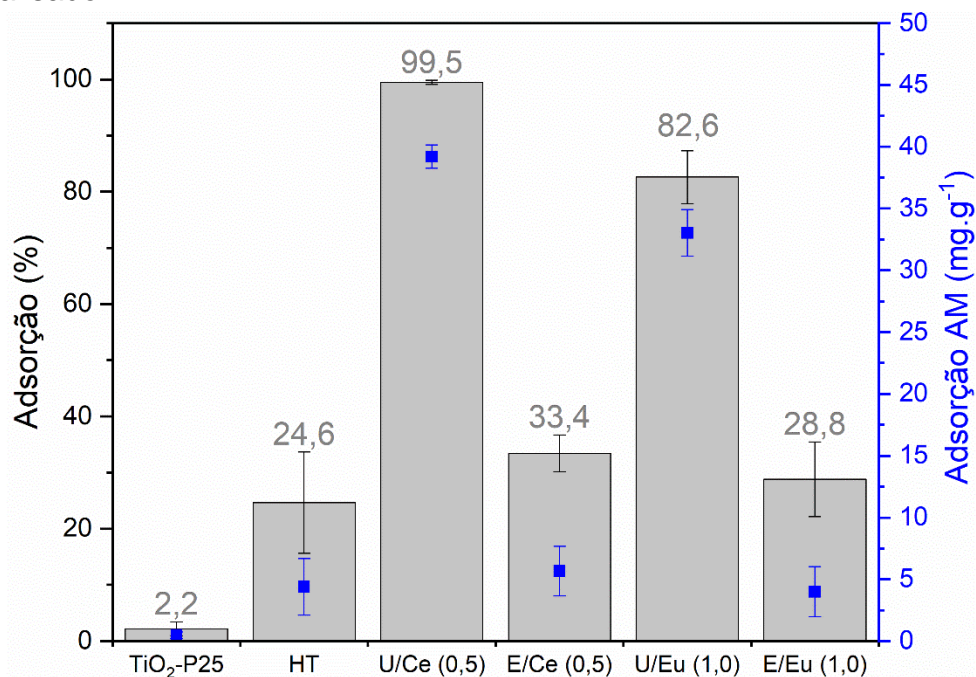
Especificamente, a amostra U/Ce (0,5) registrou um PCZ no pH de 2,86, sugerindo que essa amostra exibirá uma carga negativa em uma gama mais ampla de pH em comparação ao TiO_2 -P25. Esta característica pode ser vantajosa para aplicações fotocatalíticas, uma vez que a adsorção de substâncias catiônicas é melhorada.

7.3.4 Desempenho do fotocatalisador

Na Figura 58 está a capacidade de adsorção de azul de metileno em $mg.g^{-1}$ e percentual dos fotocatalisadores codopados. As maiores capacidades de adsorção observadas foram das amostras U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0). Essas mesmas amostras apresentaram o PCZ em pH menores, ou seja, apresentam uma maior quantidade

de cargas negativas em sua superfície. O corante AM é catiônico e dessa forma, possui atração pela superfície negativa desses fotocatalisadores, justificando a maior capacidade de adsorção. Titanatos de hidrogênio são conhecidos por sua alta capacidade de adsorção, especialmente de corantes catiônicos devido a presença do grupo funcional OH^- (Hinojosa-Reyes, Camposeco-Solis e Ruiz, 2019; Wang et al., 2018), já que $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é formado por camada de folhas carregados negativamente na superfície.

Figura 58 – Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras em porcentagem e em mg.g^{-1} de fotocatalisador.

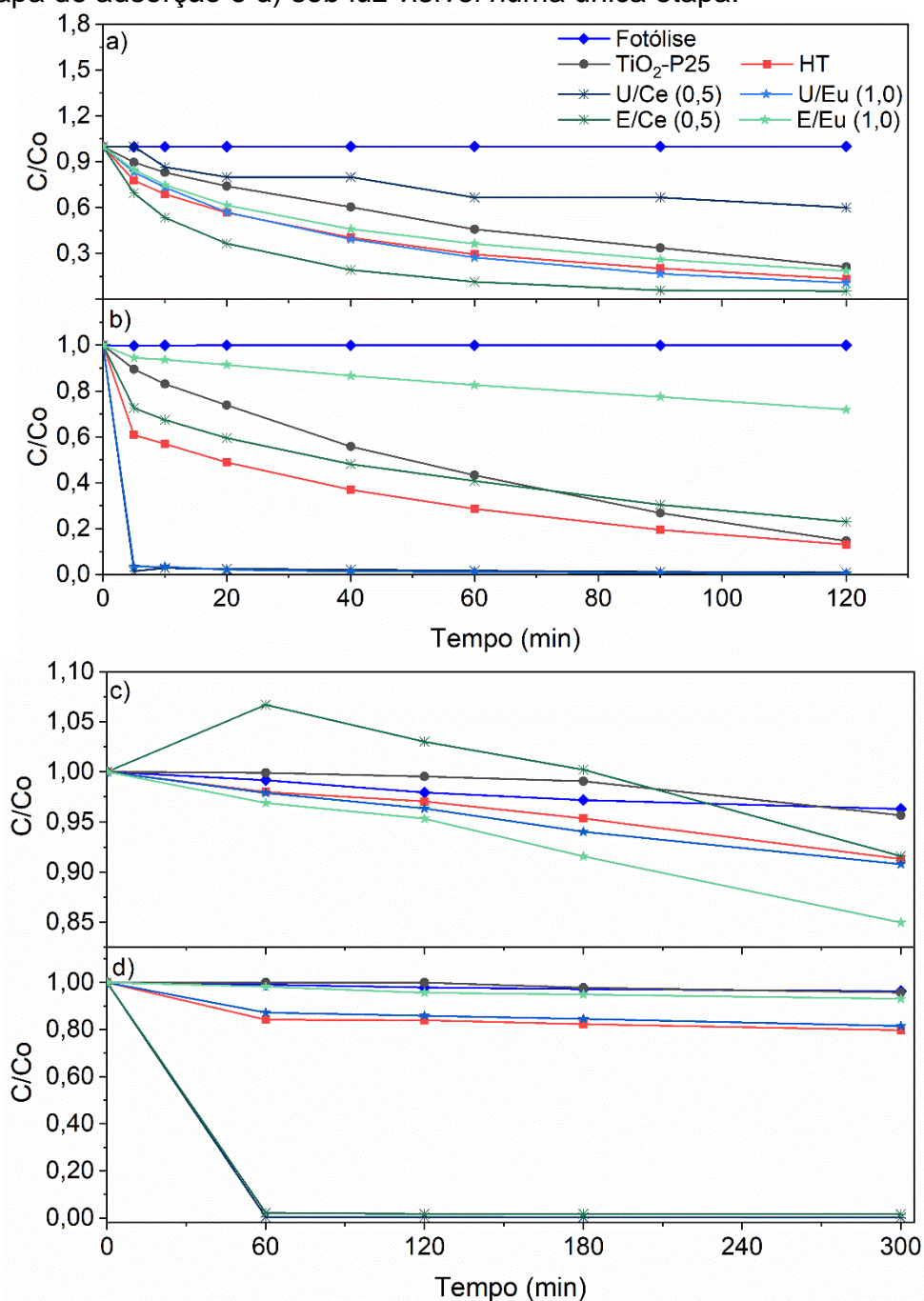


Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 59 está a cinética de descoloração de AM no UV e VIS com adsorção prévia e realizada em única etapa para os fotocatalisadores codopados. Dependendo da forma que ocorreu a etapa de adsorção (prévia ou simultâneo a fotocatalise), os resultados obtidos foram diferentes. Na Figura 59 c) não consta a cinética para o fotocatalisador U/Ce (0,5) devido aos altos valores de adsorção. Na figura 59 d) os resultados dos fotocatalisadores U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0) estão sobrepostos.

Para adsorção prévia, onde se obteve o equilíbrio entre adsorção-dessorção, o melhor desempenho encontrado para luz UV e VIS foram as condições E/Ce (0,5) e E/Eu (1,0), respectivamente. Já para única etapa em luz UV e VIS, o melhor desempenho encontrado foi para a condição U/Ce (0,5). A alta capacidade de adsorção desse fotocatalisador resultou em um desempenho superior para adsorção e fotocatalise simultâneos.

Figura 59 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras: a) sob luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 24 e 25 estão as constantes de velocidade para fotocatalise no UV e VIS para adsorção prévia e reação em única etapa, respectivamente. De forma

geral novamente, as taxas são maiores nos instantes iniciais, devido a maior disponibilidade de sítios ativos. Algumas taxas são negativas devido dessorção ocorridas em alguns fotocatalisadores.

Tabela 24 – Constantes de velocidade (k) com adsorção no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras

Fotocatalisador	Constante Cinética $k \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	13,42 ± 1,27	12,47 ± 0,44	0,16 ± 0,08	0,16 ± 0,01
HT	20,92 ± 0,05	14,84 ± 0,33	0,33 ± 0,14	0,27 ± 0,06
U/Ce (0,5)	12,06 ± 2,60	3,61 ± 0,29	0,91 ± 0,22	-2,30 ± 0,14
E/Ce (0,5)	42,81 ± 0,73	24,14 ± 1,54	0,26 ± 0,11	0,24 ± 0,02
U/Eu (1,0)	22,09 ± 4,41	17,30 ± 0,54	-0,04 ± 0,79	0,55 ± 0,07
E/Eu (1,0)	18,22 ± 3,24	10,31 ± 2,98	0,58 ± 0,15	0,50 ± 0,06

Fonte: Autora, 2024.

A dessorção em fotocatalisadores pode ser desencadeada por fatores como a natureza química dos componentes, área superficial, pH, concentração de poluentes, que influenciam o equilíbrio entre adsorção e dessorção (Ghosh e Sahu, 2022; Shrestha et al., 2021; Yu e Huang, 2023). A fisissorção, um processo reversível, permite que mudanças nas condições ou na química da superfície do fotocatalisador promovam a dessorção. Portanto, alterações nesses fatores afetam diretamente a interação entre adsorvato e fotocatalisador, levando à dessorção.

Para adsorção prévia, apesar da área superficial, potencial zeta e adição de terras raras aprimorarem a capacidade de adsorção, nota-se novamente, que capacidade de adsorção acima de 10 mg.g⁻¹ tem efeito deletério na fotocatalise. A amostra U/Ce (0,5) não apresentou atividade fotocatalítica significativa sob nenhum tipo de irradiação. Isso pode ser justificado, pela alta adsorção, indisponibilizando os sítios ativos.

O desempenho superior da amostra E/Eu (1,0) sob luz visível pode estar associado a área superficial, grande volume de poro e a incorporação de terras raras como já relatado (Zhang, W. et al., 2023). Estas características estruturais são essenciais para garantir uma adsorção eficiente e facilitar o transporte tanto dos

reagentes quanto dos produtos da reação, aprimorando a atividade fotocatalítica (Zhang, W. et al., 2023).

Tabela 25 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras

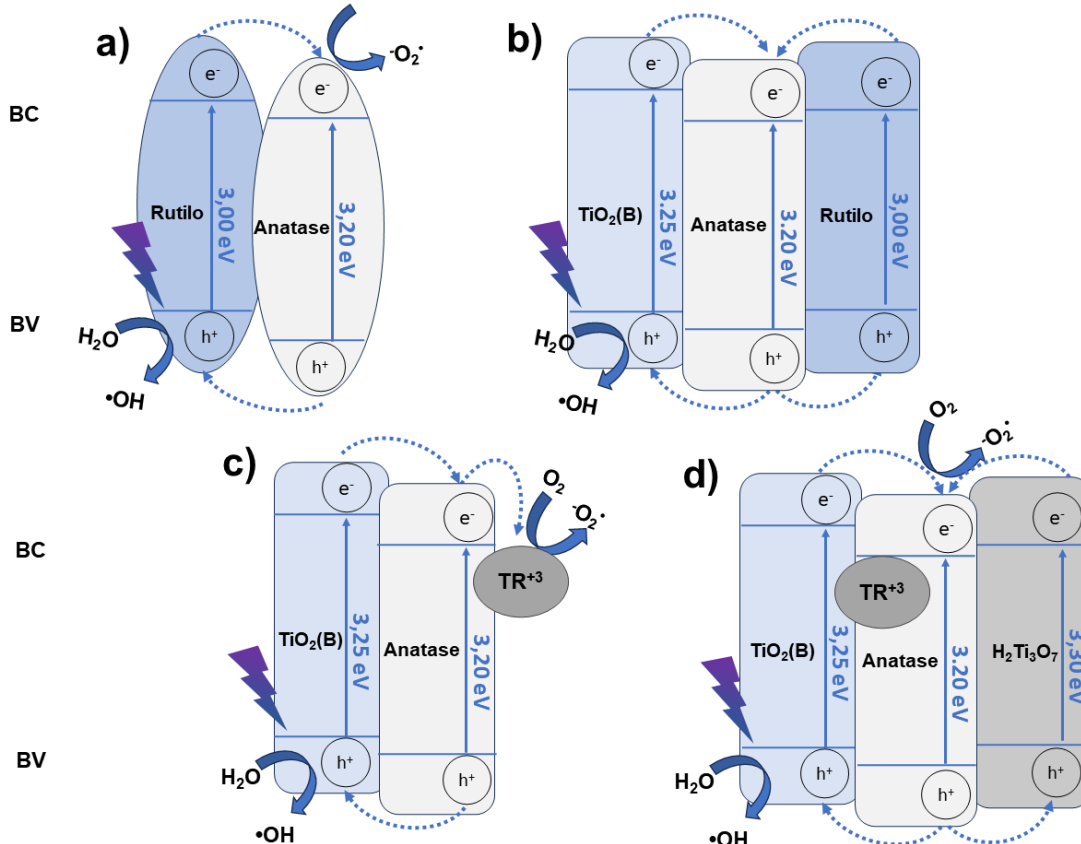
Fotocatalisador	Constante cinéticas k x 10 ⁻³ (min ⁻¹)			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	11,70 ± 1,45	13,43 ± 2,64	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,01
HT	13,10 ± 2,20	13,05 ± 3,38	0,23 ± 0,04	0,22 ± 0,04
U/Ce (0,5)	-34,45 ± 8,01	7,62 ± 0,53	3,18 ± 0,02	1,96 ± 0,20
E/Ce (0,5)	11,66 ± 2,02	8,31 ± 2,12	0,27 ± 0,02	0,21 ± 0,02
U/Eu (1,0)	32,67 ± 2,32	16,15 ± 1,13	0,30 ± 0,10	0,47 ± 0,33
E/Eu (1,0)	2,67 ± 1,89	2,66 ± 1,23	0,26 ± 0,03	0,14 ± 0,03

Fonte: Autora, 2024.

Para a fotocatalise realizada em uma única etapa, a amostra U/Eu (1,0) apresentou o melhor desempenho, com taxas de adsorção e fotocatalise similares, resultando em um efeito sinérgico entre esses dois processos. Já a amostra U/Ce (0,5) mostrou uma discrepância entre as taxas de adsorção e fotocatalise, levando à não descoloração do corante.

De acordo com os resultados obtidos pelas análises de MET, DRX, EDS e Raman, a maioria dos fotocatalisadores formaram uma heterojunção do tipo II entre as fases anatase e TiO₂(B), exceto para o fotocatalisador U/Ce (0,5), onde há a presença da fase H₂Ti₃O₇. O *band gap* de 3,30 da fase H₂Ti₃O₇ (Xu et al., 2006) forma uma heterojunção com as fases anatase e TiO₂(B). Na Figura 60 está a representação esquemática do mecanismo que as cargas fotogeradas atuam nos fotocatalisadores codopados.

Figura 60 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO_2 -P25, b) HT e c) E/Ce (0,5), U/Eu (1,0), E/Eu (1,0) e d) U/Ce (0,5).



Fonte: Autora, 2024.

Para os fotocatalisadores E/Ce (0,5), U/Eu (1,0) e E/Eu (1,0), o mecanismo de movimentação das cargas fotogeradas ocorre da mesma forma que foi descrito anteriormente para os fotocatalisadores Ce (1,0) e Eu (1,0). As fases formadas foram anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$ com a inserção das terras raras. Dessa forma, a transferência dos elétrons nessa heterojunção ocorre do $\text{TiO}_2(\text{B})$ para a anatase, enquanto as lacunas são transferidas no sentido inverso (Luo et al., 2021). A presença das terras raras funciona como ponto de adsorção para o contaminante, além de criar um subnível de energia (4f) abaixo da BC do TiO_2 , promovendo a separação de cargas (Vieira et al., 2021; Zhou et al., 2020).

Comparando os resultados obtidos com fontes de nitrogênio e com a codopagem de nitrogênio e terras raras, é possível observar como a codopagem (adição de outro elemento) altera os resultados obtidos na dopagem em única

etapa. Em uma reação hidrotérmica de TiO_2 assistida por nitrogênio, a fonte de nitrogênio impactava principalmente na morfologia do TiO_2 em função da temperatura de ebulição. No entanto, quando ocorre a codopagem de nitrogênio com terras raras, observa-se um resultado diferente. Nesse caso, é possível notar que a ureia em conjunto com uma terra rara tende a diminuir a cristalinidade do fotocatalisador, como no caso do fotocatalisador U/Ce (0,5), onde houve aparição de titanatos de hidrogênio. Essa fase antecede a formação dos polimorfos de TiO_2 . Possivelmente o complexo formado entre ureia e terras raras interferiu para a não conversão do titanato em alguma fase de TiO_2 metaestável. Também pode ser observado que na presença de ureia com terras raras ocorre a formação de uma quantidade maior de $\text{TiO}_2(\text{B})$. Novamente, a capacidade de adsorção acima de $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ encontrada nos fotocatalisadores U/Ce (0,5) e U/Eu (1,0) apresenta efeito deletério para a atividade fotocatalítica com corantes catiônicos especialmente sob luz visível.

Dessa forma, a codopagem com EDA e terras raras torna-se mais vantajosa. A formação da heterojunção de anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$, juntamente com a presença de terras raras (TR's), aprimora a atividade fotocatalítica do material. Além disso, os fotocatalisadores codopados com EDA exibem uma estrutura mais cristalina em comparação com aqueles dopados com ureia. Outro ponto relevante é que parece ser benéfico que a proporção de fases para formar a heterojunção esteja entre 2:1 ou 3:1, ou seja, que a formação de $\text{TiO}_2(\text{B})$ esteja entre 15 e 30 %. A presença da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ é mais vantajosa do que a fase rutilo, pois a rutilo apresenta menor adsorção de poluentes orgânicos e uma recombinação mais rápida das cargas fotogeradas em comparação com outros polimorfos de TiO_2 (Dai et al., 2015). A fase $\text{TiO}_2(\text{B})$, com sua estrutura mais aberta que os outros polimorfos (Nikhila et al., 2023), pode facilitar a adsorção e o transporte de poluentes.

A codopagem de EDA com terras raras, em comparação com a condição de tratamento hidrotérmico (HT) convencional, resultou em propriedades texturais e capacidades de adsorção similares, apesar do aumento do PCZ. Esse aumento pode ser vantajoso para a remoção de uma gama mais ampla de poluentes, incluindo catiônicos e aniônicos. Adicionalmente, observou-se um aprimoramento

da atividade fotocatalítica tanto sob radiação UV com adsorção prévia quanto sob luz VIS, em ambas as condições de fotocatalise.

Na Tabela 26 está o comparativo de resultados de outras pesquisas utilizando codopagem de nitrogênio com terras raras. As rotas de síntese e as condições de avaliação da atividade fotocatalítica são variadas. Foi encontrada apenas uma pesquisa que avaliou os fotocatalisadores produzidos com azul de metileno. Vale salientar que a pesquisa citada (Yu et al., 2010) não realizou o equilíbrio entre adsorção/dessorção. Além disso, não se sabe qual a intensidade de luz aplicada, somente a potência da lâmpada utilizada. Apesar do desempenho superior do fotocatalisador da pesquisa citada, vale ressaltar, o aprimoramento do UV que foi observado para o fotocatalisador E/Eu (1,0), em comparação ao TiO₂-P25.

Tabela 26 – Comparativo de resultados de outros trabalhos que utilizaram azul de metileno para avaliação da atividade fotocatalítica de fotocatalisadores codopados com nitrogênio e terras raras.

Precursor de TR	Precursor de N	Precursor de Ti	Método de síntese	Condições de ensaio	Resultados				Referência
					Área superficial	Band gap	k x10 ⁻³ no VIS (min ⁻¹)	Degradação / Conclusões	
Ce(NO ₃) ₃	Ureia	Tetrabutóxido de titânio	Sol-gel em única etapa	Lâmpada fluorescente: 30 W com filtro para diferentes comprimentos de onda	71,24 – 90,79 m ² g ⁻¹	-	7,30	O melhor resultado sob luz visível foi para Ti _{0,993} Ce _{0,007} O _{1,993} N _{0,007} . Efeito sinérgico do cério e nitrogênio inibindo a recombinação do par e/h ⁺	(Yu et al., 2010)
Eu(NO ₃) ₃	EDA	TiO ₂ -P25	Hidrotérmico (150 °C–48 h)	UV: 10 Wm ⁻² VIS: 20.000 luxes	150,5	-	0,58	Aprimoramento da atividade no UV devido alta capacidade de adsorção e atividade na luz visível. Heterojunção das fases anatase/TiO ₂ (B) com inserção das TR's.	Presente trabalho

Fonte: Autora, 2024.

7.4 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TiO_2 COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: CODOPAGEM COM ETILENODIAMINA (EDA) E CÉRIO

Com base nos resultados discutidos no subcapítulo anterior, a EDA foi selecionada como fonte de nitrogênio. No entanto, é necessário escolher qual elemento de terra rara é mais promissor e qual percentual é adequado para ser utilizado na dopagem em uma reação de etapa única.

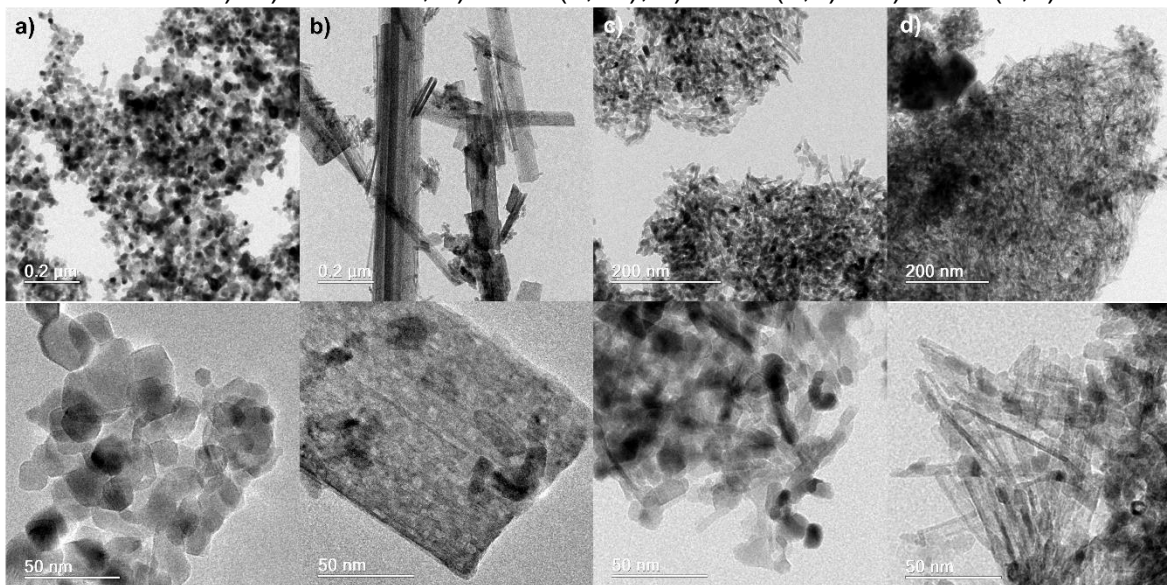
Nesse subcapítulo estão discutidos os resultados referentes da codopagem com EDA e cério. O percentual de EDA foi fixado em 13,5 % em percentual mássico enquanto o percentual de cério variou entre 0,25 % e 5,0 %.

Para análise da codopagem somente com EDA e cério em TiO_2 foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X com refinamento Rietveld, espectroscopia Raman, área superficial, potencial zeta, adsorção de corante além da cinética de descoloração sob luz ultravioleta e visível.

7.4.1 Caracterização estrutural

Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, é possível observar a morfologia das partículas. Conforme ilustrado na Figura 61, nota-se novamente uma alteração na morfologia das partículas. No fotocatalisador E/Ce (0,25), há a formação de nanofios. Para a condição E/Ce (0,50), a morfologia é transformada em bastonetes. Ao aumentar a concentração de cério para 5,0 % no fotocatalisador E/Ce (5,0), observa-se que as nanopartículas se tornam menores e adquirem estruturas mais alongadas.

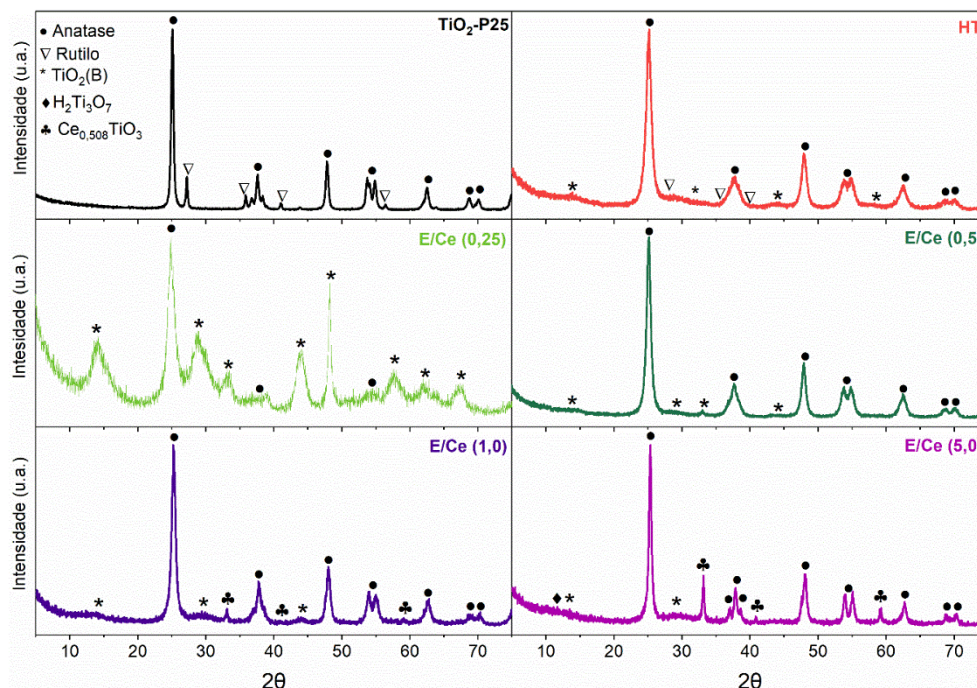
Figura 61 – Micrografia eletrônica de transmissão em duas escalas (200 nm superior e 50 nm inferior): a) TiO_2 -P25, b) E/Ce (0,25), c) E/Ce (0,5) e d) E/Ce (5,0).



Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 62 estão os difratogramas dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério. Em todas as amostras codopadas com EDA e cério há a presença da fase metaestável $\text{TiO}_2(\text{B})$ (ICSD 41056). Abaixo de 1,0 % de cério não se observa fases cristalinas de cério, o que pode indicar a inserção na matriz de TiO_2 ou que os elementos dopantes estão bem dispersos na superfície (Touati et al., 2016).

Figura 62 – Difratogramas dos fotocatalisadores TiO₂-P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com EDA e cério (E/Ce) em diferentes teores: 0,25, 0,50, 1,0 e 5,0 %.



Fonte: Autora, 2024.

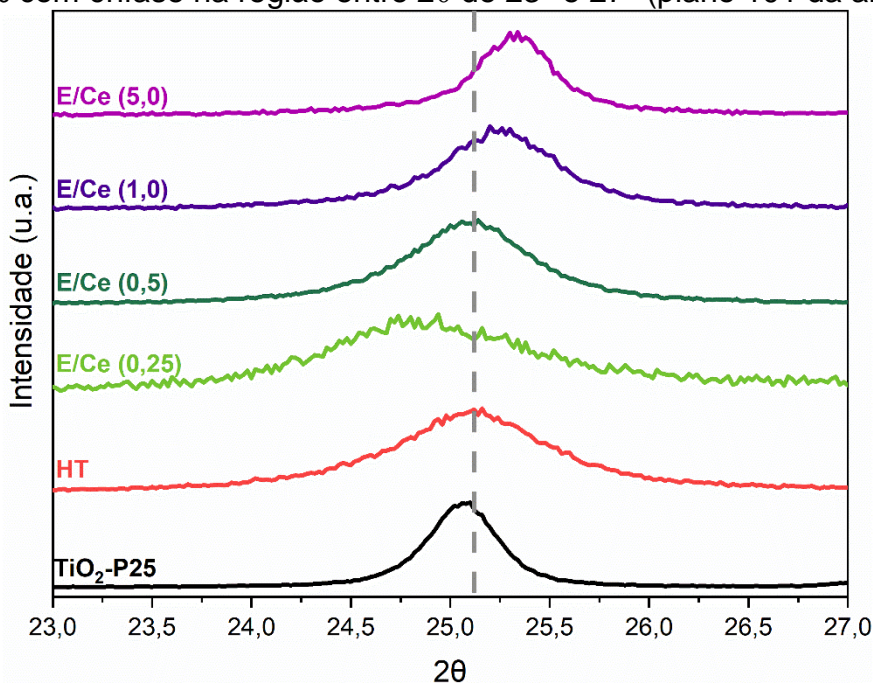
A formação da fase TiO₂(B) a partir de H₂Ti₃O₇ ocorre por um processo de várias etapas que se desenvolve abaixo dos 400 °C. Este processo envolve mecanismos topotáticos e inclui a formação intermediária de H₂Ti₆O₁₃ e H₂Ti₁₂O₂₅ (Al-Hajji et al., 2020; Mikrut et al., 2020; Zhu, Wang e Xia, 2011). O H₂Ti₃O₇ e o TiO₂(B) possuem uma estrutura cristalina monoclinica similar, o que facilita a conversão do H₂Ti₃O₇ em TiO₂(B) devido à necessidade de uma baixa energia para essa transformação (Al-Hajji et al., 2020).

A partir de 1,0 % de cério surge a fase subestequiométrica Ce_{0,508}TiO₃ (ICSD 48266). O raio iônico do cério (0,101 nm), é maior que o do íon Ti⁴⁺ (0,068 nm). Essa diferença de tamanho implica que a substituição do titânio pelo cério na estrutura do TiO₂ é limitada. Consequentemente, apenas uma quantidade reduzida dos íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺ é incorporada na rede cristalina do TiO₂. O excedente do elemento dopante acaba sendo distribuído nos contornos de grão e na superfície do material (Khan et al., 2021). Possivelmente, a partir de 1,0 % do cério, houve o limite de incorporação desse elemento na estrutura.

Além da fase $\text{Ce}_{0,508}\text{TiO}_3$, somente na amostra E/Ce (5,0) aparece a fase de titanato de hidrogênio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (ICSD 5455). A reflexão em 11° é característica dessa fase (Biswas e C, 2020; Mikrut et al., 2020). À medida que ocorre a conversão de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para $\text{TiO}_2(\text{B})$ com o tratamento térmico posterior, há o deslocamento da reflexão de 11° para 14° (Chatterjee et al., 2010). Para esse fotocatalisador, foram identificadas ambas as reflexões (11° e 14°), indicando a coexistência de ambas as fases.

A Figura 63 mostra o deslocamento do plano 101 da fase anatase. Geralmente, a codopagem com nitrogênio e cério em TiO_2 provoca o deslocamento da reflexão desse plano (Domingues et al., 2023).

Figura 63 – Difratomogramas dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com EDA e cério (E/Ce) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 5,0 % com ênfase na região entre 2θ de 23° e 27° (plano 101 da anatase).



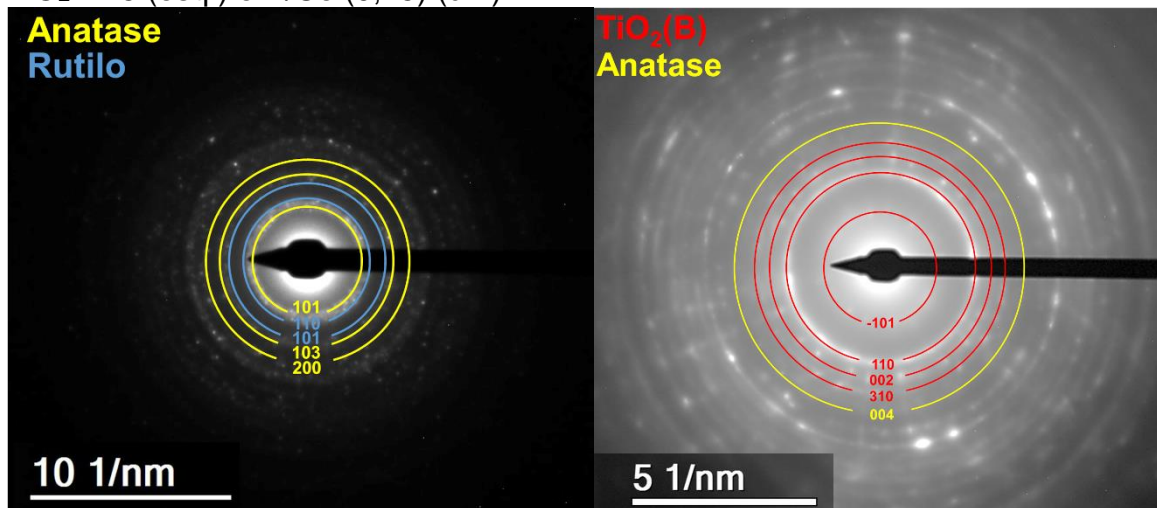
Fonte: Autora, 2024.

Observa-se que, com o aumento da quantidade de cério adicionado à reação hidrotermal, ocorre um maior deslocamento do plano (101). O deslocamento da reflexão do plano (101) para ângulos menores, é atribuído a substituição do titânio pelo cério, indicando a dopagem (Meksi et al., 2015). Esse fato ocorreu somente

para o fotocatalisador E/Ce (0,25). Acima desse percentual se observa o deslocamento para ângulos maiores desse plano, o que indica uma diminuição do volume da célula unitária de TiO_2 (Xochihua Juan et al., 2022; Zhang, W. et al., 2023). A mudança das reflexões da anatase com a codopagem pode ser provocada pela criação de defeitos como vacâncias de oxigênio. Esses defeitos contribuem para aumentar a separação das cargas fotogeradas, melhorando assim a atividade fotocatalítica do material (Manasa, Chandewar e Mahalingam, 2021).

A análise de SAED utiliza elétrons difratados para fornecer informações detalhadas sobre os planos cristalinos dos polimorfos de TiO_2 , permitindo a análise de sua estrutura, orientação de grãos e defeitos em escala nanométrica. De acordo com o *Crystallography Open Database*, com os códigos COD 9008216 para anatase e 1539682 para $\text{TiO}_2(\text{B})$, é possível identificar os planos cristalográficos das fases detectadas pela difração de raios X. A Figura 64 apresenta os padrões de SAED das amostras $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Ce (0,25).

Figura 64 – Padrões de SAED para identificação das fases anatase, rutilo e $\text{TiO}_2(\text{B})$: $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (esq.) e E/Ce (0,25) (dir.).



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 27 consta o tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula unitária para a fase anatase dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais.

Tabela 27 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais (ICSD 9852).

Amostra	Tam. cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)				Fases				
		a=b	c	Vol. (Å ³)	GOF	Anatase	Rutilo	TiO ₂ (B)	Ce _{0,508} TiO ₃	H ₂ Ti ₃ O ₇
TiO ₂ -P25	19,50	3,785	9,506	136,20	1,50	86 %	14 %	-	-	-
HT	8,25	3,775	9,484	135,16	1,28	46 %	10 %	44 %	-	-
E/Ce (0,25)	8,99	3,786	9,519	136,46	1,77	8,4 %	-	91,6 %	-	-
E/Ce (0,5)	10,20	3,785	9,508	136,18	1,45	86 %	-	14 %	-	-
E/Ce (1,0)	9,58	3,783	9,505	136,00	1,42	78,8 %	-	19,5 %	1,7 %	-
E/Ce (5,0)	17,70	3,788	9,513	136,49	1,11	47,2 %	-	33,5 %	6,2 %	13,1 %

Fonte: Autora, 2024.

Embora seja mais comum a supressão do crescimento do tamanho de cristalito em função da inserção de terras raras na matriz de TiO₂ (Hamdi et al., 2021; Liu et al., 2008; Nasir et al., 2014; Yu et al., 2010) devido à diferença de raio iônico entre Ce⁴⁺ (0,101 nm) e Ti⁴⁺ (0,068 nm), neste caso se observou o aumento do tamanho de cristalito. À medida que se eleva o percentual de dopagem de cério, o tamanho de cristalito também aumenta. Esse comportamento já foi observado utilizando EDA/nitrato de európio (Zhou et al., 2020) e ureia/nitrato de cério (García-Domínguez et al., 2022) e somente nitrato de cério (Touati et al., 2016).

O aumento do tamanho dos cristalitos pode estar relacionado à diminuição da uniformidade das nanopartículas, o que aumenta as forças atômicas de atração entre elas. Esse fenômeno provoca a aglomeração dos cristais o que facilita a coalescência dos cristais em grãos maiores, conforme já observado (Khan et al., 2021).

Houve a expansão do volume da célula unitária conforme ocorre o aumento do percentual de cério dos fotocatalisadores codopados. Como já mencionado, os íons Ce⁴⁺ são maiores do que os íons Ti⁴⁺ (0,093 e 0,068 nm, respectivamente). Quando ocorre a incorporação dos íons Ce⁴⁺ na rede de TiO₂, a célula unitária da anatase expande (Reli et al., 2015; Shayegan, Haghghat e Lee, 2020). Entretanto,

há um limite para incorporação, podendo resultar na formação de outras fases cristalinas ou amorfas (Reli et al., 2015).

Com 0,25 % de cério se obteve a maior quantidade da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$. Acima de 0,25 % de cério, se observa uma redução significativa da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ e em seguida aumento progressivo ao aumento de cério. Em todos os fotocatalisadores codopados produzidos não houve formação da fase rutilo. A expansão da célula unitária da anatase inibe a transformação dessa fase para rutilo (Shayegan, Haghighat e Lee, 2020). Essa inibição é associada à estabilização da fase pela formação de ligações Ti-O-Ce (Cerrato et al., 2022). Não foram encontrados na literatura científica trabalhos que utilizassem nitrato de cério, $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e etilenodiamina para corroborar a tendência observada na formação de fases.

Com a adição de 1,0 % de cério, observou-se a formação da fase subestequiométrica $\text{Ce}_{0,508}\text{TiO}_3$, que resultou em uma redução no tamanho do cristalito, de 10,20 nm para 9,58 nm, e uma diminuição no volume da célula unitária, de $136,184 \text{ \AA}^3$ para $136,000 \text{ \AA}^3$. Como mencionado anteriormente, possivelmente foi atingindo um limite de incorporação desse elemento na estrutura provocando esses acontecimentos.

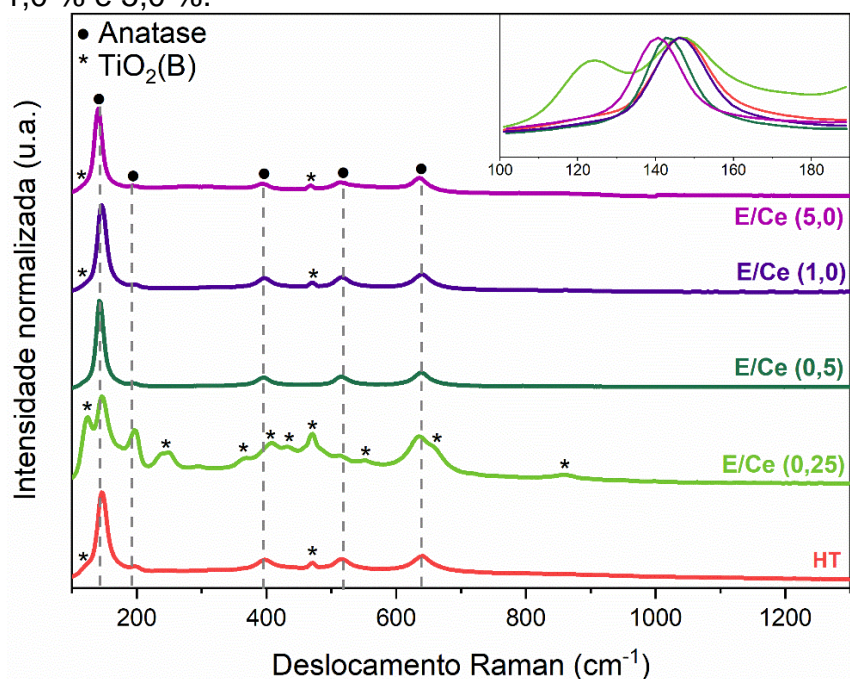
Para a amostra E/Ce (5,0), na qual se observa a formação da fase de titanato de hidrogênio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (ICSD 5455), propõe-se o seguinte mecanismo: uma maior quantidade de nitrato de cério na solução resultaria em um maior consumo de NaOH, o que por sua vez impediria o processo de formação de grandes cristais de TiO_2 . Durante o processo hidrotérmico com codopagem, o $\text{Ce}(\text{OH})_4$ atuaria como um centro de recombinação para o TiO_2 dissociado. Nesse caso, o excesso de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ bloquearia a formação de cristais maiores, limitando seu crescimento (Cheng et al., 2016). Isso pode favorecer a permanência da fase de titanato de hidrogênio ao invés da conversão para polimorfos metaestáveis. Esta dinâmica sugere um impacto significativo do cério na morfologia e estrutura cristalina do TiO_2 sob condições hidrotérmicas codopadas.

7.4.2 Caracterização química

A espectroscopia Raman é uma técnica para o estudo da estrutura cristalina dos materiais, sendo possível detectar modificações estruturais induzidas pela presença de defeitos. Esses defeitos interrompem a simetria translacional do cristal, o que pode resultar no surgimento de novos modos de fônons observáveis no espectro Raman (Granada-Ramirez et al., 2023).

Na Figura 65 estão os espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais. Novamente, são observados os modos ativos da fase anatase ($143,8\text{ cm}^{-1}$; 198 cm^{-1} ; $395,7\text{ cm}^{-1}$; $516,8\text{ cm}^{-1}$ e $639,8\text{ cm}^{-1}$) (Hamdi et al., 2021; le et al., 2022; Manasa, Chandewar e Mahalingam, 2021; Manoj et al., 2022; Meksi et al., 2015). Além desses, identificam-se modos ativos associados à fase monoclinica do $\text{TiO}_2(\text{B})$, que pertence ao grupo espacial C2/m . Esta fase apresenta 36 modos de vibração, dos quais 18 são ativos na espectroscopia Raman (Makal e Das, 2018).

Figura 65 – Espectros Raman dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e cério (E/Ce) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 5,0 %.



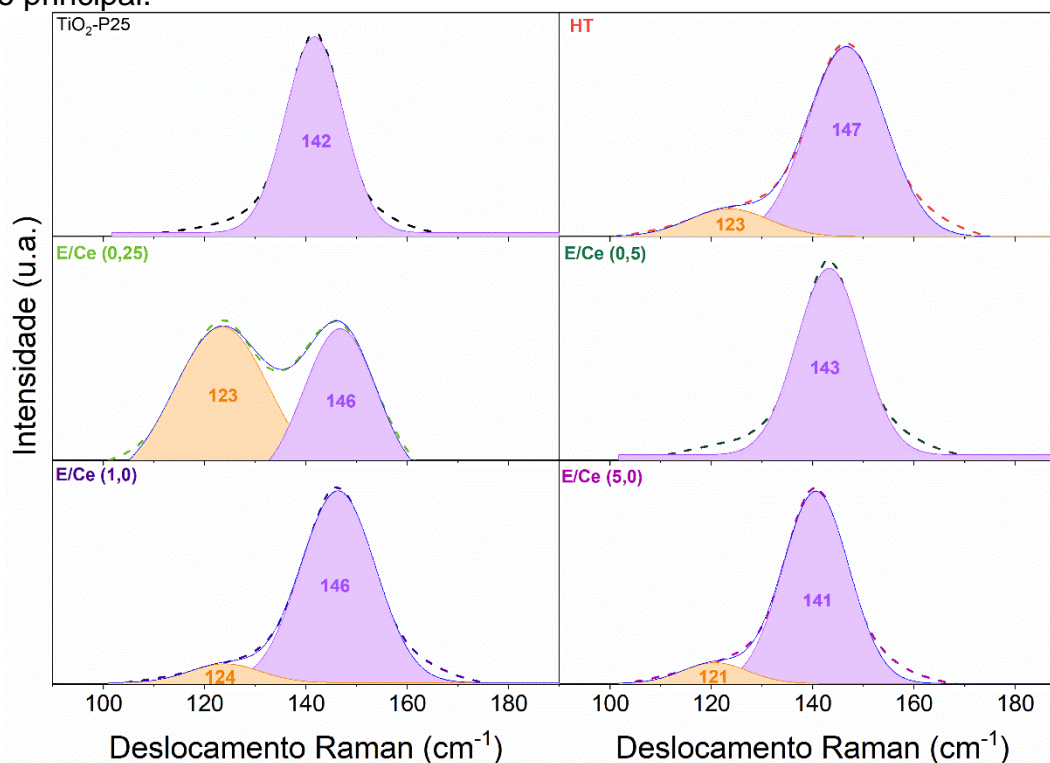
Fonte: Autora, 2024.

O modo ativo localizado em 460 cm^{-1} , observado nas amostras, está vinculado à fase $\text{TiO}_2(\text{B})$. Na amostra E/Ce (0,25), que contém a maior proporção dessa fase segundo a análise de refinamento Rietveld, os modos ativos dessa fase são particularmente evidentes. O espectro Raman desta amostra exibe características consistentes com as da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$, como reportado em estudos anteriores (Luo et al., 2020; Makal e Das, 2018; Ran et al., 2023).

Ainda a Figura 65 apresenta os espectros Raman com ênfase na região do modo ativo principal da anatase entre 100 e 190 cm^{-1} . Assim como em observações anteriores, nota-se um deslocamento para números de ondas menores (*redshift*) do modo ativo principal nas amostras submetidas à codopagem. Esse deslocamento pode ser atribuído ao aumento do tamanho dos cristalitos dos fotocatalisadores, que induz uma tensão compressiva na estrutura. Essa tensão, por sua vez, atenua o confinamento de fônons, conforme já documentado em estudos de dopagem no TiO_2 (Eglitis et al., 2023; Lopes et al., 2021).

O modo ativo mais intenso da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ é localizado em 123 cm^{-1} (Ran et al., 2023) e da fase anatase em $143,8\text{ cm}^{-1}$ (Manoj et al., 2022). Para separar os modos ativos dessas fases, foi realizada a deconvolução do modo ativo principal, como ilustrado na Figura 66. De acordo com a deconvolução, foi identificada a presença do modo ativo principal da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ em todos os fotocatalisadores codopados, exceto para o fotocatalisador E/Ce (0,5), devido à menor quantidade dessa fase conforme o refinamento Rietveld. Dessa forma, foi confirmada a presença dessa fase em todos os fotocatalisadores produzidos.

Figura 66 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais. Ênfase na região entre 100 e 190 cm^{-1} com foco no modo ativo principal.



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 28, são apresentados os dados da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos fotocatalisadores produzidos, realizada em conjunto com a análise de MET. Essa abordagem permite a detecção de cério tanto na superfície quanto nas camadas internas do material. A presença de nitrogênio não foi considerada como já abordado anteriormente.

Tabela 28 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, E/Ce (0,25), E/Ce (0,5) e E/Ce (5,0).

Elemento (% mássico)	TiO_2 -P25	E/Ce (0,25)	E/Ce (0,5)	E/Ce (5,0)
Ti	63,5	64,7	72,1	61,6
O	36,5	35,2	27,6	34,5
Ce	-	0,1	0,3	3,9

Fonte: Autora, 2024.

Para a condição envolvendo EDA e cério, houve uma redução na quantidade de cério, atribuída ao processo de lavagem ácida realizado após a síntese hidrotérmica. Entretanto, foi observado que a EDA tem um efeito sinérgico com o cério, resultando em uma maior quantidade retida em comparação à ureia. O cério tende a formar complexos mais estáveis com o TiO_2 , especialmente em condições básicas, como a solução de NaOH usada na síntese.

7.4.3 Caracterização física

A área de superfície específica é uma característica que interfere a eficácia de fotocatalisadores, visto que as reações fotocatalíticas ocorrem predominantemente na superfície do material. Há uma relação direta entre a área de superfície e a atividade fotocatalítica: um aumento na área de superfície implica um aumento proporcional no número de sítios ativos disponíveis para a reação. Portanto, uma área de superfície elevada é essencial para maximizar a eficiência fotocatalítica do fotocatalisador, facilitando a interação com os reagentes (Martins et al., 2014).

Na Tabela 29, estão apresentados os resultados da área superficial obtidos pelo método BET, bem como o tamanho e o volume dos poros determinados pelo método BJH. O processo hidrotérmal utilizado na preparação do fotocatalisador HT leva a um achatamento da estrutura cristalina, o que resulta em um aumento da área superficial, conforme já documentado (Hinojosa-Reyes, Camposeco-Solis e Ruiz, 2019).

Tabela 29 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério.

Amostra	Área superf. (m ² g ⁻¹)	Tam. do poro (nm)	Vol. do poro (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ -P25	65,5	4,3	0,22
HT	170,0	10,7	0,96
E/Ce (0,25)	46,0	4,2	0,11
E/Ce (0,5)	131,1	7,8	0,64
E/Ce (1,0)	112,5	13,6	0,60
E/Ce (5,0)	177,2	7,9	0,73

Fonte: Autora, 2024.

De maneira geral, observa-se que para os fotocatalisadores codopados há uma tendência de redução na área superficial, no tamanho dos poros e no volume dos poros. Normalmente, a dopagem de TiO₂ com terras raras é associada a um aumento na área superficial. Contudo, este efeito depende significativamente da proporção do dopante e do método de dopagem empregado (Touati et al., 2016).

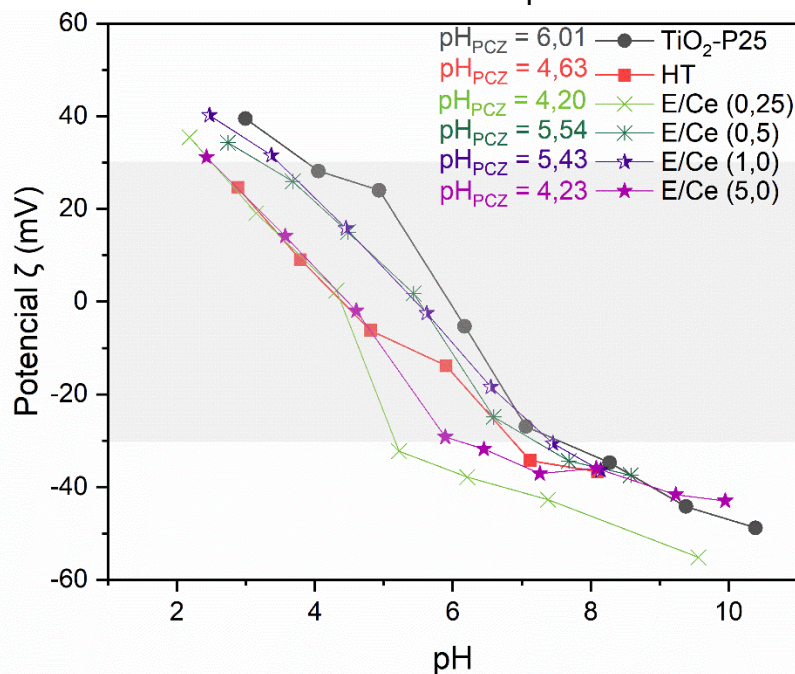
A redução da área superficial em fotocatalisadores de TiO₂ dopados com terras raras já foi documentada (Bian et al., 2021; Touati et al., 2016; Zhou et al., 2020). Essa diminuição geralmente está relacionada ao aumento do tamanho dos cristalitos, (Zhou et al., 2020), o qual leva à consequente redução da área superficial. Uma outra explicação possível envolve o raio iônico dos íons Ce³⁺/Ce⁴⁺ (0,101 nm e 0,093 nm), que são maiores do que o do Ti⁴⁺ (0,068 nm). Essa diferença de tamanho pode resultar no bloqueio de alguns poros presentes na matriz de TiO₂, contribuindo assim para uma redução na área superficial (Martins et al., 2014).

A maior área superficial observada para o fotocatalisador E/Ce (5,0) em relação aos outros fotocatalisadores codopados, pode estar associada à presença da fase H₂Ti₃O₇. Essa fase apresenta alta área de superfície, estrutura porosa além de uma superfície carregada negativamente (Wang et al., 2018).

O potencial zeta é um fator importante para entender a interação entre partículas em uma suspensão. Quando os potenciais zeta são elevados (> 30 mV), as partículas se repelem, ajudando a prevenir a coagulação ou floculação, independentemente do sinal da carga (El-Kholy et al., 2023).

Na Figura 67 está o resultado de potencial zeta dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em função da variação de pH. Não foi identificada uma tendência no ponto de carga zero em relação ao aumento do percentual de cério na dopagem. As amostras E/Ce (0,5) e E/Ce (1,0) apresentaram o PCZ maior que o fotocatalisador HT, enquanto as amostras E/Ce (0,25) e E/Ce (5,0) apresentaram o PCZ abaixo ao fotocatalisador HT.

Figura 67 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e codopados com EDA e cério em diferentes percentuais.



Fonte: Autora, 2024.

A dopagem apenas com nitrogênio usualmente eleva o PCZ devido ao par de elétrons do nitrogênio, conforme já relatado anteriormente (Bakar e Ribeiro, 2016). De modo similar, a dopagem com terras raras também aumenta o PCZ (Borlaf et al., 2014), como também já foi discutido neste trabalho.

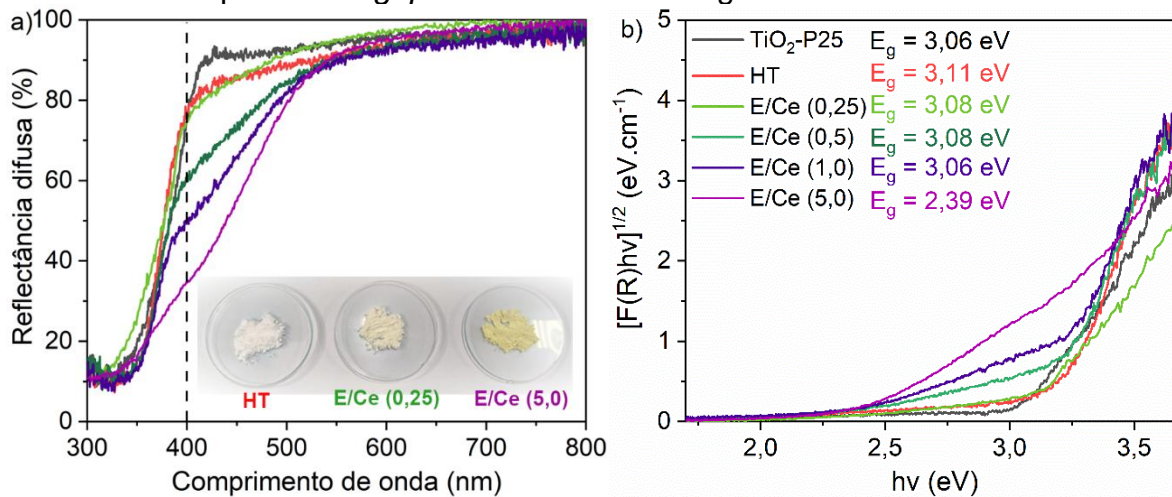
Os PCZ dos fotocatalisadores E/Ce (0,5) e E/Ce (1,0) são superiores que aos fotocatalisadores E (5,17) e Ce (4,84). Possivelmente com a codopagem, houve um efeito sinérgico entre os elementos dopantes, elevando ainda mais o PCZ dos fotocatalisadores.

Entretanto, essa tendência não foi observada para as amostras E/Ce (0,25) e E/Ce (5,0). A alta incidência da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ no fotocatalisador E/Ce (0,25) pode ter afetado o resultado do PCZ. Não foram encontrados na literatura científica dados sobre o comportamento dessa fase em relação ao potencial zeta. Já no caso do fotocatalisador E/Ce (5,0), a presença da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ possivelmente reduziu o PCZ desse fotocatalisador. O PCZ apenas da fase de titanato de hidrogênio é próximo de 3,0 (Saliby, El et al., 2013). Todos os fotocatalisadores apresentaram PCZ inferior ao $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Isso é favorável para adsorção de poluentes catiônicos, aprimorando a atividade fotocatalítica.

7.4.4 Caracterização óptica

A análise das propriedades ópticas permite entender como os fotocatalisadores interagem com a luz. Com a refletância difusa, identificam-se as faixas de absorção (UV e VIS) e estima-se o *band gap* óptico. Na Figura 68, são apresentados os espectros de refletância para o $\text{TiO}_2\text{-P25}$, HT, e E/Ce nas concentrações de 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, e 5,0 %. O *band gap* foi calculado usando o método *Tauc plot*, com tratamento indireto para o TiO_2 , conforme recomendado (Makuła, Pacia e Macyk, 2018).

Figura 68 – Espectros de reflectância difusa no UV/VIS dos TiO₂-P25, HT, E/Ce (0,25), E/Ce (0,5), E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0): a) reflectância difusa; b) Função de Kubelka-Munk para *band gap* indireto versus energia do fóton.



Fonte: Autora, 2024.

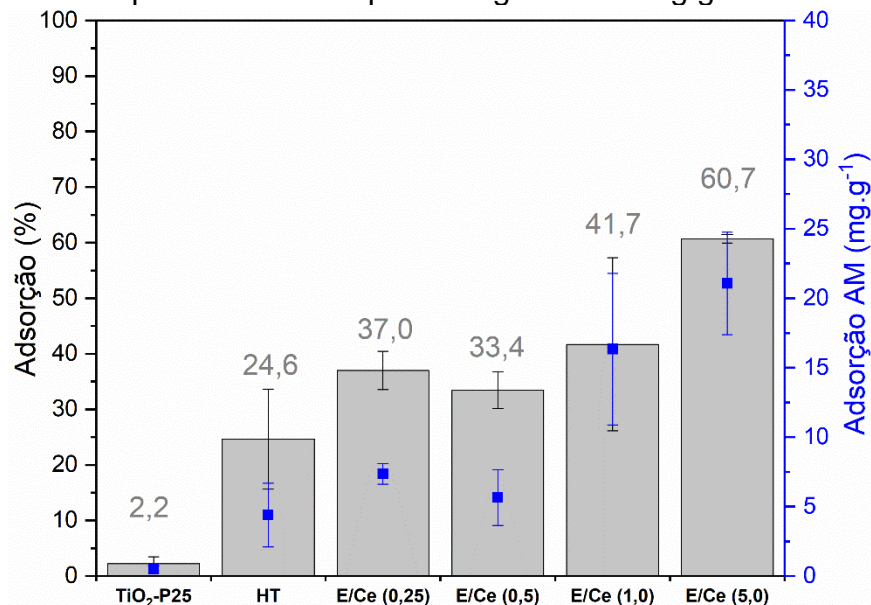
Os fotocatalisadores apresentaram absorção típica no UV (menor que 400 nm), característico do TiO₂ (Lee, Do e Kim, 2022). Os fotocatalisadores E/Ce (0,25), E/Ce (0,5) e E/Ce (1,0) não apresentaram alteração significativa no valor do *band gap*. Contudo o fotocatalisador E/Ce (5,0) apresentou redução expressiva no *band gap* indicando absorção do visível na região do azul (400-500 nm). Na Figura 68 a) é possível visualizar a alteração de cor do fotocatalisador E/Ce (5,0). À presença da fase de cério (Ce_{0,508}TiO₃) pode ser atribuída a coloração amarelada, como observado em outros trabalhos (Cerrato et al., 2022; Kumar et al., 2024).

A redução do *band gap* em relação a condição HT pode ser atribuída à dopagem com elemento cério resultando em novo nível dentro do *band gap* do TiO₂ (Nasir et al., 2014). A contribuição do elemento de TR na redução do *band gap* é em função da transferência de carga entre os níveis 4f do cério, resultando em níveis de energia inferiores à BC. Outra possibilidade para justificar a absorção na região visível, é a inserção de impurezas no *band gap* pela formação de ligações Ti-O-Ce na interface do fotocatalisador (Cerrato et al., 2022).

7.4.5 Desempenho dos fotocatalisadores

Na Figura 69 está a capacidade de adsorção do corante azul de metileno dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério.

Figura 69 – Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério em diferentes percentuais: em porcentagem e em mg.g^{-1} de fotocatalisador.



Fonte: Autora, 2024.

A adsorção é influenciada pela área de superfície dos adsorventes, que depende do tamanho e da morfologia das partículas (Biswas e C, 2020). Novamente se observa um aprimoramento na capacidade de adsorção em relação ao fotocatalisador HT, mesmo com a redução da área superficial dos fotocatalisadores codopados. Para os fotocatalisadores E/Ce (0,25) e E/Ce (0,50) não houve mudança significativa na capacidade de adsorção. Acima de 0,50 % se observa um aumento da capacidade de adsorção. O cério pode formar complexos com várias bases de Lewis (orbitais f), e aumentar essa capacidade (Tang, Xiaoyu et al., 2022).

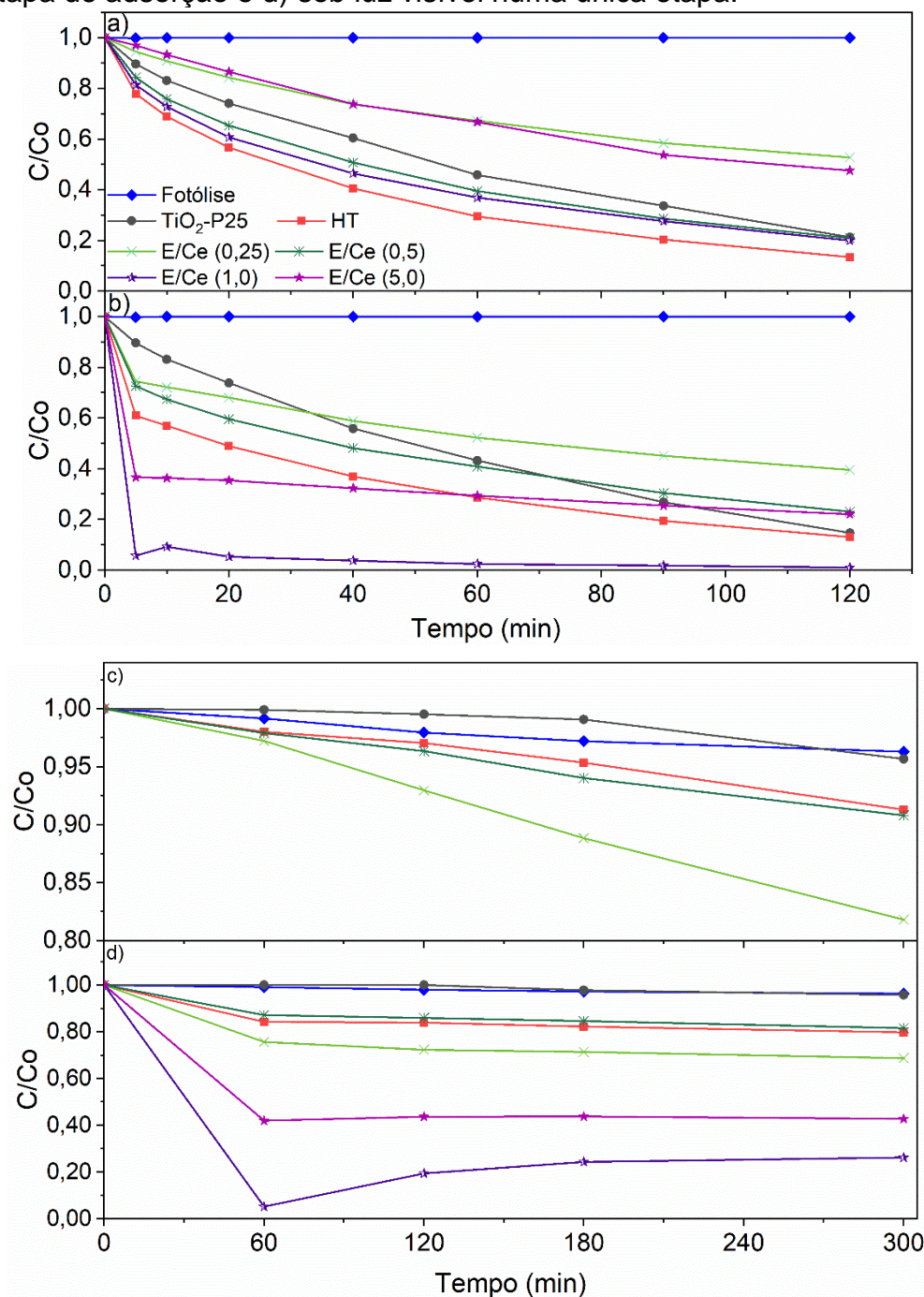
Apesar da presença significativa da fase TiO₂(B) no fotocatalisador E/Ce (0,25), não foi observado aumento na capacidade de adsorção. Embora a fase TiO₂(B) geralmente apresente maior capacidade de adsorção em comparação à

fase anatase (Dai et al., 2015; Liu et al., 2022), a presença da terra rara (cério) deveria ter aumentado ainda mais essa capacidade, o que não ocorreu. Fatores como a baixa área superficial ($46,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), tamanho de poro reduzido ($4,2 \text{ nm}$) e volume de poro limitado ($0,11 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) podem ter influenciado negativamente a capacidade de adsorção. Isso levou a uma capacidade de adsorção similar à do fotocatalisador Ce (1,0), que possui uma área superficial comparável ($48,95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e uma composição de fases diferente (relação anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$).

A alta capacidade de adsorção da amostra E/Ce (5,0) é justificada pela maior área superficial e pela presença da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, que facilita o transporte de reagentes para os sítios ativos. O titanato de hidrogênio, com superfície carregada negativamente, é um excelente adsorvente para corantes orgânicos catiônicos, como o AM (Chatterjee et al., 2010; Wang et al., 2018). Além disso, este fotocatalisador apresenta a maior quantidade de terras raras (conforme EDS), o que aprimora ainda mais sua capacidade de adsorção.

Na Figura 70, são apresentadas as cinéticas de descoloração dos fotocatalisadores codopados com EDA e cério. Na Figura 70 c), as cinéticas dos fotocatalisadores E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0) não são mostradas devido à excessiva descoloração observada.

Figura 70 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com EDA e cério em diferentes percentuais: a) sob luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.



Fonte: Autora, 2024.

A análise sob luz UV revela que os fotocatalisadores HT e E/Ce (1,0) exibem os melhores desempenhos. Esse resultado é consistente tanto nos processos que envolvem adsorção prévia quanto naqueles que combinam fotocatalise e adsorção de forma simultânea. O aprimoramento observado no fotocatalisador HT pode ser justificado pela heterojunção das fases anatase, rutilo e $\text{TiO}_2(\text{B})$, conforme já discutido em outros capítulos. Em uma única etapa, a superior capacidade de adsorção foi decisiva para o desempenho aprimorado do fotocatalisador E/Ce (1,0). Apesar da maior capacidade de adsorção do fotocatalisador E/Ce (5,0), essa característica mostrou ter um efeito deletério sob radiação UV.

Sob luz visível, a descoloração varia conforme as proporções dos dopantes usados. Os fotocatalisadores E/Ce (0,25) e E/Ce (0,5) mostraram maior eficácia na descoloração quando submetidos a uma adsorção prévia, sugerindo que a codopagem com EDA e cério nestas proporções específicas pode melhorar a interação entre o fotocatalisador e a luz visível, resultando em uma descoloração mais eficiente. No entanto, isso requer um processo de adsorção separado. Para os fotocatalisadores E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0), foi observado o fenômeno de dessorção, o que impediu a inclusão desses dados no gráfico. O fotocatalisador E/Ce (5,0), mesmo após a redução do *band gap*, não mostrou atividade sob luz visível com adsorção prévia. Sua alta capacidade de adsorção pode ter limitado o desempenho sob luz UV e bloqueado a atividade sob luz visível. Embora a alta adsorção de AM pudesse provocar a sensibilização por corante orgânico, mudanças nos fatores que influenciam a adsorção, particularmente a natureza reversível da fisissorção e a sensibilidade às condições do sistema, resultaram na dessorção do corante.

Por outro lado, na fotocatalise realizada em uma única etapa, os fotocatalisadores E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0) apresentaram os melhores desempenhos. No caso do fotocatalisador E/Ce (1,0), a maior capacidade de adsorção alinhada a uma taxa de adsorção similar à taxa da reação fotocatalítica aprimorou a atividade desse fotocatalisador. Como explicado anteriormente, além de uma alta capacidade de adsorção, é essencial que as taxas de adsorção e fotocatalise sejam similares

para evitar a inativação do fotocatalisador. Para o fotocatalisador E/Ce (5,0), é provável que tenha ocorrido predominantemente a adsorção.

Nas Tabelas 30 e 31 estão as constantes cinéticas da descoloração de AM realizando adsorção prévia e fotocátalise/ adsorção em única etapa. De forma geral novamente, as taxas são maiores nos instantes iniciais, devido a maior disponibilidade de sítios ativos.

Tabela 30 – Constantes de velocidade (k) com adsorção no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e cério.

Amostra	Constante Cinética $k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	13,42 ± 1,27	12,47 ± 0,44	0,16 ± 0,08	0,16 ± 0,01
HT	20,92 ± 0,05	14,84 ± 0,33	0,33 ± 0,14	0,27 ± 0,06
E/Ce (0,25)	6,81 ± 1,17	5,17 ± 0,11	0,74 ± 0,01	0,57 ± 0,02
E/Ce (0,5)	42,81 ± 0,73	24,14 ± 1,54	0,26 ± 0,11	0,24 ± 0,02
E/Ce (1,0)	15,47 ± 5,35	16,77 ± 4,28	-0,21 ± 0,59	0,21 ± 0,14
E/Ce (5,0)	6,45 ± 1,65	6,77 ± 0,43	-3,33 ± 4,25	-0,16 ± 0,25

Fonte: Autora, 2024.

Vale ressaltar a constante cinética negativa dos fotocatalisadores E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0) sob luz visível. Isso indica que ocorreu dessorção do corante durante a exposição a luz.

Apesar de alguns estudos indicarem a atividade fotocatalítica da fase H₂Ti₃O₇ com adsorção e fotocátalise simultâneas (Lyu et al., 2020; Saliby, El et al., 2013) e de demonstrarem que a adsorção de AM por titanatos de hidrogênio influencia na degradação do corante sob luz UV (Saliby, El et al., 2013), o fotocatalisador E/Ce (5,0) apresentou desempenho inferior em comparação aos outros fotocatalisadores. Mais uma vez, observou-se que a alta capacidade de adsorção impacta negativamente o efeito fotocatalítico.

Tabela 31 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e cério.

Amostra	Constante cinéticas k x 10 ⁻³ (min ⁻¹)			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	11,70 ± 1,45	13,43 ± 2,64	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,01
HT	13,10 ± 2,20	13,05 ± 3,38	0,23 ± 0,04	0,22 ± 0,04
E/Ce (0,25)	6,86 ± 1,18	5,04 ± 0,80	0,54 ± 0,09	0,33 ± 0,05
E/Ce (0,5)	11,66 ± 2,02	8,31 ± 2,12	0,27 ± 0,02	0,21 ± 0,02
E/Ce (1,0)	-0,01 ± 1,73	15,83 ± 1,94	-12,97 ± 0,14	-4,23 ± 0,03
E/Ce (5,0)	5,17 ± 3,93	5,39 ± 1,29	-0,25 ± 0,13	0,04 ± 0,08

Fonte: Autora, 2024.

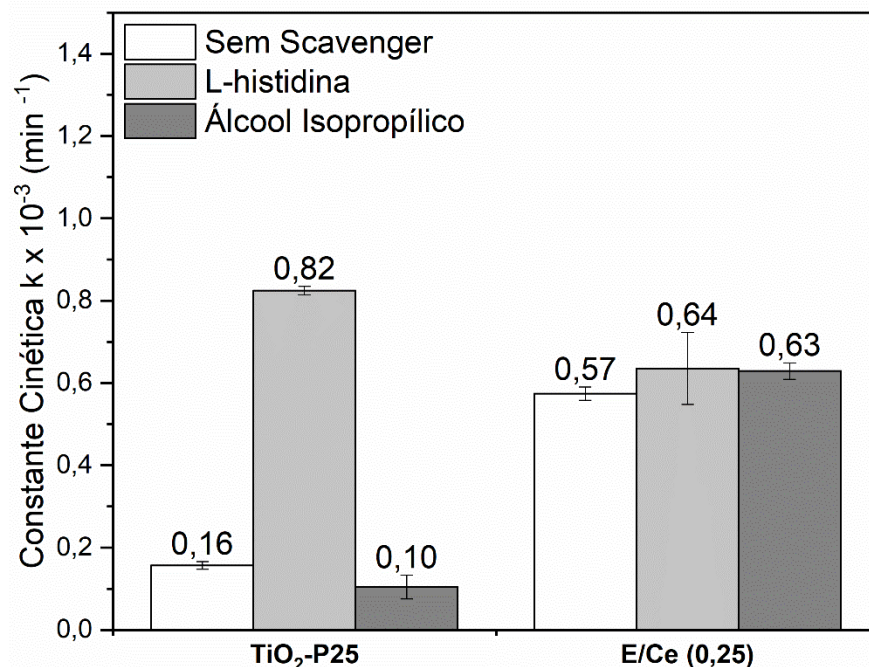
Nos subcapítulos anteriores, foi observado que uma capacidade de adsorção acima de 10 mg.g⁻¹ tem um efeito deletério na fotocatalise. Essa observação foi reforçada pelos resultados apresentados pelos fotocatalisadores E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0). Especificamente, o fotocatalisador E/Ce (5,0) apresentou a maior capacidade de adsorção até agora, o que interferiu negativamente até mesmo no efeito fotocatalítico sob luz UV. Apesar de a reação fotocatalítica depender da superfície de contato, é necessária a disponibilidade de sítios ativos para que o fenômeno ocorra. Capacidades de adsorção elevadas podem inicialmente afetar o comportamento sob luz visível e, posteriormente, sob luz UV.

A Figura 71 apresenta as constantes cinéticas utilizando *scavengers* para os fotocatalisadores TiO₂-P25 e E/Ce (0,25) sob luz visível com adsorção prévia.

Diferente do observado sob luz UV, os *scavengers* utilizados não impactaram da mesma forma na constante cinética sob luz visível. Para o TiO₂-P25, houve um aumento da constante cinética com o uso do *scavenger* de ¹O₂ e uma redução com o *scavenger* de OH•, indicando que a ERO ¹O₂ não é a principal envolvida na degradação do AM sob luz visível. Embora *scavengers* tipicamente reduzam a eficiência fotocatalítica, alguns estudos relatam um aumento na atividade fotocatalítica quando o *scavenger* não afeta a ERO principal envolvida na degradação do contaminante (Le et al., 2021; Ma et al., 2021; Piątkowska, Szymański e Mozia, 2023).

Para o fotocatalisador E/Ce (0,25) sob luz visível, a presença de ambos os *scavengers* resultou em um aumento da constante cinética, sugerindo que o mecanismo fotocatalítico predominante não se baseia nas EROs $^1\text{O}_2$ ou $\text{OH}\cdot$, indicando a existência de uma via alternativa do mecanismo da atividade fotocatalítica que envolve outras EROs não avaliadas.

Figura 71 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Ce (0,25) na presença de *scavengers* de EROS sob luz VIS.



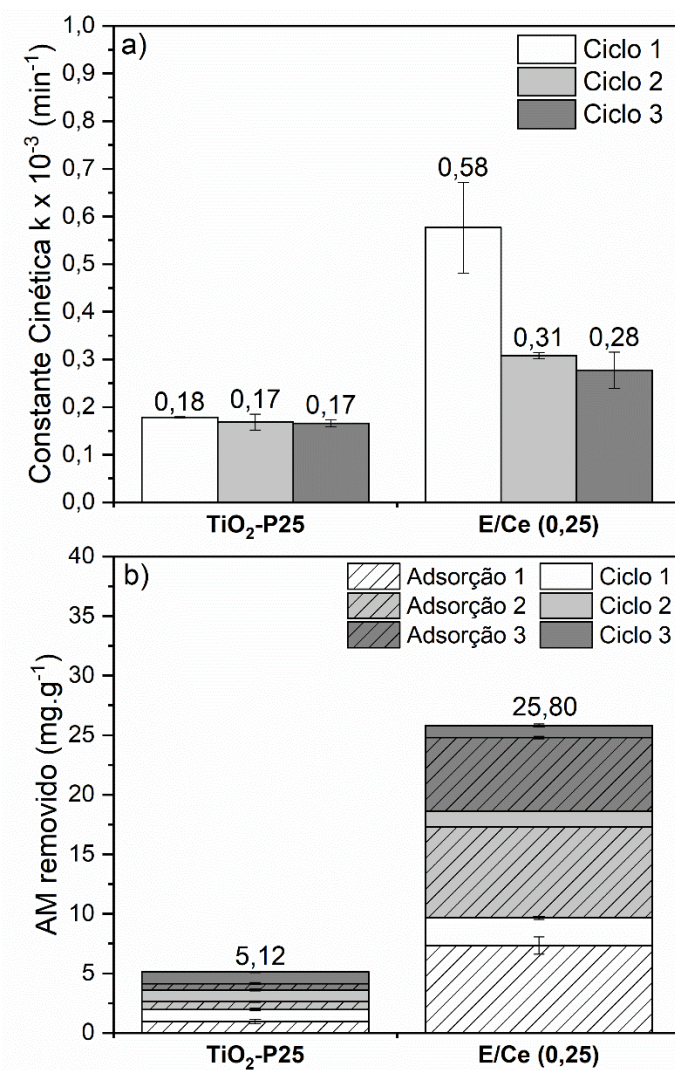
Fonte: Autora, 2024.

A Figura 72 apresenta os resultados dos testes de reuso dos fotocatalisadores sob radiação visível, com etapa prévia de adsorção. Observa-se que o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ manteve suas constantes cinéticas constantes ao longo de três ciclos de uso, demonstrando estabilidade fotocatalítica significativa. Por outro lado, o fotocatalisador E/Ce (0,25) exibiu uma redução progressiva no desempenho fotocatalítico após o primeiro ciclo, indicando uma diminuição na eficácia com uso repetido.

Conforme mostrado na Figura 72 b), que quantifica a remoção de AM no meio líquido por adsorção e fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador E/Ce (0,25) exibiu maior capacidade de adsorção, resultando em remoção mais eficaz do

contaminante. Apesar da redução da atividade fotocatalítica ao longo dos ciclos, o fotocatalisador E/Ce (0,25) continua a contribuir significativamente para a purificação do meio líquido, principalmente por meio da adsorção. Esta capacidade de adsorção elevada ajuda a compensar a perda de eficácia fotocatalítica.

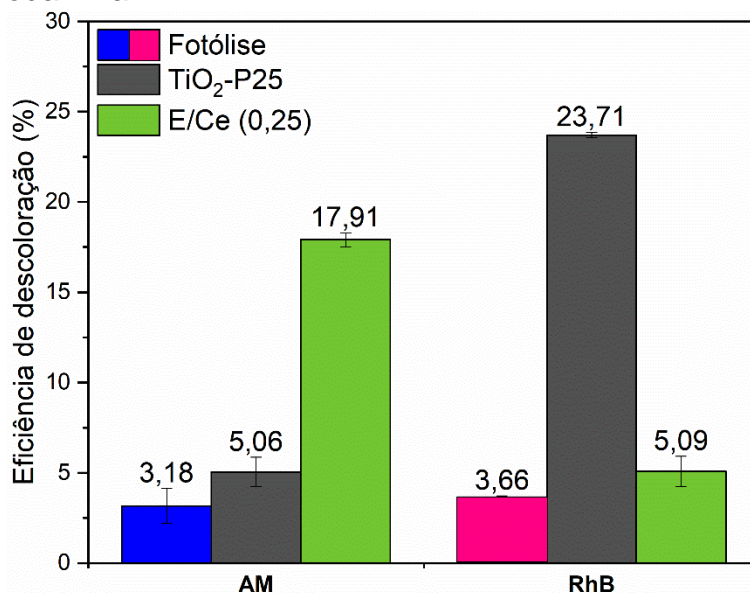
Figura 72 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores TiO₂-P25 e E/Ce (0,25) na degradação do AM sob luz VIS com adsorção prévia: Constante cinética de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autora, 2024.

A Figura 73 apresenta a comparação do desempenho de degradação dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Ce (0,25) em diferentes corantes catiônicos (AM e RhB) sob luz visível.

Figura 73 – Comparação do desempenho dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Ce (0,25) na degradação de diferentes corantes sob luz VIS com adsorção prévia: azul de metileno e rodamina B.



Fonte: Autora, 2024.

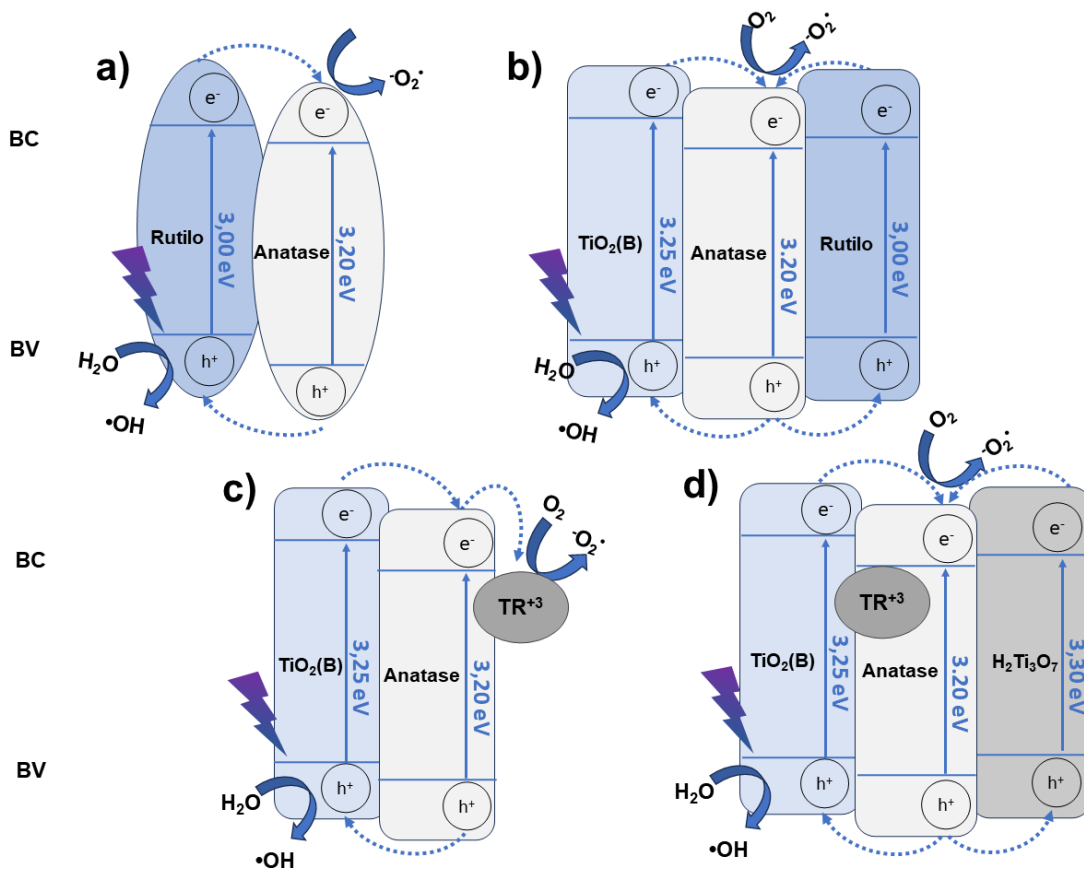
Observa-se um comportamento distinto para cada corante analisado. No caso do AM, o fotocatalisador E/Ce (0,25) apresenta uma eficiência de descoloração significativamente maior. Já para a RhB, o desempenho do E/Ce (0,25) é drasticamente reduzido, enquanto o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ apresenta uma descoloração elevada do corante. Analisando o pH das soluções e o PCZ dos fotocatalisadores, torna-se evidente a importância de considerar o poluente alvo para maximizar o contato entre o poluente e o fotocatalisador. O PCZ do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ é 6,01, enquanto o do E/Ce (0,25) é 4,20. A solução de AM tem pH em torno de 5,5, e a solução de RhB, pH de 4,5. Assim, na solução de AM, ambos os fotocatalisadores estariam em condições desfavoráveis para dispersão, enquanto na solução de RhB, o E/Ce (0,25) estaria próximo ao seu PCZ, o que reduz o contato entre o poluente e o fotocatalisador, favorecendo o desempenho do $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Estudos anteriores indicam que fotocatalisadores à base de TiO_2 podem apresentar maior atividade fotocatalítica sob luz visível na degradação de RhB em comparação ao AM (Gallegos-Cerda et al., 2024; Gonçalves et al., 2024).

De acordo com os resultados obtidos pelas análises de MET, DRX, EDS e Raman, a maioria dos fotocatalisadores formaram uma heterojunção do tipo II entre as fases anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$. Exceto para os fotocatalisadores E/Ce (1,0) e E/Ce (5,0), onde há a presença das fases $\text{Ce}_{0,508}\text{TiO}_3$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. O *band gap* de 3,30 da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Xu et al., 2006) forma uma heterojunção com as fases anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$. Além disso, há o efeito sinérgico da fase subestequiométrica de terra rara, funcionando como ponto para adsorção e separação das cargas fotogeradas. A presença da fase de terra rara, insere um novo estado eletrônico (nível 4f) no intervalo de banda do TiO_2 (Zhou et al., 2020).

De acordo com alguns trabalhos (An et al., 2023; Wang, L. et al., 2023), a posição das BC e BV da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se encontra acima das bandas da fase anatase. A Figura 74 mostra uma representação esquemática do mecanismo de movimentação das cargas fotogeradas. No fotocatalisador HT, as lacunas movimentam-se da fase anatase para as fases rutilo e $\text{TiO}_2(\text{B})$, enquanto os elétrons seguem em movimento inverso. Os fotocatalisadores E/Ce (0,25), E/Ce (0,5) e E/Ce (1,0) apresentam o mesmo mecanismo que o fotocatalisador Ce (1,0). Já o fotocatalisador E/Ce (5,0) possui um mecanismo semelhante ao do fotocatalisador U/Ce (0,5), devido à presença da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Figura 74 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO₂-P25, b) HT, c) E/Ce (0,25), E/Ce (0,5), E/Ce (1,0) e d) E/Ce (5,0).



Fonte: Autora, 2024.

O comportamento do fotocatalisador E/Ce (5,0) assemelha-se ao do U/Ce (0,5). Em ambos, ocorreu a formação da fase H₂Ti₃O₇, e a área superficial obtida foi similar para ambos, aproximadamente 170 m²g⁻¹. No entanto, estes apresentaram capacidades de adsorção e PCZ diferentes, sendo 21,06 mg.g⁻¹ e 4,23 para E/Ce (5,0) e 39,20 mg.g⁻¹ e 2,86 para U/Ce (0,5), respectivamente. A superior capacidade de adsorção do fotocatalisador U/Ce (0,5), que alcançou 39,2 mg.g⁻¹, pode ser atribuída à maior quantidade de fase de titanato (24 %). Embora o fotocatalisador E/Ce (5,0) contenha 13 % da fase de titanatos e possua a fase subestequiométrica de cério, isso não foi suficiente para aumentar a capacidade de adsorção. A presença das terras raras eleva o PCZ do fotocatalisador, o que desfavorece a adsorção de poluentes catiônicos. Portanto, a fase de titanato mostra-se mais

promissora para o aumento da capacidade de adsorção do que a presença de terras raras.

Na Tabela 32 está o comparativo de resultados de outras pesquisas utilizando codopagem de nitrogênio com cério. Foi encontrada apenas uma pesquisa que avaliou os fotocatalisadores produzidos com azul de metileno. Novamente, vale salientar que a pesquisa citada (Yu et al., 2010) não realizou o equilíbrio entre adsorção/dessorção. Além disso, não se sabe qual a intensidade de luz aplicada, somente a potência da lâmpada utilizada.

Tabela 32 – Comparativo de resultados de outros trabalhos que utilizaram azul de metileno para avaliação da atividade fotocatalítica de fotocatalisadores codopados com nitrogênio e cério.

Precursor de TR	Precursor de N	Precursor de Ti	Método de síntese	Condições de ensaio	Resultados				Referência
					Área superficial	Band gap	$k \times 10^{-3}$ no VIS (min ⁻¹)	Degradação / Conclusões	
Ce(NO ₃) ₃	Ureia	Tetrabutóxido de titânio	Sol-gel em única etapa	Lâmpada fluorescente: 30 W com filtro para diferentes comprimentos de onda	71,24 – 90,79 m ² g ⁻¹	-	7,30	O melhor resultado sob luz visível foi para Ti _{0,993} Ce _{0,007} O _{1,993} N _{0,007} . Efeito sinérgico do cério e nitrogênio inibindo a recombinação do par e/h ⁺	(Yu et al., 2010)
Ce(NO ₃) ₃	EDA	TiO ₂ -P25	Hidrotérmico (150 °C–48 h)	UV: 10 Wm ⁻² VIS: 20.000 luxes	-	-	0,57	Fotocatalisador E/Ce (0,25) apresentou melhor resultado no VIS com adsorção. Heterojunção das fases anatase/TiO ₂ (B) com TR ⁺³	Presente trabalho

Fonte: Autora, 2024.

7.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA EM UMA ETAPA DE TiO₂ COMERCIAL PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E LUZ VISÍVEL: CODOPAGEM COM ETILENODIAMINA (EDA) E EURÓPIO

Após definir os parâmetros ideais da reação hidrotermal para dopagem (150°C e 48 h, com tratamento térmico subsequente) e analisar o desempenho dos fotocatalisadores com diferentes abordagens: (1) dopagem com diversas fontes de nitrogênio (EDA e ureia), (2) dopagem com terras raras (cério e európio), (3) codopagem com diferentes fontes de nitrogênio e terras raras, e (4) codopagem com EDA e cério, os melhores resultados em atividade fotocatalítica sob luz visível foram alcançados com a codopagem de EDA e európio.

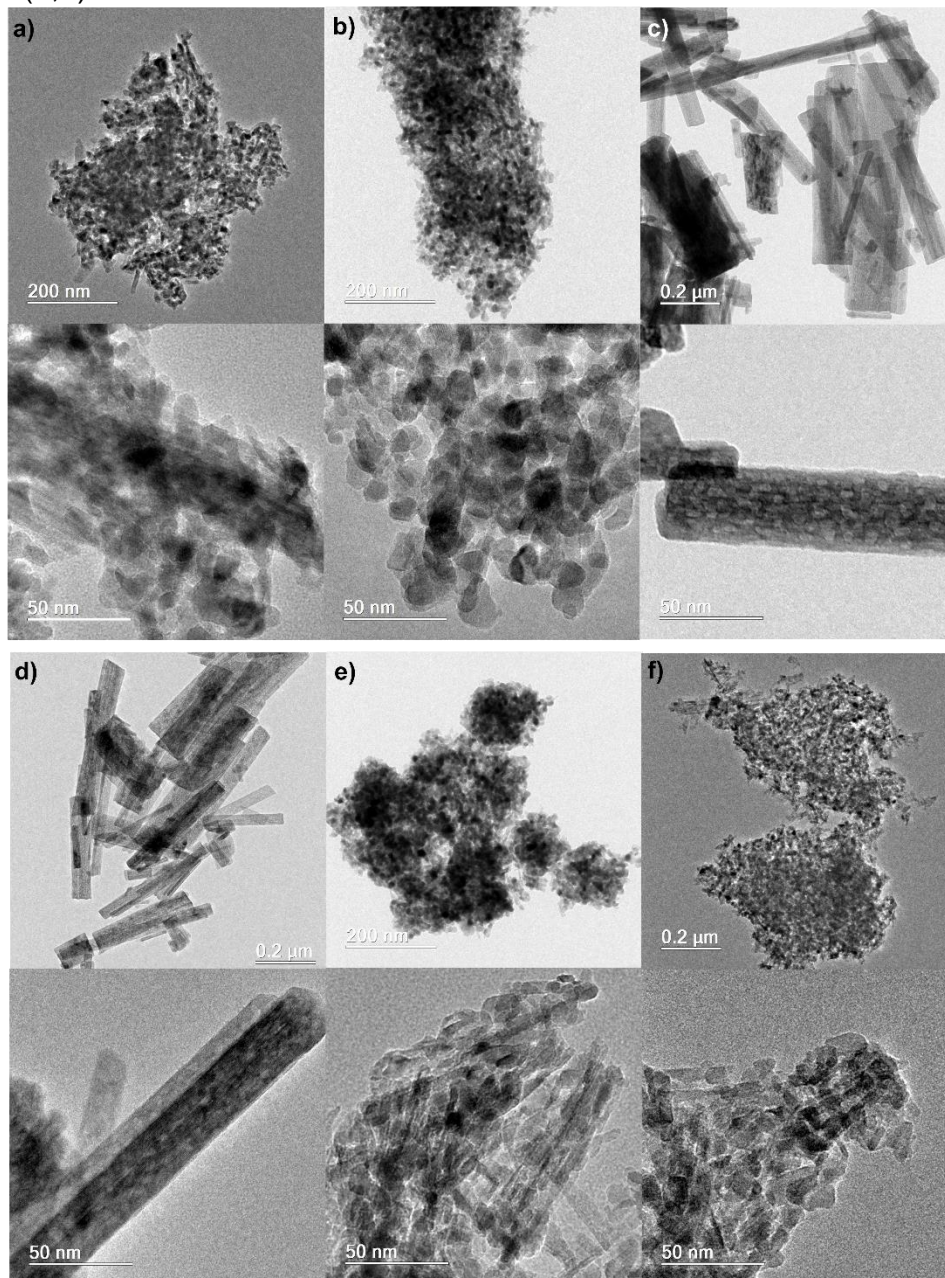
Neste subcapítulo são apresentados os resultados relacionados à codopagem de TiO₂ com EDA e európio. O teor de EDA foi fixado em 13,5 % em massa, enquanto a concentração de európio variou de 0,25 % a 2,0 %. A análise dos efeitos dessa codopagem envolveu o uso de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X com refinamento pelo método Rietveld, espectroscopia Raman, medições de área superficial, avaliação de potencial zeta, estudos de adsorção do corante azul de metileno e cinética de descoloração sob exposição à luz ultravioleta e visível. Adicionalmente, foram avaliados o reuso dos fotocatalisadores e o comportamento na presença de *scavengers*.

7.5.1 Caracterização estrutural

Na Figura 75, são mostradas imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos fotocatalisadores estudados. As imagens foram obtidas em duas escalas distintas: 200 nm, para observar a morfologia dos aglomerados de nanopartículas, e 50 nm, permitindo visualizar detalhes mais específicos da morfologia das nanopartículas. O fotocatalisador E/Eu (0,25) apresentou morfologia de *nanorods*, enquanto os fotocatalisadores E/Eu (0,50) e E/Eu (1,0) revelaram a

formação de nanofios. Já nas condições E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0), a morfologia de *nanorods* foi novamente predominante.

Figura 75 – Micrografia eletrônica de transmissão em duas escalas (200 nm superior e 50 nm inferior): a) HT, b) E/Eu (0,25), c) E/Eu (0,50), d) E/Eu (1,0), e) E/Eu (1,5) e f) E/Eu (2,0).

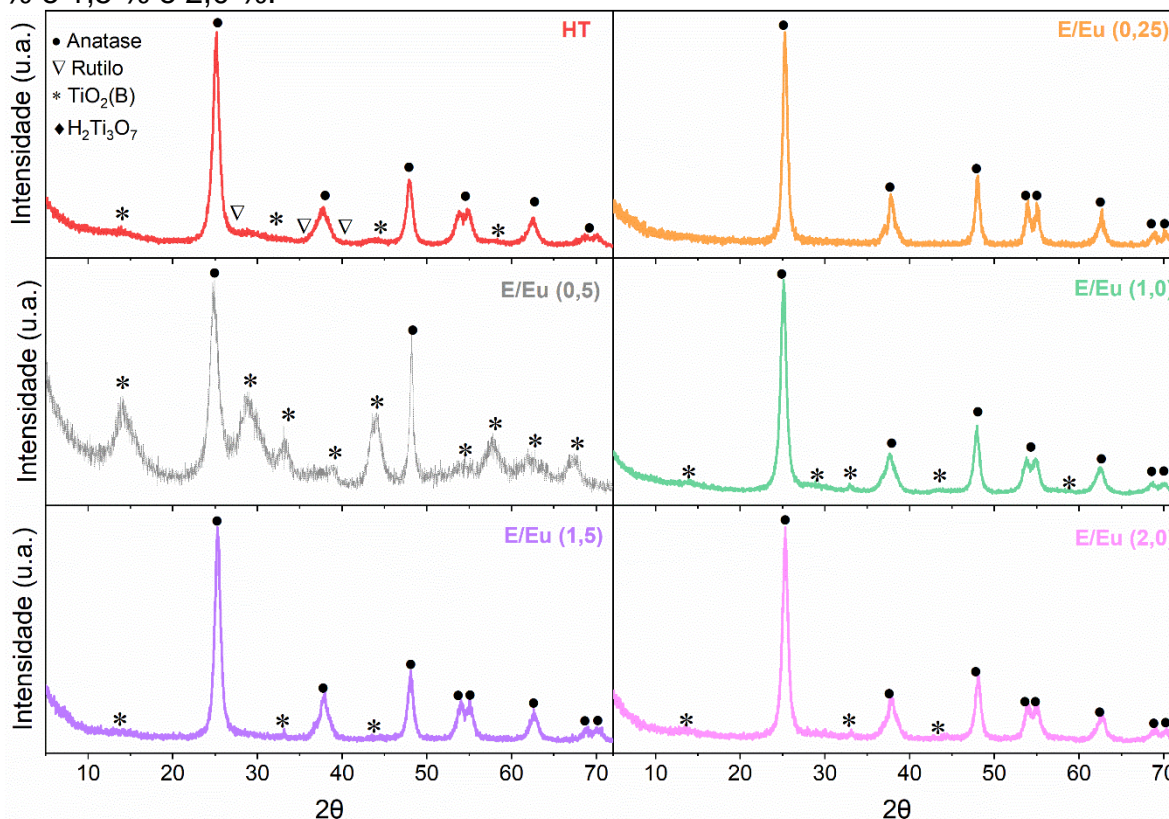


Fonte: Autora, 2024.

Durante a reação hidrotérmica alcalina, o TiO_2 se transforma em nanofolhas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Devido à deficiência de hidrogênio na superfície, essas nanofolhas se enrolam, formando nanotubos ou nanorods. A lavagem ácida promove a troca entre Na^+ e H^+ , resultando na fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Com o subsequente tratamento térmico, ocorre a regeneração do TiO_2 na forma de nanotubos ou *nanorods* (Lyu et al., 2020).

Na Figura 76, são apresentados os difratogramas de raios X dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio. A fase anatase tem reflexões de 2θ e seus respectivos planos em $25,3^\circ$ (101), $36,9^\circ$ (103), $37,9^\circ$ (004), $38,7^\circ$ (112), $48,1^\circ$ (200), $54,0^\circ$ (105), $55,1^\circ$ (211), $62,7^\circ$ (204), $68,8^\circ$ (116) e $70,3^\circ$ (220) (ICSD 9852). A fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ monoclinico apresenta as reflexões de 2θ em $14,2^\circ$ (001), $15,2^\circ$ (200), $24,9^\circ$ (110), $28,6^\circ$ (002), $29,8^\circ$ (401), $33,3^\circ$ (310), $43,4^\circ$ (003), $44,6^\circ$ (211), $48,6^\circ$ (020), $58,4^\circ$ (601), $62,2^\circ$ (421) e $67,5^\circ$ (114) (ICSD 41056). Já a fase rutilo apresenta as reflexões de 2θ em $27,40^\circ$ (110), $36,09^\circ$ (101), $39,20^\circ$ (200), $41,16^\circ$ (111), $54,31^\circ$ (211), $56,65^\circ$ (220), $62,79^\circ$ (002) e $68,98^\circ$ (301) (ICSD 9161). As reflexões dos planos (101), (200), (204) e (116) da fase anatase são sobrepostas às reflexões (110), (020), (421) e (114) da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ (Ran et al., 2023).

Figura 76 – Difratogramas dos fotocatalisadores hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 1,5 % e 2,0 %.



Fonte: Autora, 2024.

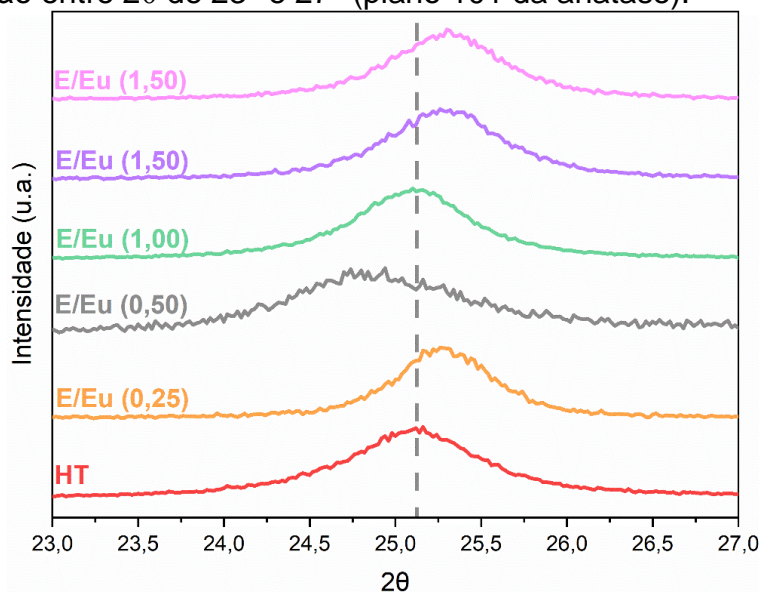
Em todos os fotocatalisadores codopados, foi identificada a fase anatase. Observa-se que, com uma concentração acima de 0,25 % de európio, surge a fase metaestável $\text{TiO}_2(\text{B})$ (ICSD 41056). Não foram identificadas reflexões de fases relacionadas aos elementos dopantes nitrogênio ou európio nos difratogramas. Isso indica que esses elementos estão bem dispersos na matriz de TiO_2 , ou que as quantidades presentes nas amostras estão abaixo do limite de detecção do DRX (Zhang, W. et al., 2023; Zhou et al., 2020).

A fase rutilo não foi encontrada nas amostras codopadas, sugerindo que a codopagem com nitrogênio e európio pode inibir a transição das fases metaestáveis (anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$) para a fase estável (rutilo) (Zhang, W. et al., 2023).

Alterações nos parâmetros de rede devido à dopagem substitucional se refletem em mudanças na posição das reflexões nos difratogramas (Xochihua Juan

et al., 2022). Na Figura 77, são apresentados novamente os difratogramas, com ênfase no plano (101) da fase anatase. Observa-se um deslocamento para valores de 2θ maiores conforme o percentual de európio aumenta, indicando um aumento no volume da célula unitária, o que confirma a codopagem no TiO_2 (Xochihua Juan et al., 2022; Zhang, W. et al., 2023). Esse efeito foi observado em todas as amostras, exceto na condição E/Eu (0,50), que contém a maior quantidade da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$. Comportamento semelhante também foi observado para o fotocatalisador E/Ce (0,25).

Figura 77 – Difratogramas dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: ênfase na região entre 2θ de 23° e 27° (plano 101 da anatase).



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 33, são apresentados o tamanho de cristalito, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária referentes à fase anatase dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio, em variados percentuais. Também é mostrada a quantificação das fases pelo método de Rietveld. Observa-se que, em todas as condições, houve um aumento do tamanho de cristalito e do volume da célula unitária em comparação à condição HT. Embora as terras raras sejam geralmente reconhecidas por reduzir o tamanho de cristalito, o aumento observado com a

dopagem de európio já foi relatado anteriormente (Zhou et al., 2020) e notado para a codopagem com EDA e cério.

Na amostra E/Eu (0,50), observa-se uma leve contração no volume da célula unitária, coincidindo com a maior quantidade da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$. O volume da célula unitária para a fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ é de $241,63 \text{ \AA}^3$ (COD 96-152-8779), significativamente maior que o da fase anatase, com volume de $139,12 \text{ \AA}^3$ (COD 96-900-8217). Essa diferença de volume pode resultar em uma leve contração da célula da anatase. Esse comportamento da anatase, na presença de outros polimorfos, já foi relatado na literatura (Bose, Pradhan e Sen, 2003).

Tabela 33 – Tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume da célula para fase anatase (ICSD 9852) do $\text{TiO}_2\text{-P25}$, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % e 1,5 % e 2,0 %.

Amostra	Tam. cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)				Fases			
		a=b	c	Volume (Å^3)	GOF	Anatase	Rutilo	$\text{TiO}_2(\text{B})$	$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	19,50	3,785	9,506	136,20	1,50	86 %	14 %	-	-
HT	8,25	3,775	9,484	135,16	1,28	46 %	10 %	44 %	-
E/Eu (0,25)	13,47	3,789	9,509	136,50	1,24	100 %	-	-	-
E/Eu (0,5)	10,61	3,776	9,500	135,49	1,21	38 %	-	62 %	-
E/Eu (1,0)	9,63	3,7836	9,506	136,09	1,41	79 %	-	21 %	-
E/Eu (1,5)	10,72	3,7857	9,507	136,25	1,04	82 %	-	18 %	-
E/Eu (2,0)	10,89	3,7870	9,508	136,37	1,08	95 %	-	5 %	-

Fonte: Autora, 2024.

GOF: goodness of fit referente ao refinamento Rietveld.

7.1.2 Caracterização química

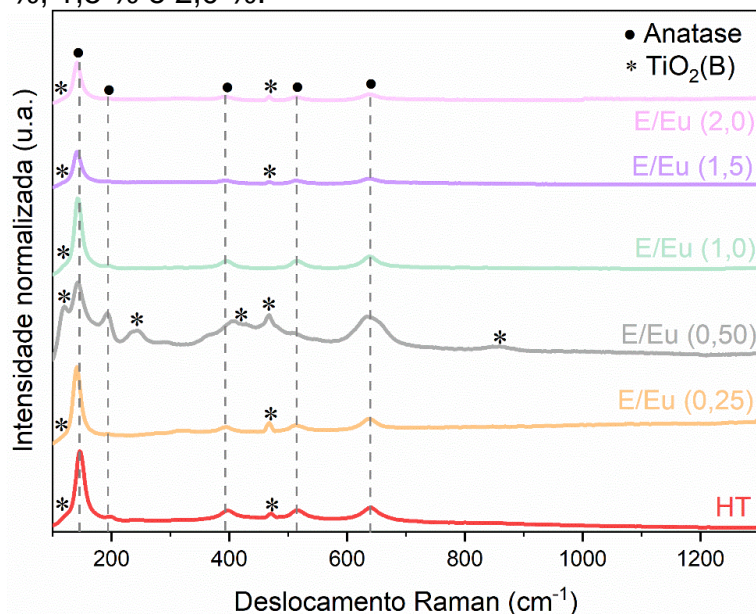
A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva utilizada para investigar ligações vibracionais não polares em estruturas cristalinas de amostras preparadas (Zhang, F. et al., 2023). A fase anatase tetragonal apresenta seis modos ativos principais: $E_{g(1)}$ ($143,8 \text{ cm}^{-1}$), $E_{g(2)}$ (198 cm^{-1}), $B_{1g(1)}$ ($395,7 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g(2)+A_{1g}}$

(sobreposto a $516,8 \text{ cm}^{-1}$) e $E_{g(3)}$ ($639,8 \text{ cm}^{-1}$) (Hamdi et al., 2021; Ie et al., 2022; Manasa, Chandewar e Mahalingam, 2021; Manoj et al., 2022; Meksi et al., 2015). Já a fase rutilo apresenta os modos ativos em 445 e 620 cm^{-1} (Meksi et al., 2015). A fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ apresenta 18 modos ativos, com o modo ativo principal localizado a 123 cm^{-1} atribuído ao modo $A_{g(1)} + B_{g(1)}$ (Ran et al., 2023; Yan et al., 2016). O modo ativo em 470 cm^{-1} é atribuído à presença de $\text{TiO}_2(\text{B})$ (Zhang, F. et al., 2023). A presença do modo ativo $E_{g(2)}$ está associada ao alto grau de cristalinidade dos fotocatalisadores (Venturini et al., 2019).

Na Figura 78, são apresentados os espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio em diferentes percentuais. A análise desses espectros permite verificar a influência da proporção dos dopantes nas propriedades vibracionais e, conseqüentemente, na estrutura cristalina dos materiais.

Pela espectroscopia Raman, foram identificadas as fases anatase e $\text{TiO}_2(\text{B})$ em todas as amostras, incluindo a amostra E/Eu (0,25). Na amostra E/Eu (0,50), que apresentou a maior quantidade da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$, os modos ativos dessa fase tornam-se evidentes, conforme observado anteriormente (Ran et al., 2023).

Figura 78 – Espectros Raman dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: 0,25 %, 0,50 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %.

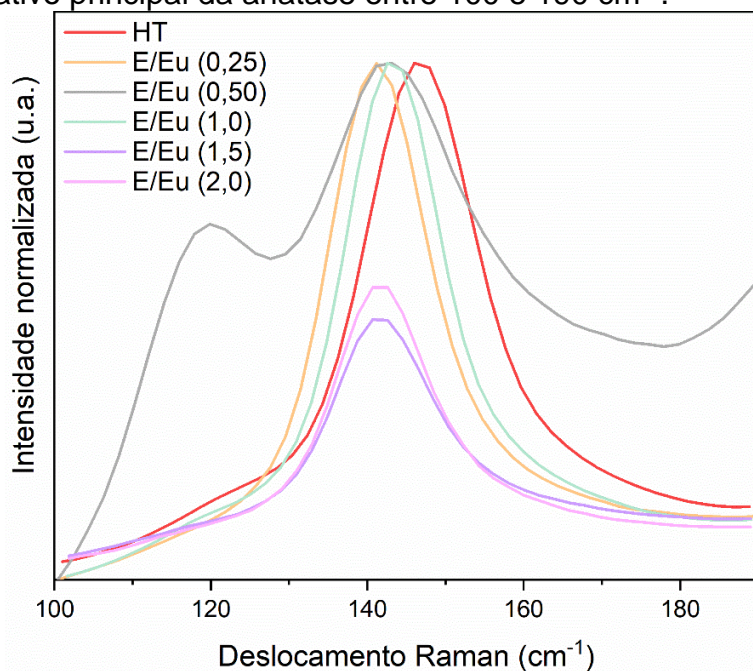


Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 79, é apresentado o modo ativo principal da anatase nos fotocatalisadores codopados. Observa-se, um deslocamento para número de ondas menores (*redshift*). Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento do tamanho dos cristalitos nos fotocatalisadores, gerando uma tensão compressiva na estrutura, que atenua o confinamento de fônons (Eglitis et al., 2023; Lopes et al., 2021).

As amostras E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0) apresentam uma diminuição na intensidade do modo ativo principal da anatase, um fenômeno não observado em outros fotocatalisadores produzidos neste trabalho. A redução da intensidade do modo ativo principal para percentuais acima de 1,0 % indica dopagem substitucional, apesar da diferença de raio iônico entre Ti^{4+} e Eu^{3+} . Esse comportamento já foi relatado na literatura para a dopagem de TiO_2 com Ni^{2+} e Cr^{3+} (Ruzimuradov et al., 2023).

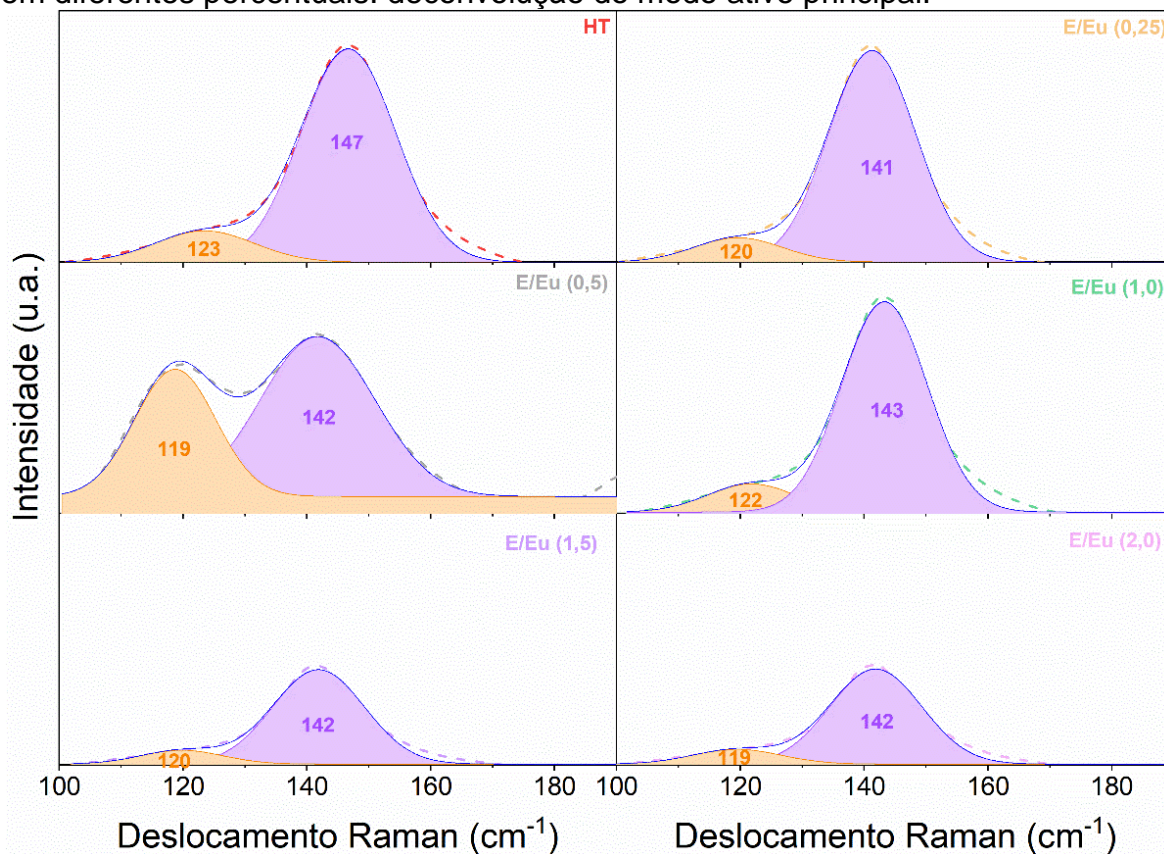
Figura 79 – Espectros Raman dos fotocatalisadores TiO_2 -P25, hidrotermal sem dopantes (HT), com etilenodiamina e európio (E/Eu) em diferentes percentuais: ênfase no modo ativo principal da anatase entre 100 e 190 cm^{-1} .



Fonte: Autora, 2024.

Os modos ativos mais intensos para a fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ estão localizados em 123 cm^{-1} (Ran et al., 2023), enquanto para a fase anatase, encontram-se em 143,8 cm^{-1} (Manoj et al., 2022). Para distinguir esses modos ativos específicos de cada fase, realizou-se a deconvolução do modo ativo principal, conforme ilustrado na Figura 80. Utilizou-se linha base *Tougaard* e ajuste Gaussiano. A análise de deconvolução confirmou a presença do modo ativo principal da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ em todos os fotocatalisadores codopados, evidenciando a influência da codopagem na estrutura cristalina desses materiais.

Figura 80 – Espectros Raman dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio em diferentes percentuais: deconvolução do modo ativo principal.



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 34, são apresentados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos fotocatalisadores TiO₂-P25, E/Eu (1,0) e E/Eu (2,0), realizada em conjunto com a análise de MET. Essa técnica permite identificar a presença de európio tanto na superfície quanto em camadas subjacentes do material, uma vez que o feixe de elétrons no MET atravessa a amostra ultrafina, proporcionando uma análise elemental mais profunda. A presença de nitrogênio não foi avaliada, pois esse elemento não foi identificado por essa técnica.

Tabela 34 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) pontual dos fotocatalisadores TiO₂-P25, E/Eu (0,5), E/Eu (1,0), E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0).

Elemento (% mássico)	TiO ₂ -P25	E/Eu (0,5)	E/Eu (1,0)	E/Eu (1,5)	E/Eu (2,0)
Ti	63,5	66,9	66,1	66,7	62,0
O	36,5	33,0	33,8	32,4	37,1
Eu	-	0,1	0,1	0,9	0,9

Fonte: Autora, 2024.

De acordo com a análise de EDS, o európio foi detectado em quantidades significativamente inferiores às inicialmente adicionadas. Ao adicionar até 1,0 %, apenas 0,1 % foram detectados por EDS. Com o aumento da adição para 2,0 %, a quantidade detectada no fotocatalisador aumentou para 0,9 %.

A análise por ICP-MS da água de lavagem do processo de reação hidrotérmica, na condição E/Eu (1,0), revelou a presença de apenas 0,02 % do európio inicialmente adicionado. Embora a quantidade identificada não seja a esperada, os resultados confirmam que parte do elemento foi removida durante a lavagem ácida. Destaca-se que a análise por ICP-MS não foi realizada na mesma amostra utilizada na caracterização por EDS.

A redução acentuada do európio pode ser atribuída à lavagem ácida e à baixa afinidade do Eu³⁺ pela superfície do TiO₂, especialmente quando comparado a outros elementos de TRs. A diferença no estado de oxidação entre Eu³⁺ e Ce⁴⁺, por exemplo, pode influenciar a interação com a superfície do TiO₂, particularmente em meio básico, como já reportado na literatura (Mikolajczyk et al., 2024).

A retenção diferenciada de cério e európio na superfície do material pode ser explicada por fatores como o tamanho iônico, a afinidade química e as interações de superfície durante a reação hidrotérmica. O íon Ce³⁺, que possui um raio iônico maior que o de Eu³⁺, pode apresentar maior facilidade de adsorção ou incorporação na superfície do TiO₂. Isso é favorecido pelo seu estado de oxidação mais estável (Ce⁴⁺), que intensifica a interação com o TiO₂ e os sítios reativos gerados após a lavagem com HCl. Assim, o cério tende a formar complexos mais estáveis com o TiO₂, especialmente em condições básicas, como a solução de NaOH utilizada na

síntese. Em contraste, o európio, que se encontra predominantemente na forma Eu^{3+} , forma ligações mais fracas, resultando em menor retenção durante as etapas de lavagem e secagem.

7.1.3 Caracterização física

Na Tabela 35, encontram-se informações sobre a área superficial, o tamanho e o volume de poros dos fotocatalisadores dopados com EDA e európio. Devido ao maior tamanho de cristalito, é esperada uma redução da área específica do material (Zhang, W. et al., 2023; Zhou et al., 2020).

Tabela 35 – Área superficial específica por BET, tamanho de poro e volume de poro específico por BJH dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio.

Amostra	Área superf. (m^2g^{-1})	Tam. do poro (nm)	Vol. do poro (cm^3g^{-1})
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	65,5	4,3	0,22
HT	170,0	10,7	0,96
E/Eu (0,25)	95,6	13,6	0,68
E/Eu (0,5)	42,6	3,3	0,15
E/Eu (1,0)	150,5	10,8	0,90
E/Eu (1,5)	142,5	13,4	0,75
E/Eu (2,0)	132,0	13,5	0,81

Fonte: Autora, 2024.

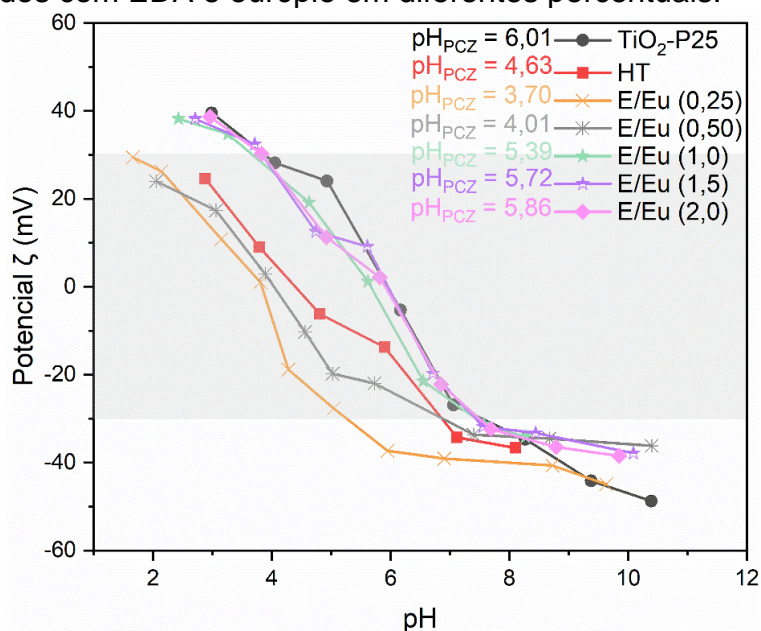
A redução da área superficial e do volume do poro, juntamente com o aumento do tamanho do poro, já foi observada na dopagem com európio (Xochihua Juan et al., 2022). A redução da área superficial e o aumento do tamanho do poro podem ser explicados pela sinterização intracristalina, fenômeno em que ocorre a coalescência de poros pequenos, formando poros de maior tamanho. Por outro lado, a redução do volume do poro pode ser atribuída à deposição de parte do elemento dopante nos poros, causando obstrução, ou ao colapso de alguns poros durante o tratamento térmico posterior (Xochihua Juan et al., 2022).

De acordo com a termodinâmica, a segregação nos limites de grãos diminui a energia interfacial, estabilizando esses limites e reduzindo a porosidade. A diferença de potencial químico entre a superfície e o limite do grão impulsiona a formação dos limites de grãos e a eliminação de poros. Quando o equilíbrio é alcançado, essa força é reduzida, e um novo potencial termodinâmico surge, diminuindo a energia do sistema com o crescimento dos grãos, reativando a sinterização e favorecendo a formação de novos limites de grãos (Gouvêa, 2024).

A amostra E/Eu (0,5) apresentou a menor área superficial e tamanho de poro, possivelmente devido à presença da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ (60 %). O polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$ é caracterizado por sua estrutura com canais abertos, que favorecem a difusão e o transporte, uma propriedade útil para o armazenamento pseudocapacitivo em baterias de lítio (Sui et al., 2022; Ye et al., 2021). Esses canais abertos resultam em uma área superficial menor, justificando a menor área observada no fotocatalisador com maior quantidade de fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ (E/Eu (0,5)), como também foi observado no fotocatalisador E/Ce (0,25).

O potencial zeta é uma medida importante que indica a carga efetiva na superfície dos fotocatalisadores, sendo utilizado para determinar o ponto de carga zero (PCZ) de cada amostra. O PCZ corresponde ao pH no qual o potencial zeta é zero. Em condições em que o pH é superior ao PCZ, a superfície dos fotocatalisadores adquire carga negativa; quando o pH é inferior ao PCZ, a superfície torna-se positiva (Biswas e C, 2020). A Figura 81 ilustra o comportamento do potencial zeta em diferentes pH para os fotocatalisadores codopados com EDA e európio.

Figura 81 – Potencial zeta em função do pH para os fotocatalisadores sem dopante (HT) e codopados com EDA e európio em diferentes percentuais.



Fonte: Autora, 2024.

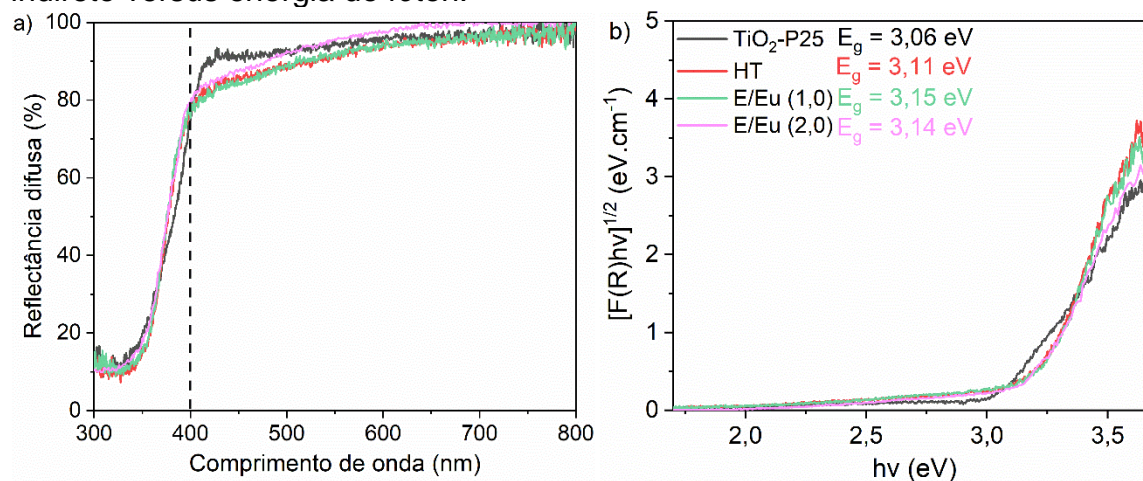
Observa-se que, em baixas concentrações de európio (0,25 % e 0,50 %), o PCZ é menor que a condição HT. Acima de 1,0 %, o PCZ aumenta para valores próximos ao TiO₂-P25. A dopagem com nitrogênio e/ou terras raras, conforme a literatura, aumenta o valor do PCZ (Bakar e Ribeiro, 2016; Borlaf et al., 2014; El-Kholy et al., 2023). Nos fotocatalisadores E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0), observou-se um aumento da presença de európio conforme indicado pela análise de EDS, o que corrobora com o aumento do PCZ.

Entretanto, essa tendência não foi observada para as amostras E/Eu (0,25) e E/Eu (0,5). A alta incidência da fase TiO₂(B) no fotocatalisador E/Eu (0,5) pode ter influenciado o resultado do PCZ, de maneira semelhante ao observado na amostra E/Ce (0,25). Não foram encontrados, na literatura científica, dados sobre o comportamento da fase TiO₂(B) em relação ao potencial zeta.

7.1.4 Caracterização óptica

Na Figura 82 são apresentados os espectros de refletância difusa no UV/VIS dos fotocatalisadores. Esses espectros ajudam a determinar as regiões do espectro eletromagnético onde os materiais absorvem luz, permitindo analisar o *band gap* óptico dos fotocatalisadores e avaliar sua eficiência em diferentes condições de iluminação.

Figura 82 – Espectros de refletância difusa no UV/VIS dos TiO₂-P25, HT, E/Eu (1,0) e E/Eu (2,0): a) refletância difusa; b) Função de Kubelka-Munk para *band gap* indireto versus energia do fóton.



Fonte: Autora, 2024.

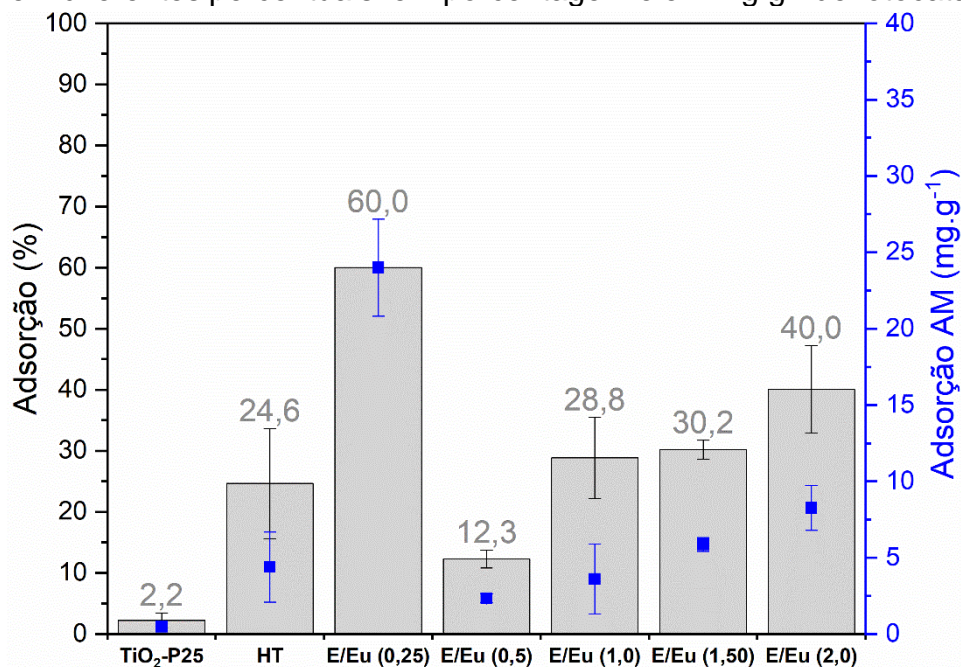
A codopagem com EDA e európio não resultou em alteração significativa do *band gap*. Apesar disso, todos os fotocatalisadores apresentaram uma resposta ao visível na região entre 400-450 nm, distinta do observado no TiO₂-P25. Não foi constatada alteração de cor nesses fotocatalisadores.

7.1.5 Desempenho dos fotocatalisadores

Na Figura 83, é apresentada a capacidade de adsorção do corante azul de metileno dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio, expressa em mg.g^{-1} e em percentual.

Não houve mudança significativa na capacidade de adsorção entre as amostras com 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % de európio. Apesar da ligeira redução na área superficial e do aumento do PCZ, o maior teor de európio detectado por EDS parece equilibrar esses fatores, mantendo a capacidade de adsorção similar entre as amostras. A amostra E/Eu (0,50) apresentou menor área superficial e, conseqüentemente, menor capacidade de adsorção. Por outro lado, a amostra E/Eu (0,25) exibiu a maior capacidade de adsorção entre esses fotocatalisadores. Apesar de apresentar predominantemente a fase anatase, o PCZ desse fotocatalisador foi o menor observado na codopagem com EDA e európio. Esse menor valor de PCZ justifica a maior capacidade de adsorção.

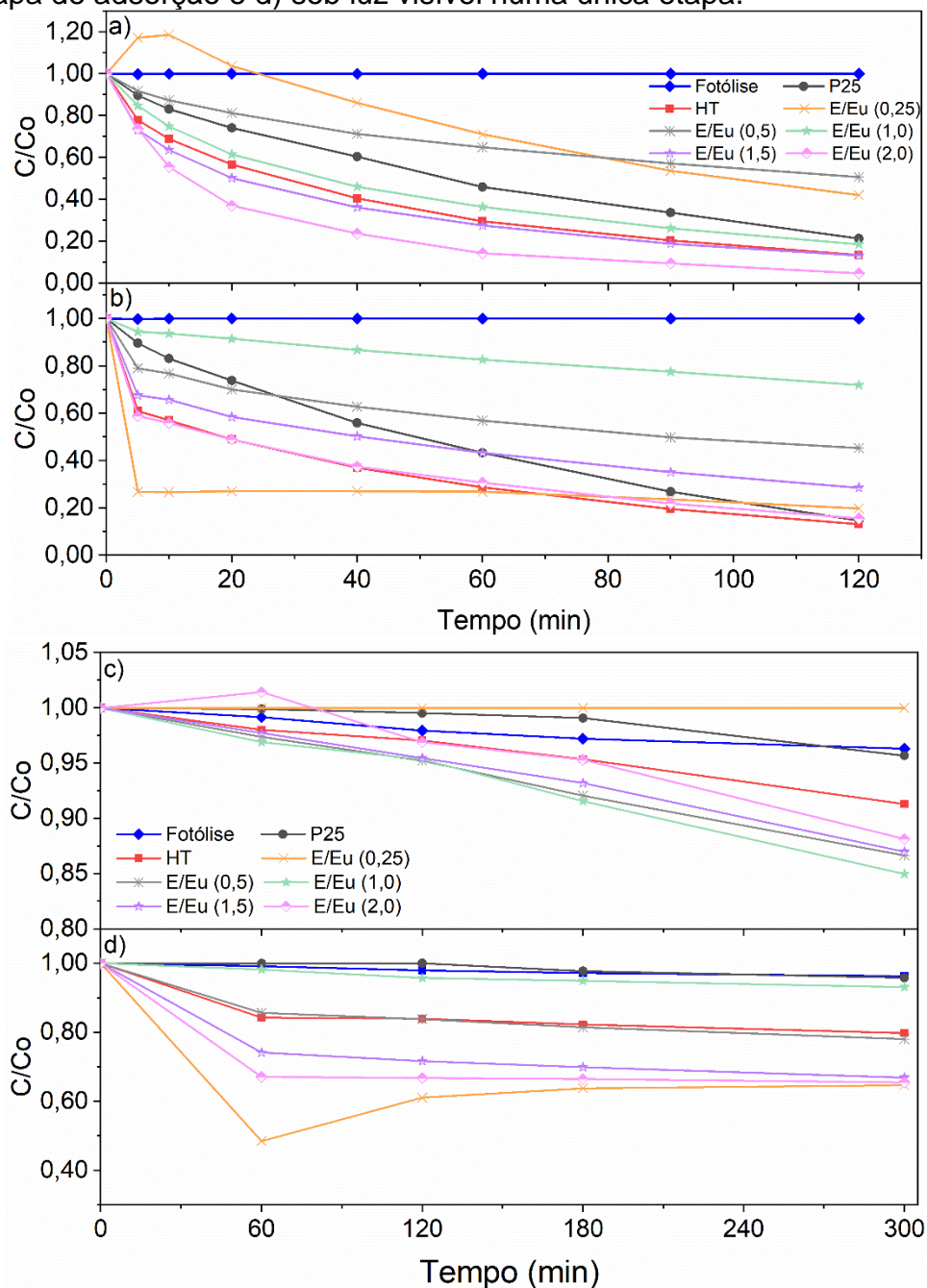
Figura 83 – Capacidade de adsorção dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio em diferentes percentuais: em porcentagem e em mg.g^{-1} de fotocatalisador.



Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 84, são apresentadas as cinéticas de descoloração do AM sob luz UV e VIS. Os dados incluem resultados tanto para processos com adsorção prévia do corante quanto para processos realizados em uma única etapa. A análise evidencia a eficácia dos fotocatalisadores codopados com EDA e európio em diferentes condições de iluminação, demonstrando como as estratégias de aplicação influenciam a performance fotocatalítica.

Figura 84 – Cinética de descoloração do AM dos fotocatalisadores produzidos por reação hidrotérmica sem e com EDA e európio em diferentes percentuais: a) sob luz UVA com etapa de adsorção, b) sob luz UVA numa única etapa, c) sob luz visível com etapa de adsorção e d) sob luz visível numa única etapa.



Fonte: Autora, 2024.

Para a fotocatalise com adsorção prévia, os maiores valores de descoloração de AM foram observados nos fotocatalisadores E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0) sob luz UV. O aprimoramento observado no UV, em relação ao TiO_2 -P25, pode ser associado

aos seguintes fatores: (i) aumento da área superficial, tamanho e volume do poro devido a alterações na morfologia; (ii) substituição da fase rutilo pela fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ formando uma heterojunção com a anatase; e (iii) presença do európio.

Os fotocatalisadores E/Eu (1,0) e E/Eu (0,50) demonstraram aprimoramento da atividade fotocatalítica sob luz visível com adsorção prévia em comparação à condição HT, mesmo sem alteração do *band gap*. Geralmente, a dopagem com európio reduz o *band gap* e confere atividade sob luz visível (HUANG et al., 2018; XOCHIHUA JUAN et al., 2022; ZHANG et al., 2023b; ZHOU et al., 2019, 2020). No entanto, foi identificado apenas um estudo que reporta atividade sob luz visível sem alteração do *band gap* (Diamandescu et al., 2008). Este estudo utilizou uma rota hidrotérmica, empregando tetracloreto de titânio (IV) como precursor de Ti.

O fotocatalisador HT apresentou resposta na luz visível como observado em outras pesquisas com degradação de poluentes (Vieira et al., 2018, 2021; Wang et al., 2019). Esse resultado pode ser correlacionado com a alta área superficial e a morfologia alongada (nanofios ou *nanorods*), que são consequências da utilização do método hidrotérmico. Essas características podem aumentar a transferência de elétrons e inibir a recombinação do par e^-/h^+ fotogerado na luz visível (Vieira et al., 2018).

O fotocatalisador E/Eu (0,50), apesar de apresentar a menor área superficial e capacidade de adsorção, demonstrou um desempenho superior sob luz visível, provavelmente devido à presença aumentada da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$.

No caso do fotocatalisador E/Eu (1,0), foi observado um aumento na área superficial, no tamanho e no volume dos poros devido a mudanças na morfologia e à substituição da fase rutilo pela fase $\text{TiO}_2(\text{B})$, além da incorporação de európio, o que pode ter aprimorado ainda mais a separação das cargas fotogeradas com a inserção dos subníveis 4f como já reportado (Diamandescu et al., 2008). Assim, para a atividade fotocatalítica sob luz visível, um fotocatalisador que combina a fase anatase e é enriquecido com európio, contendo cerca de 20 % da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$, se mostra mais vantajoso.

Na fotocatalise em única etapa, os maiores valores de descoloração de AM foram observados nos fotocatalisadores HT e E/Eu (2,0) sob luz UV. Em

contrapartida, os fotocatalisadores E/Eu (0,25) e E/Eu (2,0) demonstraram maior atividade fotocatalítica sob luz visível, influenciados por fatores como área superficial, volume do poro e capacidade de adsorção. E/Eu (0,25) e E/Eu (2,0) apresentaram maior capacidade de adsorção, resultando em melhor desempenho sob luz visível. No entanto, E/Eu (0,25) mostrou desempenho inferior sob luz UV quando a fotocatalise e a adsorção ocorreram simultaneamente.

O comportamento do fotocatalisador E/Eu (0,25) sob ambas as irradiações é dominado pela adsorção, sem variações significativas na concentração de AM após os instantes iniciais. Sob luz visível, ocorre até dessorção de AM após 60 minutos. Observa-se que uma capacidade de adsorção superior a 10 mg.g^{-1} apresenta efeito deletério quando a adsorção e a fotocatalise ocorrem simultaneamente.

Nas Tabelas 36 e 37, encontram-se as constantes cinéticas da descoloração de AM, realizadas com adsorção prévia e fotocatalise/adsorção em uma única etapa. De forma geral, as taxas são maiores nos instantes iniciais devido à maior disponibilidade de sítios ativos. Para a adsorção no escuro e sob luz UV, as maiores taxas, conforme relatado anteriormente, foram observadas nos fotocatalisadores E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0), com o fotocatalisador E/Eu (2,0) apresentando taxas duas vezes superiores à condição HT. Sob luz visível, as maiores taxas foram observadas para o fotocatalisador E/Eu (1,0). Com base nos resultados, seria interessante uma proporção de 20 % de $\text{TiO}_2(\text{B})$ formando uma heterojunção com anatase para o aprimoramento da atividade sob luz visível.

Tabela 36 – Constantes de velocidade (k) com adsorção no escuro para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e európio.

Amostra	Constante Cinética $k \times 10^{-3}$ (min^{-1})			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	13,42 ± 1,27	12,47 ± 0,44	0,16 ± 0,08	0,16 ± 0,01
HT	20,92 ± 0,05	14,84 ± 0,33	0,33 ± 0,14	0,27 ± 0,06
E/Eu (0,25)	9,50 ± 0,81	9,22 ± 0,04	-0,40 ± 0,27	-0,01 ± 0,10
E/Eu (0,5)	8,15 ± 0,23	4,95 ± 0,22	0,49 ± 0,03	0,39 ± 0,01
E/Eu (1,0)	18,22 ± 3,24	10,31 ± 2,98	0,58 ± 0,15	0,50 ± 0,06
E/Eu (1,5)	21,18 ± 5,19	14,02 ± 1,92	0,40 ± 0,00	0,39 ± 0,00
E/Eu (2,0)	41,17 ± 5,82	23,73 ± 1,36	0,43 ± 0,14	0,42 ± 0,09

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 37 – Constantes de velocidade (k) em única etapa para UV e VIS para fotocatalisadores codopados com EDA e európio.

Fotocatalisador	Constante cinéticas $k \times 10^{-3}$ (min^{-1})			
	Luz UV (20 min)	Luz UV (120 min)	Luz VIS (180 min)	Luz VIS (360 min)
TiO ₂ -P25	11,70 ± 1,45	13,43 ± 2,64	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,01
HT	13,10 ± 2,20	13,05 ± 3,38	0,23 ± 0,04	0,22 ± 0,04
E/Eu (0,25)	-2,06 ± 6,31	1,89 ± 0,72	-2,58 ± 0,43	-0,83 ± 0,12
E/Eu (0,5)	7,84 ± 0,60	4,88 ± 0,00	0,32 ± 0,14	0,27 ± 0,05
E/Eu (1,0)	2,67 ± 1,89	2,66 ± 1,23	0,26 ± 0,03	0,14 ± 0,03
E/Eu (1,5)	8,41 ± 2,39	6,48 ± 1,47	0,40 ± 0,09	0,27 ± 0,05
E/Eu (2,0)	10,98 ± 2,89	10,03 ± 2,98	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,08

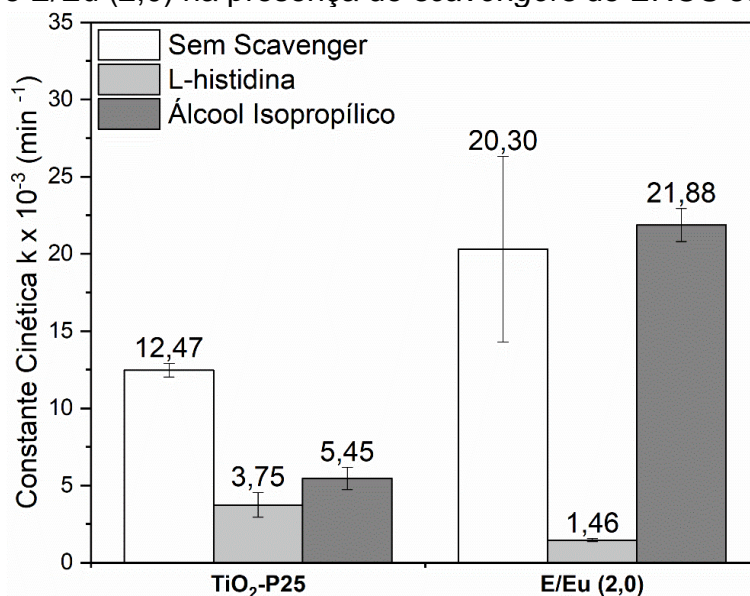
Fonte: Autora, 2024.

A avaliação de reuso do fotocatalisador e seu desempenho na presença de *scavengers* de EROS foi conduzida sob radiação UV e VIS, utilizando os fotocatalisadores E/Eu (2,0) para UV e E/Eu (1,0) para VIS. Esses dois fotocatalisadores apresentaram as maiores constantes cinéticas de atividade fotocatalítica entre os fotocatalisadores avaliados.

A Figura 85 apresenta as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem da degradação de AM sob luz UV para os fotocatalisadores TiO₂-P25 e E/Eu (2,0) na presença de *scavengers*. Observou-se uma diferença significativa na produção de

EROs entre os fotocatalisadores. Para o $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ambos os *scavengers* reduziram o desempenho fotocatalítico de forma similar. Contudo, no caso do fotocatalisador E/Eu (2,0), enquanto o *scavenger* de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), não alterou a constante cinética, o *scavenger* de radical hidroxila (OH^\cdot), reduziu significativamente a atividade fotocatalítica. Este resultado indica que a fotocatalise promovida pelo E/Eu (2,0) ocorre pela formação de OH^\cdot . Esse comportamento é similar ao observado no fotocatalisador Eu (1,0).

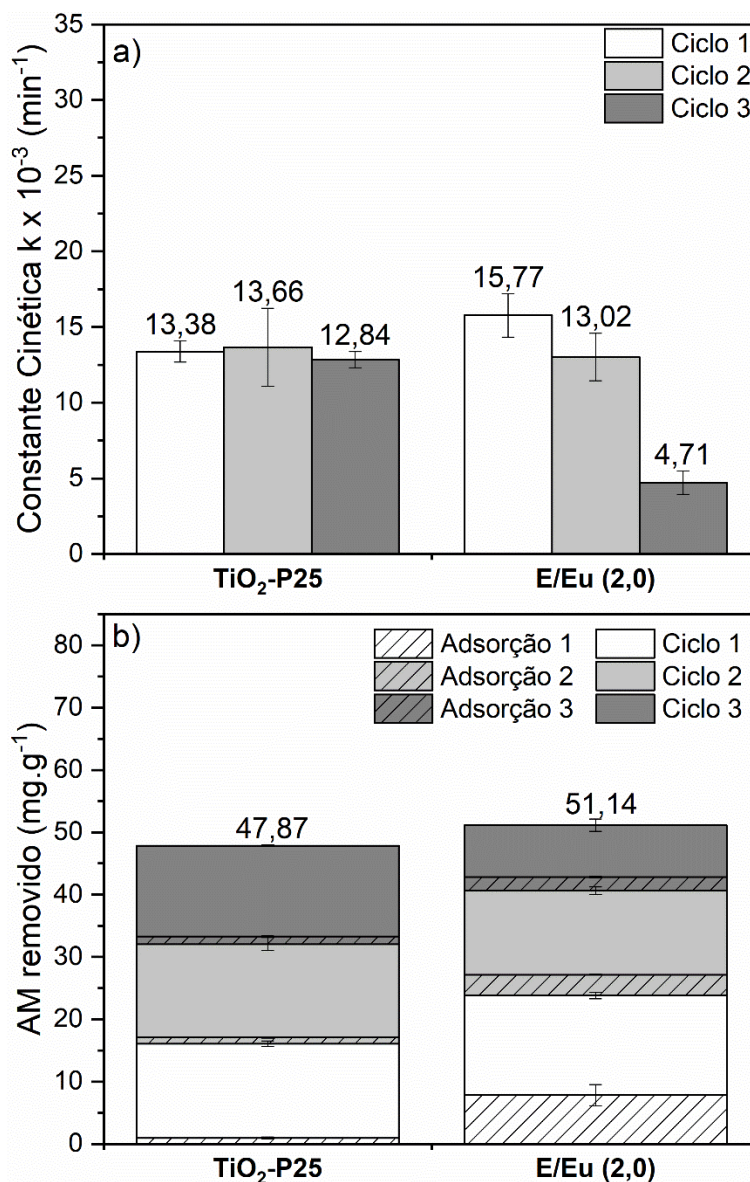
Figura 85 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Eu (2,0) na presença de *scavengers* de EROS sob luz UV.



Fonte: Autora, 2024.

A Figura 86 apresenta a análise de reutilização dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Eu (2,0), incluindo a constante cinética e a quantidade de AM removido do meio líquido, seja por adsorção ou fotocatalise.

Figura 86 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Eu (2,0) na degradação do AM sob luz UV com adsorção prévia: a) constante cinética de pseudo-primeira ordem e b) AM consumido por adsorção e fotocatalise em cada ciclo.



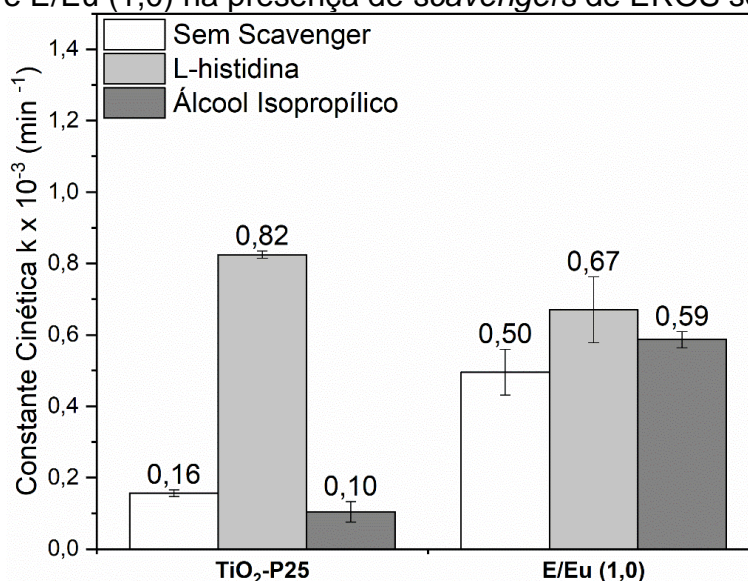
Fonte: Autora, 2024.

Para o $\text{TiO}_2\text{-P25}$, a capacidade de degradação se manteve constante com o reuso. No entanto, o fotocatalisador E/Eu (2,0) mostrou uma redução gradual das constantes cinéticas ao longo dos reusos. A análise da remoção de AM do meio líquido mostra que o E/Eu (2,0) removeu uma maior quantidade total de AM inicialmente, mas houve uma diminuição na eficiência de remoção por adsorção e

fotocatálise ao longo dos ciclos. Sugere-se que, com mais reusos, o desempenho do fotocatalisador E/Eu (2,0) poderia se equiparar ao do TiO₂-P25.

Na Figura 87 são apresentadas as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem da degradação de AM sob luz VIS para os fotocatalisadores TiO₂-P25 e E/Eu (1,0) na presença de *scavengers*.

Figura 87 – Constante cinética de pseudo-primeira ordem da degradação de AM pelo TiO₂-P25 e E/Eu (1,0) na presença de *scavengers* de EROS sob luz VIS.



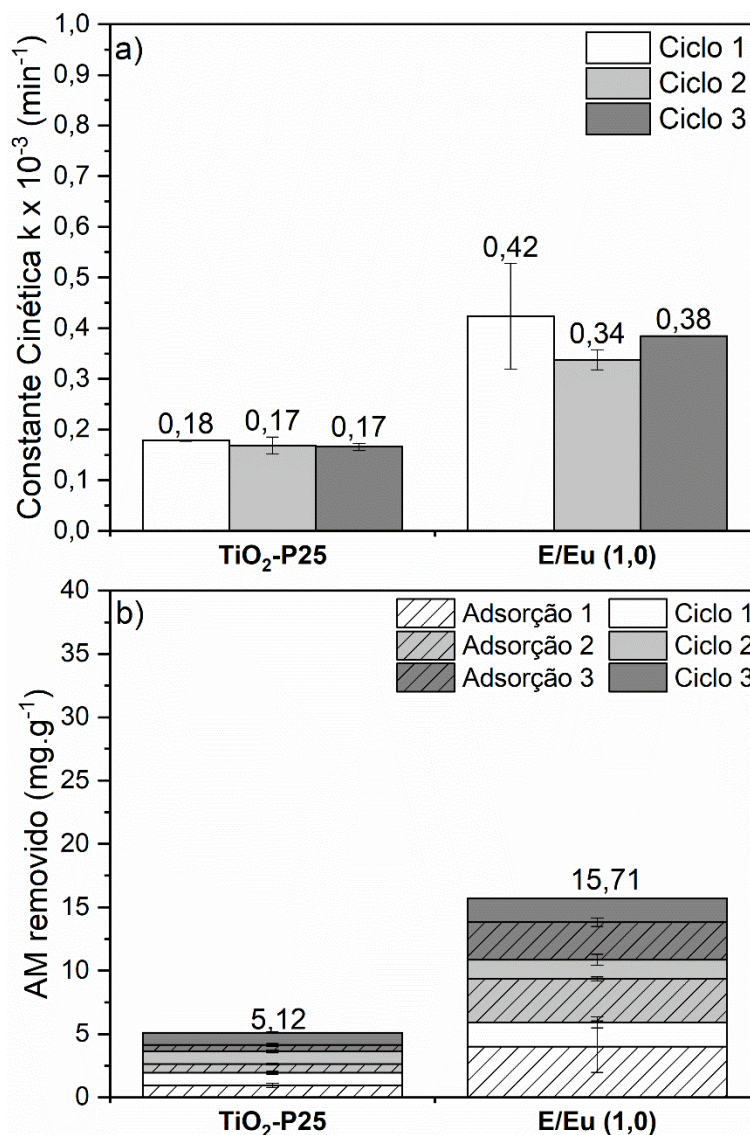
Fonte: Autora, 2024.

Sob luz visível, o comportamento do TiO₂-P25 na presença de *scavengers* difere em comparação à luz UV. O aumento da constante cinética com o uso do scavenger de ¹O₂ sugere que esta ERO não é a principal envolvida na degradação do AM sob luz visível. Em contrapartida, a redução da constante cinética com o uso do scavenger de OH• indica um papel significativo desta ERO na degradação do AM. Usualmente, *scavengers* reduzem o desempenho fotocatalítico; no entanto, alguns estudos relatam o aumento da atividade fotocatalítica quando o *scavenger* utilizado não atua sobre a ERO principal na degradação do poluente avaliado (Le et al., 2021; Ma et al., 2021; Piątkowska, Szymański e Mozia, 2023).

Para o fotocatalisador E/Eu (1,0) sob luz visível, o aumento da constante cinética com ambos os *scavengers* sugere que o mecanismo de ação não depende

de $^1\text{O}_2$ ou $\text{OH}\cdot$, indicando uma via alternativa de ativação fotocatalítica que pode envolver outros processos ou EROs. A Figura 88 apresenta os resultados da avaliação de reuso dos fotocatalisadores após 3 ciclos sob luz VIS.

Figura 88 – Avaliação da reutilização dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Eu (1,0) na degradação do AM sob luz VIS com adsorção prévia: a) constante cinética de pseudo-primeira ordem e b) AM consumido por adsorção e fotocatalise em cada ciclo.



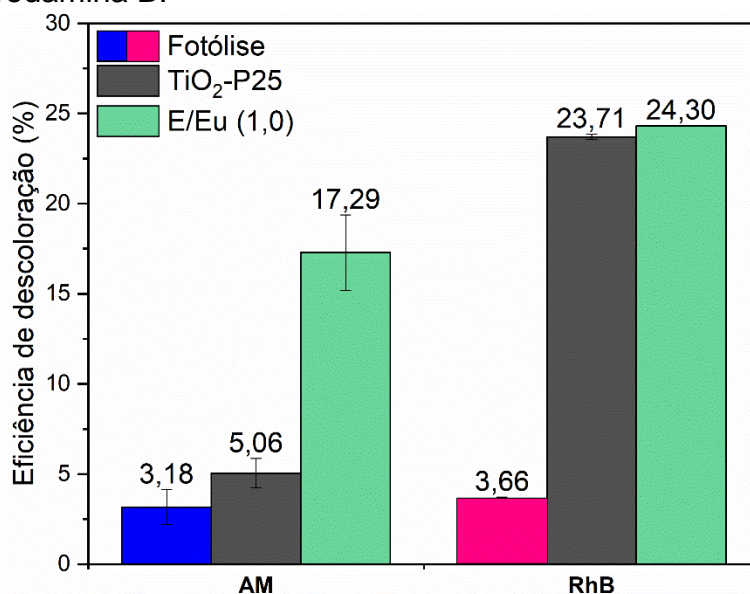
Fonte: Autora, 2024.

Para ambos os fotocatalisadores, não houve redução das constantes cinéticas, mantendo o desempenho ao longo dos ciclos de utilização. Ao analisar a

quantidade de AM removido do meio, observa-se uma constância na quantidade removida por adsorção e por fotocatalise em cada ciclo. Assim, após três ciclos de reuso, o fotocatalisador E/Eu (1,0) conseguiu remover do meio líquido três vezes mais AM sob luz VIS, mantendo seu desempenho.

A Figura 89 apresenta a comparação do desempenho de degradação dos fotocatalisadores TiO₂-P25 e E/Eu (1,0) em diferentes corantes catiônicos (AM e RhB) sob luz visível.

Figura 89 – Comparação do desempenho dos fotocatalisadores TiO₂-P25 e E/Eu (1,0) na degradação de diferentes corantes sob luz VIS com adsorção prévia: azul de metileno e rodamina B.



Fonte: Autora, 2024.

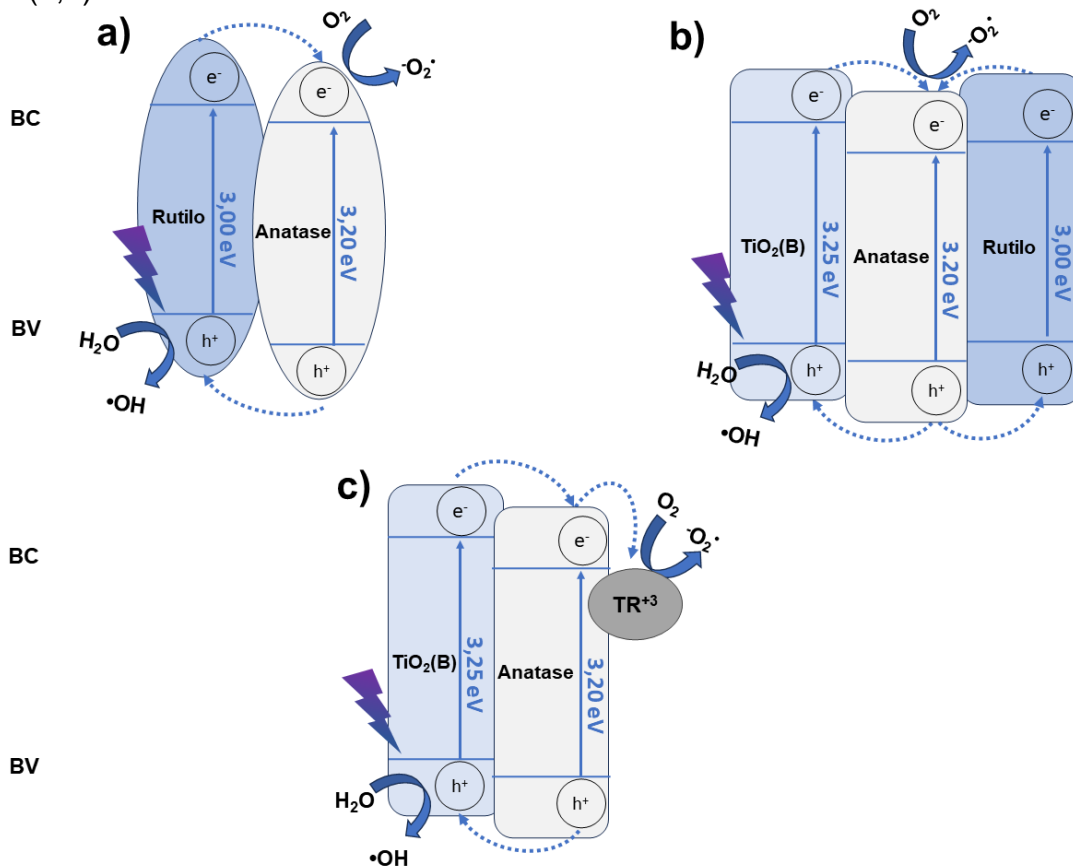
Observa-se um comportamento distinto para cada corante analisado. No caso do AM, o fotocatalisador E/Eu (1,0) apresenta uma eficiência de descoloração significativamente maior. Já para a RhB, embora o E/Eu (1,0) continue mostrando desempenho superior, o TiO₂-P25 se aproxima em termos de eficiência. Uma possível explicação para essa diferença está no pH da solução e no potencial zeta dos fotocatalisadores. O PCZ do TiO₂-P25 é 6,01 e o do E/Eu (1,0) é 5,39, e como a solução de AM tem pH em torno de 5,5, ambos os fotocatalisadores estariam em condições favoráveis para aglomeração. No entanto, para a RhB, cujo pH é 4,5, o

E/Eu (1,0) estaria em uma condição menos favorável à dispersão, o que favorece o desempenho do TiO₂-P25.

Alguns estudos relatam que fotocatalisadores à base de TiO₂ podem apresentar maior atividade fotocatalítica na luz visível na degradação de RhB em comparação ao AM (Gallegos-Cerda et al., 2024; Gonçalves et al., 2024), o que pode corroborar esses resultados.

De acordo com os resultados obtidos pelas análises de MET, DRX, EDS e Raman, a maioria dos fotocatalisadores formou uma heterojunção do tipo II entre as fases anatase e TiO₂(B). A Figura 90 mostra uma representação esquemática do mecanismo de movimentação das cargas foto geradas.

Figura 90 – Representação esquemática do mecanismo do fotocatalisador proposto: a) TiO₂-P25, b) HT, c) E/Eu (0,25), E/Eu (0,5), E/Eu (1,0), E/Eu (1,5) e E/Eu (2,0).



Fonte: Autora, 2024.

Quando a luz incide sobre o fotocatalisador com uma energia igual ou superior à energia do *band gap*, ocorre a excitação dos elétrons da BV para a BC, resultando na formação de lacunas (h^+) na BV (Ambigadevi et al., 2021; Hanafi e Sapawe, 2020; Jiménez-Calvo, Caps e Keller, 2021; Solís et al., 2021). A diferença na posição das BC e da BV entre as fases do fotocatalisador facilita a transferência das cargas fotogeradas pela interface das fases (Zhu et al., 2020).

No TiO_2 -P25, ocorre um desalinhamento entre a BC e a BV devido à formação de heterojunção entre as fases anatase e rutilo. Isso facilita a transferência de elétrons da BC do rutilo para a BC da anatase. Simultaneamente, as lacunas geradas na BV da anatase são transferidas para a BV do rutilo, otimizando a separação de cargas e melhorando a eficiência fotocatalítica (Collado et al., 2023; Scanlon et al., 2013; Xiao et al., 2023).

No fotocatalisador HT, há a presença das fases anatase, $TiO_2(B)$ e rutilo. Observa-se um desalinhamento entre as bandas, onde a BC e a BV da anatase são inferiores às do $TiO_2(B)$ e do rutilo (Kuang et al., 2020; Luo et al., 2021). Isso permite que os elétrons fotogerados se movam na BC na direção do rutilo e do $TiO_2(B)$ para a anatase. Simultaneamente, as lacunas fotogeradas na BV migram da anatase para o $TiO_2(B)$ e rutilo, facilitando uma eficiente separação de cargas que potencializa a atividade fotocatalítica (Ribeiro et al., 2024).

A fonte de nitrogênio EDA influencia a alteração da morfologia e promove maior contato entre o európio e o TiO_2 durante o processo hidrotérmico. O raio iônico do Eu^{3+} (0,095 nm), maior que o do Ti^{4+} (0,068 nm), não permite uma substituição completa na estrutura. Durante o tratamento térmico subsequente, parte dos íons Eu^{3+} é depositada na superfície do TiO_2 (Zhang, W. et al., 2023) ou ficam segregados no contorno de grão. No processo fotocatalítico, as espécies de Eu^{3+} atuam como centros de separação das cargas fotogeradas, permitindo que alguns dos elétrons fotogerados sejam transferidos da BC do TiO_2 para as espécies de Eu^{3+} , reduzindo assim a recombinação dos pares e^-/h^+ (Zhang, W. et al., 2023; Zhou et al., 2020).

Nos fotocatalisadores codopados, ocorre o movimento das lacunas em direção à fase $TiO_2(B)$, com os elétrons sendo transferidos sequencialmente da $TiO_2(B)$ para

a anatase e, posteriormente, para o Eu^{3+} (Luo et al., 2021). Adicionalmente, a incorporação de terras raras nos fotocatalisadores não só proporciona pontos de adsorção para os contaminantes, mas também estabelece um subnível de energia abaixo da BC do TiO_2 , o que contribui ainda mais para a eficiente separação de cargas (Vieira et al., 2021).

No subcapítulo sobre adição de fontes de nitrogênio, comparou-se os fotocatalisadores TiO_2 -P25 e U, ambos com o mesmo percentual de anatase (86 %) e a substituição da fase rutilo por $\text{TiO}_2(\text{B})$ (14 %). Com a codopagem de EDA e európio, o fotocatalisador E/Eu (1,5) apresentou 82 % de anatase e 18 % de $\text{TiO}_2(\text{B})$, além de ter espécies de Eu^{3+} depositadas na superfície. Assim, ao comparar os fotocatalisadores U e E/Eu (1,5), é possível analisar o impacto da adição de terra rara. O fotocatalisador U exibe o dobro da capacidade de adsorção em comparação com o E/Eu (1,5), apesar de terem áreas superficiais semelhantes. O tamanho dos poros no fotocatalisador U (7,98 nm) é menor que no E/Eu (1,5) (13,4 nm). Os PCZ de ambos são próximos, em torno de pH 5,5. A maior capacidade de adsorção do U pode ser atribuída à sua morfologia de nanofios, que parece ser determinante para este aumento.

Quanto ao desempenho fotocatalítico com adsorção prévia sob luz UV, o fotocatalisador U apresenta taxas superiores ao E/Eu (1,5). No entanto, para luz visível, o desempenho é inverso, sendo superior no E/Eu (1,5). Alta capacidade de adsorção não se mostra benéfica sob luz visível. Para adsorção e fotocatalise simultâneas, sob ambas as irradiações, o melhor desempenho é observado no E/Eu (1,5). Apesar da alta capacidade de adsorção do fotocatalisador U, a eficácia da fotocatalise requer que as taxas de adsorção sejam semelhantes às de fotocatalise, o que não ocorre no caso do U, possivelmente devido ao seu menor tamanho de poro comparado ao E/Eu (1,5).

A presença da terra rara, portanto, parece atuar como um centro de separação das cargas fotogeradas, melhorando a atividade fotocatalítica, especialmente sob luz visível, devido à criação de subníveis abaixo da BC do TiO_2 . Dessa forma, a adição de európio não parece ser determinante na capacidade de adsorção.

Na comparação entre a codopagem de EDA com cério e EDA com európio, o fotocatalisador E/Eu (0,25) é predominantemente composto pela fase anatase, enquanto o E/Ce (0,25) apresenta apenas 8 % de anatase e 92 % de $\text{TiO}_2(\text{B})$. Por outro lado, o fotocatalisador E/Eu (0,5) apresentou as fases na proporção de 38 % de anatase e 62 % de $\text{TiO}_2(\text{B})$, com ambas as fases formando estruturas de nanofios. Observa-se que é necessária uma quantidade maior de európio em relação ao cério para alcançar estruturas semelhantes.

Isso pode indicar uma maior afinidade entre EDA e cério durante a síntese hidrotermal, mas esse efeito pode não ser benéfico para o desempenho do fotocatalisador. Deve-se considerar a interferência da quantidade de material que pode ter sido removida durante a lavagem ácida e com água na preparação dos fotocatalisadores, afetando a formação das estruturas durante o tratamento térmico posterior.

Não foram encontrados na literatura trabalhos semelhantes que pudessem ser diretamente comparados ao desenvolvido neste subcapítulo. As pesquisas mencionadas no estado da arte (Capítulo 4) utilizam isopropóxido de titânio (IV) como precursor de Ti e avaliam a atividade fotocatalítica com outros poluentes, o que dificulta uma comparação direta com os resultados obtidos neste estudo.

7.1.6 Aplicação do fotocatalisador

Os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Eu (1,0), também foram avaliados em um recobrimento sobre placas cerâmicas. Na Tabela 38, estão listadas as coordenadas colorimétricas e o brilho resultante das placas cerâmicas revestidas com os fotocatalisadores produzidos.

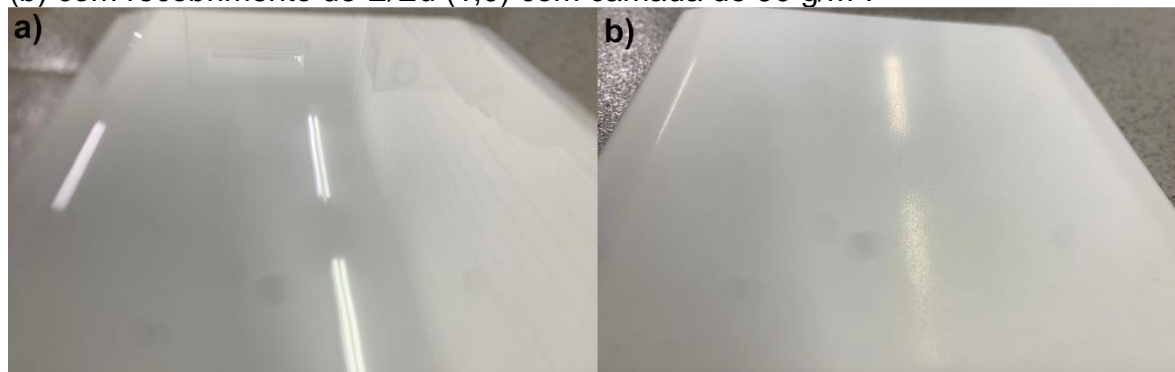
Tabela 38 – Coordenadas colorimétricas CIElab e brilho das placas cerâmicas com recobrimento de TiO₂-P25 e E/Eu (1,0).

Recobrimento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔBrilho
TiO ₂ -P25	0,03	0,09	0,04	0,11	-75,72
E/Eu (1,0)	0,10	0,10	0,03	0,15	-84,76

Fonte: Autora, 2024.

As variações nas coordenadas colorimétricas são imperceptíveis a olho nu. Isso é confirmado pelo valor de ΔE calculado, que foi inferior a 3,0, indicando uma variação de cor imperceptível (D'Angelo et al., 2024). A escolha de uma placa cerâmica de cor branca facilitou que o recobrimento aplicado não fosse visível. No entanto, há uma redução significativa no brilho; a placa cerâmica originalmente tinha acabamento brilhante, que foi atenuado pelo recobrimento. Esse efeito pode ser atribuído à alta quantidade de TiO₂ aplicada (90 g/m²) e ao alto índice de refração do TiO₂ (Zhang et al., 2024). Apesar disso, a redução do brilho é um resultado esperado para um recobrimento funcional. Na figura 91 estão as placas cerâmicas com os recobrimentos funcionais.

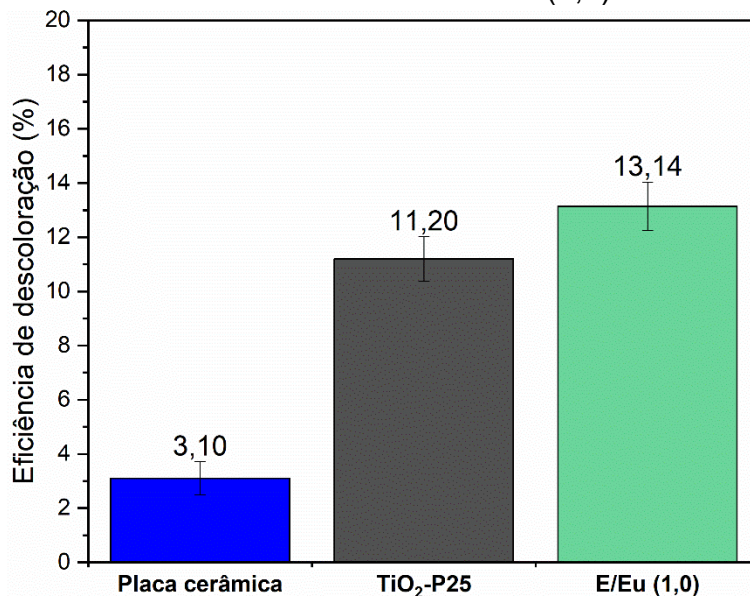
Figura 91 – Placas cerâmicas com recobrimentos funcionais: (a) sem recobrimento, (b) com recobrimento de E/Eu (1,0) com camada de 90 g/m².



Fonte: Autora, 2024.

A eficiência de descoloração de AM de placas cerâmicas com recobrimento dos fotocatalisadores TiO₂-P25 e E/Eu (1,0) foi avaliada sob radiação VIS. Na figura 92 estão os resultados da descoloração do corante AM.

Figura 92 – Eficiência de descoloração de AM de placas cerâmicas com recobrimento dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e E/Eu (1,0) sob radiação VIS.



Fonte: Autora, 2024.

Conforme esperado, a placa cerâmica com recobrimento de E/Eu (1,0) apresentou atividade fotocatalítica sob luz visível, semelhante ao comportamento observado na avaliação do pó. No entanto, o recobrimento com $\text{TiO}_2\text{-P25}$ também exibiu atividade significativa sob luz visível, o que não havia sido evidenciado na avaliação do pó. Esse fato pode ser explicado pelas diferentes condições de ensaio aplicadas. Para as placas cerâmicas, houve um aumento na intensidade de luz e uma redução na concentração de azul de metileno de 10 ppm para 4 ppm (conforme estabelecido pela norma ISO 10678), o que pode ter influenciado na diferença de comportamento entre o pó e as placas cerâmicas.

Outro fator relevante é a possível interação entre o recobrimento e o esmalte cerâmico, o que pode ter potencializado a atividade fotocatalítica no caso do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ conforme já citado em literatura (Silva, da et al., 2018). De qualquer modo, o objetivo desta tese, que era obter placas cerâmicas com atividade sob luz visível, foi alcançado por meio de uma reação hidrotérmica utilizando o precursor cristalino $\text{TiO}_2\text{-P25}$, com reação assistida por EDA e nitrato de európio.

Na Tabela 39, está apresentada a composição química teórica do esmalte do revestimento cerâmico utilizado como substrato. A composição foi determinada por

meio de análise de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica das matérias-primas que constituem o esmalte.

Tabela 39 – Composição química teórica do esmalte da placa cerâmica utilizada como substrato.

Óxido	Percentual (%)
SiO ₂	56,5
ZnO	10,1
CaO	8,6
Al ₂ O ₃	8,3
ZrO ₂	7,3
K ₂ O	4,4
MgO	3,1
P ₂ O ₅	0,8
B ₂ O ₃	0,4
Na ₂ O	0,3
Fe ₂ O ₃	0,1
TiO ₂	0,1
SrO	0,1

Fonte: Autora, 2024.

A interação do TiO₂ com os elementos SiO₂, ZnO, CaO, Al₂O₃, ZrO₂ e MgO, que estão presentes em maiores quantidades, possivelmente favoreceu o aprimoramento do desempenho do recobrimento fotocatalítico sob luz visível.

7.6 LIMITAÇÕES DA APLICABILIDADE DE RECOBRIMENTOS FOTOCATALÍTICOS EM PLACAS CERÂMICAS

Neste subcapítulo, são discutidas as dificuldades relacionadas ao desenvolvimento de revestimentos cerâmicos com recobrimento fotocatalítico ativado por luz visível.

Existem poucos laboratórios no mundo capazes de avaliar placas com recobrimento fotocatalítico, e os ensaios para verificação da atividade, como conversão de NO_x (ISO 22197) e atividade antimicrobiana (ISO 13125, ISO 18061 e ISO 27447), são tecnicamente complexos. Apesar da existência de normas vigentes, estas recebem críticas, pois as condições de ensaio podem não representar a condição de uso (Mills, 2012; Mills et al., 2020; Mills, Hill e Robertson, 2012).

No Brasil, a prática comum da indústria cerâmica de modificar frequentemente esmaltes e coberturas para reduzir custos afeta o desempenho dos recobrimentos fotocatalíticos. Isso ocorre porque o esmalte cerâmico aplicado interfere no desempenho do recobrimento fotocatalítico, gerando diferenças mesmo em produtos com o mesmo recobrimento.

Além disso, o mercado consumidor brasileiro não reconhece amplamente as propriedades fotocatalíticas desses revestimentos. Os benefícios da fotocatalise, como autolimpeza e degradação de poluentes, são intangíveis para o consumidor final, dificultando a aceitação desses produtos.

Outra barreira importante é a cultura de limpeza pesada nas residências brasileiras, já que esses recobrimentos exigem cuidados específicos durante a limpeza para evitar inativação ou danos. Para a ativação por luz visível, é necessário o uso de luz solar, pois a maioria das fontes de luz em ambientes internos não oferece a intensidade adequada para ativação do recobrimento. No entanto, a eficácia da ativação pode variar conforme a concentração de poluentes.

Recobrimentos à base de TiO₂ apresentam ainda desafios estéticos, pois tendem a alterar a cor, o brilho e a textura dos revestimentos cerâmicos, o que pode influenciar a aceitação do produto pelo consumidor, dependendo do substrato cerâmico utilizado. Além disso, por estarem na superfície, esses recobrimentos carecem de resistência à abrasão, o que impede sua aplicação em pisos. Dependendo da técnica de aplicação, a camada formada pode ser frágil, reforçando a necessidade de uma limpeza adequada para manter a funcionalidade do material.

8 CONCLUSÕES

A determinação das condições ideais para a reação hidrotérmica mostrou que a temperatura e o tempo de síntese influenciam diretamente a área superficial, a formação da fase anatase e a morfologia das partículas. A temperatura de 150 °C e o tempo de 48 h proporcionaram a maior área superficial, favorecendo a formação da fase anatase e resultando na morfologia de bastonetes, demonstrando a influência dessas variáveis na estrutura final do material.

A adição de ureia ou etilenodiamina como fontes de nitrogênio durante a síntese hidrotérmica do TiO₂-P25 alterou significativamente as condições da reação, impactando a morfologia das partículas e o desempenho fotocatalítico. A ureia favoreceu a formação de nanofios, enquanto a etilenodiamina gerou bastonetes. Embora a quantidade de nitrogênio remanescente fosse insignificante, o fotocatalisador dopado com ureia apresentou a maior atividade fotocatalítica, tanto no UV quanto no VIS, devido à maior capacidade de adsorção e melhor separação de cargas proporcionada pela heterojunção anatase/TiO₂(B).

A dopagem com cério e európio resultou em modificações estruturais nos fotocatalisadores, com formação de bastonetes e aumento do tamanho dos cristalitos, deslocando o espectro Raman para o azul. O ponto de carga zero aumentou, mas não houve redução do *band gap*. O cério foi mais eficaz sob luz visível, enquanto o európio foi mais adequado para luz ultravioleta. A fase TiO₂(B) formou uma heterojunção com anatase, melhorando a separação das cargas e a eficiência fotocatalítica. No entanto, a alta capacidade de adsorção do fotocatalisador Eu (1,0) comprometeu seu desempenho sob luz visível.

A codopagem com fontes de nitrogênio e terras raras gerou um efeito sinérgico, com a combinação de etilenodiamina e európio apresentando o melhor desempenho sob luz visível. A codopagem com ureia resultou em estruturas menos cristalinas e a formação da fase H₂Ti₃O₇, enquanto a combinação com etilenodiamina e cério aumentou a quantidade da fase TiO₂(B). A redução do *band gap* ocorreu apenas com EDA e cério, e a presença combinada das fases anatase e TiO₂(B) favoreceu a separação de cargas. No entanto, a alta capacidade de

adsorção comprometeu a eficiência do fotocatalisador devido à dessorção de poluentes. Comparando os fotocatalisadores U/Ce (0,5) e E/Ce (5,0), a fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ teve maior influência na adsorção. Os fotocatalisadores codopados com etilenodiamina e európio apresentaram o melhor desempenho global sob luz visível, evidenciando o grande potencial desses materiais para degradação de poluentes.

A codopagem com etilenodiamina e európio, por meio de processo hidrotérmico em uma única etapa, mostra-se promissora para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes sob luz visível. A presença da fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ e a morfologia alongada dos fotocatalisadores são fundamentais para a separação de cargas, destacando a importância do controle dos dopantes, da adsorção e da morfologia para garantir a eficácia na degradação de poluentes. O uso de revestimentos cerâmicos como substrato fotocatalítico provou ser uma alternativa viável para melhorar a qualidade do ar e promover a autolimpeza.

9 TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO

9.1 ARTIGOS PUBLICADOS

FREITAS, GISELA COLOMBO DE; WATERKEMPER, ANGELA; RIBEIRO, ALINE; PIZZATTO, SARA MEDEIROS DOS SANTOS; MONTEDO, OSCAR RUBEM KLEGUES; ANGIOLETTO, ELÍDIO. Mechanical behavior of the system used in ventilated façade. **REM - INTERNATIONAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 76, p. 321-328, 2023.

RIBEIRO, ALINE; DE SOUZA, HILÁRIA MENDES; RODEMBUSCH, FABIANO SEVERO; WERMUTH, TIAGO BENDER; MONTEDO, OSCAR RUBEM KLEGUES; MORENO, RODRIGO; VENTURINI, JANIO; ARCARO, SABRINA. Nitrogen assisted one-step hydrothermal synthesis of commercial TiO₂ for methylene blue degradation under visible light irradiation. **CERAMICS INTERNATIONAL**, v. 50, p. 34240-34250, 2024.

9.2 TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

RIBEIRO, ALINE; MARIOT, HERMES; ANGIOLETTO, ELÍDIO; VIEIRA, A. W.; BERNARDIN, A. M.; NONI JR., A. MECHANICAL BEHAVIOR OF EPOXY REINFORCED WITH JUTE FIBER APPLIED TO CERAMIC TILES FOR A VENTILATED FAÇADE SYSTEM. In: **Qualicer 2024**, 2024, Castellón. XVIII World Congress on Ceramic Tile Quality, 2024.

9.3 APRESENTAÇÕES DE TRABALHO

RIBEIRO, A.; RODEMBUSCH, F. S.; VENTURINI, J.; ARCARO, S. Fotocatálise Em Luz Visível: Codopagem De TiO_2 Comercial Com Nitrogênio E Terras Raras Por Método Hidrotérmico. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

RIBEIRO, A.; ARCARO, S.; VENTURINI, J.; MORENO, R.; DE SOUZA, H.M.; VIEIRA, A.W. Síntese Hidrotérmica Em Uma Etapa De TiO_2 Comercial Para Degradação Do Azul De Metileno Sob Irradiação Ultravioleta E Luz Visível: Adição De Terras Raras. 2024. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

9.4 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

III Curso de Introdução à Reologia (Criciúma/SC) 2022 (Simpósio).

67° Congresso Brasileiro de Cerâmica (Florianópolis/SC) 2023.

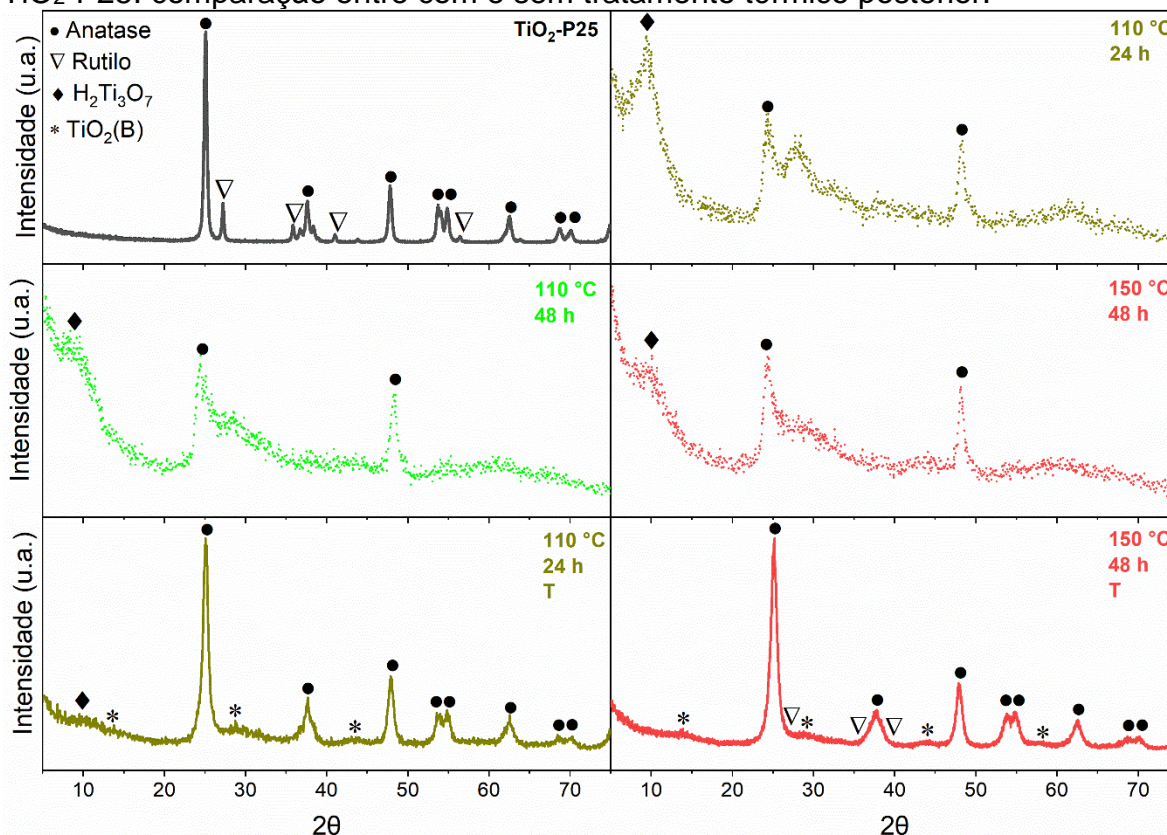
68° Congresso Brasileiro de Cerâmica (Santos/SP) 2024.

ANEXO A – Determinação dos parâmetros da reação hidrotermal

Para determinar os parâmetros da reação hidrotermal foi analisado a difração de raios x e área superficial. O objetivo era obter a maior área superficial e a formação de fase anatase. Uma alta área superficial aumenta a adsorção dos reagentes promovendo um maior contato com sítios ativos do fotocatalisador. O maior contato entre reagente e sítios ativos promove um maior desempenho fotocatalítico (Xu et al., 2021). Já a fase anatase, é a polimorfo do TiO_2 que apresenta maior atividade fotocatalítica.

Na Figura 93 está o difratograma de diferentes condições de reação hidrotérmica comparando com e sem tratamento térmico posterior. A fase anatase tem reflexões características de 2θ em: $25,3^\circ$ (101), $36,9^\circ$ (103), $37,9^\circ$ (004), $38,7^\circ$ (112), $48,1^\circ$ (200), $54,0^\circ$ (105), $55,1^\circ$ (211), $62,7^\circ$ (204), $68,8^\circ$ (116) e $70,3^\circ$ (220) (ICSD 9852). Já a fase rutilo apresenta reflexões de 2θ em $27,40^\circ$ (110), $36,09^\circ$ (101), $39,20^\circ$ (200), $41,16^\circ$ (111), $54,31^\circ$ (211), $56,65^\circ$ (220), $62,79^\circ$ (002) e $68,98^\circ$ (301) (ICSD 9161).

Figura 93 – Difratogramas para diferentes parâmetros de reação hidrotérmica do TiO₂-P25: comparação entre com e sem tratamento térmico posterior.



Fonte: Autora, 2024.

Pode ser analisado que amostras sem o tratamento térmico posterior são majoritariamente amorfas com reflexões pouco definidas. A presença do sinal em 10° é associado ao espaçamento intercamadas de estruturas de titanatos (H₂Ti₃O₇). Durante o processo hidrotérmico ocorre o consumo das fases cristalinas do precursor. Com isso, há o aparecimento de reflexões com baixa cristalinidade associadas à formação de nanofolhas de titanatos (Manique et al., 2016).

Há dois mecanismos possíveis para a formação de TiO₂ na forma de nanotubos ou nanorods durante a reação hidrotermal, partindo de uma fase cristalina de TiO₂. Primeiramente, o TiO₂ reage com a solução de NaOH 10 M, resultando em uma fase desordenada de Ti, O e Na. O primeiro mecanismo proposto é o crescimento de folhas de trititanato (Ti₃O₇²⁻) a partir da fase desordenada mencionada. A taxa de crescimento é lenta devido à alta concentração de NaOH. Quando as folhas iniciam o crescimento bidirecional, elas se enrolam

espontaneamente, formando nanotubos. O segundo mecanismo proposto é a formação de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a partir da fase desordenada. Sob condições hidrotermais, essa fase é instável e, com o excesso de Na^+ intercalado nas camadas de trititanato, as folhas se descolam (Chatterjee et al., 2010).

As amostras com tratamento térmico apresentam cristalinidade e reflexões características somente da fase anatase. O alargamento das reflexões em comparação ao TiO_2 -P25 é associado à redução do tamanho de cristalito (Radha et al., 2022). Com o tratamento térmico, há a reorganização do material transformando a estrutura de titanatos em fase anatase (Manique et al., 2016). Dessa forma, fica evidente que é necessário o tratamento térmico após reação hidrotérmica e lavagem ácida. Resultados semelhantes foram encontrados quando se utiliza a reação hidrotérmica com TiO_2 -P25 (Sayahi et al., 2021; Vieira et al., 2018, 2021; Wang et al., 2019).

Na Tabela 40 constam os resultados de área superficial específica, volume e tamanhos dos poros dos fotocatalisadores, variando-se os parâmetros da reação hidrotérmica.

Tabela 40 – Área superficial, tamanho do poro e volume do poro por BET e BJH dos fotocatalisadores sem dopantes com diferentes temperaturas e tempos de reação hidrotérmica: Comparação com e sem tratamento térmico posterior.

Temp. (°C)	Tempo (h)	Sem tratamento posterior			Com tratamento posterior		
		Área superf. (m^2g^{-1})	Tam. do poro (nm)	Vol. do poro (cm^3g^{-1})	Área superf. (m^2g^{-1})	Tam. do poro (nm)	Vol. do poro (cm^3g^{-1})
TiO ₂ -P25		65,55	4,31	0,22	-	-	-
110	24	250,30	6,22	0,78	12,88	10,75	0,08
110	48	286,81	10,81	0,88	175,79	10,72	0,79
150	24	300,18	10,72	0,76	207,82	10,86	0,82
150	48	316,24	10,91	1,06	169,97	10,74	0,96
180	24	N.a.	N.a.	N.a.	161,51	10,77	0,62
180	48	N.a.	N.a.	N.a.	25,04	6,18	0,07

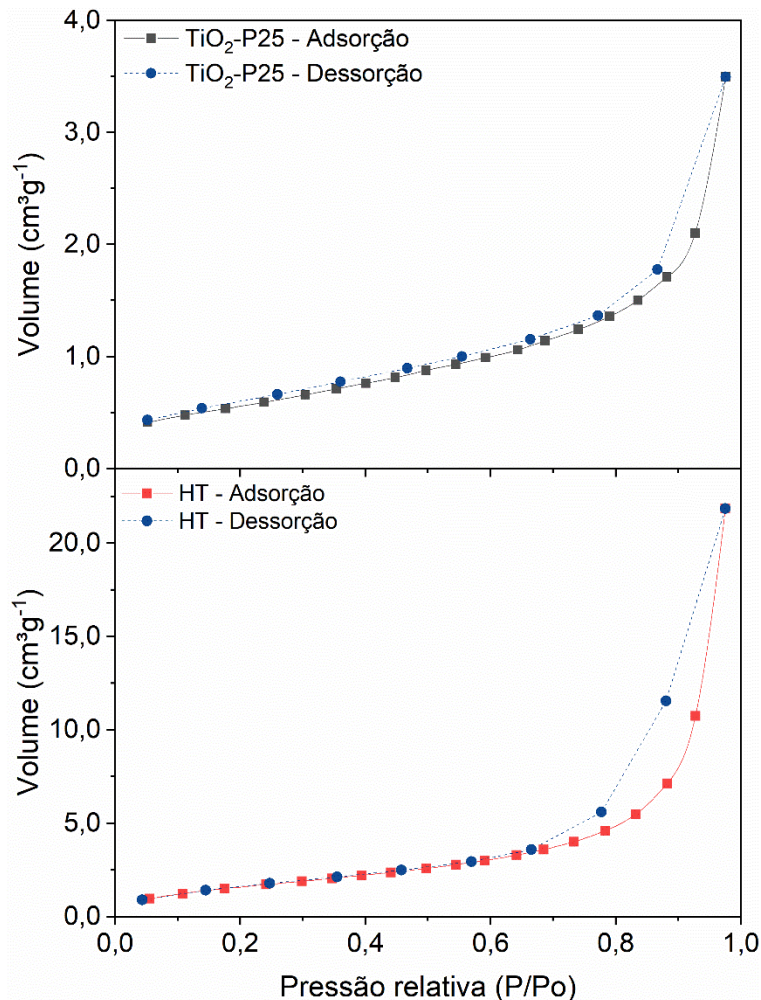
Fonte: Autora, 2024. N.a. = não analisado.

Pode ser observado que as maiores áreas superficiais são alcançadas sem tratamento térmico. Porém, a estrutura resultante é amorfa. Dessa forma, apresenta atividade fotocatalítica inferior devido à ausência da fase anatase. Com o tratamento térmico ocorre a redução da área superficial específica, porém com valores muito maiores ao TiO₂-P25.

As condições de reação de 110 °C e 24 h e 180 °C e 48 h com tratamento térmico apresentaram áreas superficiais inferiores ao TiO₂-P25. Outro ponto relevante é o tamanho e volume do poro, sendo obtidos os maiores valores na condição de 150 °C e 24 h e 48 h. De acordo com a classificação da IUPAC, todos os fotocatalisadores se apresentam com mesoporos (tamanho de poro entre 2 e 50 nm). Áreas superficiais similares foram obtidas em outros trabalhos que utilizaram TiO₂-P25 com reação hidrotérmica (Hamandi et al., 2017; Nasir et al., 2014; Sayahi et al., 2021).

Na Figura 94 constam as isotermas de adsorção e dessorção comparando o TiO₂-P25 com os parâmetros de reação selecionados para verificar o formato dos poros. De acordo com a classificação de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), as isotermas são do tipo IV, o que é característico de um material mesoporoso, devido à formação da histerese associada à condensação capilar (Bakre, Tilve e Shirsat, 2020; Xu et al., 2021). Já a histerese é de natureza H3 com ausência de platô em pressões relativas altas (Bakre, Tilve e Shirsat, 2020; García-Domínguez et al., 2022). Esse tipo de histerese é associado a poros em forma de cunha ou cone (Bellardita et al., 2017; Kralchevska et al., 2012).

Figura 94 – Isotermas de adsorção e dessorção com nitrogênio a 77 K do TiO₂-P25 e fotocatalisador após reação hidrotérmica a 150 °C por 48 h com tratamento térmico posterior.



Fonte: Autora, 2024.

O fechamento da histerese ocorre em pressões relativas altas o que indica a presença também de macroporos em ambas as amostras (Bellardita et al., 2017; García-Domínguez et al., 2022). Resultados similares das isotermas de adsorção e dessorção foram obtidos em outros trabalhos com TiO₂ obtidos por diferentes rotas (Bakre, Tilve e Shirsat, 2020; Manoj et al., 2022; Shayegan, Haghghat e Lee, 2020; Xu et al., 2021). Baseado nesses resultados, foi selecionada a condição de 150 °C e 48 h com tratamento térmico devido ao maior volume do poro, área superficial relativamente alta e formação da fase anatase.

REFERÊNCIAS

ADEOLA, A. O. *et al.* Adsorptive and photocatalytic remediation of hazardous organic chemical pollutants in aqueous medium: A review. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 248, 1 jun. 2022.

AL-HAJJI, L. A. *et al.* Impact of calcination of hydrothermally synthesized TiO₂ nanowires on their photocatalytic efficiency. **Journal of Molecular Structure**, v. 1200, 15 jan. 2020.

ALI, K. A.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Visible light responsive TiO₂ nanoparticles modified using Ce and La for photocatalytic reduction of CO₂: Effect of Ce dopant content. **Applied Catalysis A: General**, v. 537, p. 111–120, 2017.

AL-MAMUN, M. R. *et al.* Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 1 out. 2019.

ALOMAR, T. S. *et al.* Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103034, 1 out. 2022.

ALONSO, N. *et al.* Luminescence and structural properties of europium doped titania in the 600–750 °C range. **Open Ceramics**, v. 14, 1 jun. 2023.

ALTAF, A. A. *et al.* Titania nano-fibers: A review on synthesis and utilities. **Inorganica Chimica Acta**, v. 501, 1 fev. 2020.

AMBIGADEVI, J. *et al.* Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104881, 1 fev. 2021.

AN, M. *et al.* Construction of biochar-modified TiO₂ anatase-rutile phase S-scheme heterojunction for enhanced performance of photocatalytic degradation and photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, 1 out. 2023.

ANAS, M. *et al.* Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 209–218, 27 ago. 2016.

ANFACER. **Números do Setor**. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/numeros-do-setor>>. Acesso em: 9 set. 2024.

ARORA, I. *et al.* Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, p. 109700, set. 2022.

ASSAYEHEGN, E. *et al.* Fabrication of tunable anatase/rutile heterojunction N/TiO₂ nanophotocatalyst for enhanced visible light degradation activity. **Applied Surface Science**, v. 515, 15 jun. 2020.

BAKAR, S. A.; RIBEIRO, C. Low temperature synthesis of N-doped TiO₂ with rice-like morphology through peroxo assisted hydrothermal route: Materials characterization and photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 121–133, 30 jul. 2016.

BAKRE, P. V.; TILVE, S. G.; SHIRSAT, R. N. Influence of N sources on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 7637–7651, 1 nov. 2020.

BALAPURE, A.; GANESAN, R. Anatase versus Triphasic TiO₂: Near-identical synthesis and comparative structure-sensitive photocatalytic degradation of methylene blue and 4-chlorophenol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 581, p. 205–217, 1 jan. 2021.

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, out. 2015.

BAO, R. *et al.* Biotemplated synthesis of 3D rare earth-doped TiO₂ hollow spheres for photocatalytic application. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 126, p. 78–84, 1 mar. 2019.

BARMEH, A.; NILFOROUSHAN, M. R.; OTROJ, S. Wetting and photocatalytic properties of Ni-doped TiO₂ coating on glazed ceramic tiles under visible light. **Thin Solid Films**, v. 666, p. 137–142, 30 nov. 2018.

BELLARDITA, M. *et al.* Photoactivity under visible light of metal loaded TiO₂ catalysts prepared by low frequency ultrasound treatment. **Catalysis Today**, v. 284, p. 92–99, 15 abr. 2017.

BENZ, D. *et al.* Mechanistic insight into the improved photocatalytic degradation of dyes for an ultrathin coating of SiO₂ on TiO₂ (P25) nanoparticles. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 9, 15 maio 2022.

BERGAMONTI, L. *et al.* Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 1–12, 1 jul. 2017.

BHARATVAJ, J.; PREETHI, V.; KANMANI, S. Hydrogen production from sulphide wastewater using Ce³⁺-TiO₂ photocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 8, p. 3935–3945, 22 fev. 2018.

BIAN, Z. *et al.* Adsorption-photocatalytic degradation and kinetic of sodium isobutyl xanthate using the nitrogen and cerium co-doping TiO₂-coated activated carbon. **Chemosphere**, v. 263, 1 jan. 2021.

BIE, C. *et al.* Enhanced solar-to-chemical energy conversion of graphitic carbon nitride by two-dimensional cocatalysts. **EnergyChem**, v. 3, n. 2, 1 mar. 2021.

BISWAS, A.; C, P. Fe(III) and Zr(IV) surface functionalized 1-D hydrogen titanate nanotubes for remediating fluoride from water at neutral pH. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, 1 out. 2020.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393–1421, 2017.

BORLAF, M. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of Eu³⁺-doped nanoparticulate TiO₂ sols and thermal stability of the resulting xerogels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 144, n. 1–2, p. 8–16, 14 mar. 2014.

BORRAS, A.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. Wetting properties of polycrystalline TiO₂ surfaces: A scaling approach to the roughness factors. **Langmuir**, v. 26, n. 20, p. 15875–15882, 19 out. 2010.

BOSE, P.; PRADHAN, S. K.; SEN, S. Rietveld analysis of polymorphic transformations of ball milled anatase TiO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 73–81, 2003.

CAO, Y. *et al.* Facile synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ nanosheet heterojunctions for efficient photocatalytic degradation of tartrazine under simulated sunlight. **Applied Surface Science**, v. 600, 30 out. 2022.

CERRATO, E. *et al.* The role of Cerium, Europium and Erbium doped TiO₂ photocatalysts in water treatment: A mini-review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, 15 maio 2022.

CHATTERJEE, S. *et al.* Photocatalytic properties of one-dimensional nanostructured titanates. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 20, p. 9424–9430, 27 maio 2010.

CHATURVEDI, A.; DHILLON, S. K.; KUNDU, P. P. 1-D semiconducting TiO₂ nanotubes supported efficient bimetallic Co-Ni cathode catalysts for power generation in single-chambered air-breathing microbial fuel cells. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 53, p. 102479, 1 out. 2022.

CHE, X. *et al.* Heat capacity and thermodynamic functions of brookite TiO₂. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 93, p. 45–51, 1 fev. 2016.

CHEN, J. *et al.* Rare-earth single atoms decorated 2D-TiO₂ nanosheets for the photodegradation of gaseous O-xylene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 605, p. 674–684, 1 jan. 2022.

CHENG, X. *et al.* Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 99, 1 jan. 2020.

CHENG, Y. *et al.* Band gap manipulation of cerium doping TiO₂ nanopowders by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 179–184, 25 mar. 2016.

CHUNG, K. H.; PARK, Y. K.; JUNG, S. C. Hydrogen production by cracking of ammonium hydroxide using liquid-phase plasma on the modified TiO₂ photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 98, p. 41631–41639, 2022.

COELHO, L. L. *et al.* Modulating the photocatalytic activity of TiO₂ (P25) with lanthanum and graphene oxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 372, p. 1–10, 1 mar. 2019.

COLLADO, L. *et al.* Unravelling charge dynamic effects in photocatalytic CO₂ reduction over TiO₂: Anatase vs P25. **Catalysis Today**, v. 423, 1 nov. 2023.

DAHLAN, D. *et al.* Photoelectrical process uplift in Mg-doped-TiO₂ photoanode of dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**, v. 133, p. 112976, 1 nov. 2022.

DAI, J. *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂ (B)/anatase mixed-phase nanowires. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 343–352, 15 set. 2015.

D'ANGELO, A. *et al.* Use of natural dyes to color metakaolin-based geopolymer materials. **Ceramics International**, 2024.

DAS, A. *et al.* Wastewater treatment with the advent of TiO₂ endowed photocatalysts and their reaction kinetics with scavenger effect. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, 15 set. 2021.

DEFERREIRA, T. H. *et al.* Rare earth element (REE)-enriched granitic pegmatite pockets of Lagoa Real Uranium Province, Brazil. **Geochemistry**, v. 81, n. 4, 1 nov. 2021.

DELFORCE, L. *et al.* TiO₂ nanoparticle dispersions in water and nonaqueous solvents studied by gravitational sedimentation analysis: Complementarity of Hansen Parameters and DLVO interpretations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 628, 5 nov. 2021.

DEY, K. *et al.* Facile synthesis of N-doped biphasic TiO₂ nanoparticles with enhanced visible light-driven photocatalytic performance. **Materials Today Communications**, v. 33, 1 dez. 2022.

DHILEEPAN, M. D.; LAKHERA, S. K.; NEPPOLIAN, B. Interface engineering of 0D–1D Cu₂NiSnS₄/TiO₂(B) p–n heterojunction nanowires for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Catalysis Today**, v. 423, 1 nov. 2023.

DIAMANDESCU, L. *et al.* Structural and photocatalytic properties of iron- and europium-doped TiO₂ nanoparticles obtained under hydrothermal conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 1, p. 146–153, 15 nov. 2008.

DOMINGUES, E. *et al.* PPCPs abatement using TiO₂-based catalysts by photocatalytic oxidation and ozonation: The effect of nitrogen and cerium loads on the degradation performance and toxicity impact. **Science of the Total Environment**, v. 887, 20 ago. 2023.

DUCMAN, V.; PETROVIČ, V.; ŠKAPIN, S. D. Photo-catalytic efficiency of laboratory made and commercially available ceramic building products. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2981–2987, abr. 2013.

EGLĪTIS, R. *et al.* Nb, Ta and Hf – The tri-dopant tournament for the enhancement of TiO₂ photochromism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 439, 1 maio 2023.

ELIANETEC. **Cleantec**. Disponível em: <<https://www.elianetec.com/solucoes/cleantec>>. Acesso em: 9 set. 2024.

EL-KHOLY, R. A. *et al.* Preparation and characterization of rare earth element nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 26, p. 69514–69532, 1 jun. 2023.

ERDOGAN, N. *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped triphasic TiO₂ nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 377, p. 92–100, 15 maio 2019.

FARIZA, M. *et al.* Fabrication of Nanorods-TiO₂ for Heterojunction Thin Film Application with Electrodeposit-p-Cu₂O Absorbing Layer. **Materials today: Proceedings**, v. 18, p. 468–472, 2019.

FELTRIN, J. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620–632, 2013.

FENG, T. *et al.* Heat capacity and thermodynamic functions of TiO₂(B) nanowires. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 119, p. 127–134, 1 abr. 2018.

FENG, X. *et al.* Fe/N co-doped nano-TiO₂ wrapped mesoporous carbon spheres for synergetically enhanced adsorption and photocatalysis. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 135, p. 54–64, 1 fev. 2023.

FERREIRA-NETO, E. P. *et al.* Thermally stable SiO₂@TiO₂core@shell nanoparticles for application in photocatalytic self-cleaning ceramic tiles. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 2085–2096, 21 mar. 2021.

FHOULA, M. *et al.* Morphological, spectroscopic and photocatalytic properties of Eu³⁺:TiO₂ synthesized by solid-state and hydrothermal-assisted sol-gel processes. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3675–3679, 15 fev. 2019.

GALLEGOS-CERDA, S. D. *et al.* Development of a low-cost photocatalytic aerogel based on cellulose, carbon nanotubes, and TiO₂ nanoparticles for the degradation of organic dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 324, 15 jan. 2024.

GANDELMAN, H. *et al.* Interface excess on Sb-doped TiO₂ photocatalysts and its influence on photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 619–625, 1 jan. 2021.

GARCÍA-DOMÍNGUEZ, Á. E. *et al.* Urea assisted synthesis of TiO₂–CeO₂ composites for photocatalytic acetaminophen degradation via simplex-centroid mixture design. **Results in Engineering**, v. 14, 1 jun. 2022.

GHOSH, S.; SAHU, M. Phthalate pollution and remediation strategies: A review. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 6, p. 100065, maio 2022.

GONÇALVES, S. G. *et al.* Sensitization of TiO₂ NPs with curcumin and chlorella and photocatalytic performance for degradation of phenol and organic dyes. **Chemical Engineering Science**, v. 285, 5 mar. 2024.

GOPINATH, K. P. *et al.* Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 270, 15 set. 2020.

GOUVÊA, D. Thermodynamic of solid-state sintering: Contributions of grain boundary energy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 44, n. 14, 1 nov. 2024.

GRANADA-RAMIREZ, D. A. *et al.* Assessment of Cr doping on TiO₂ thin films deposited by a wet chemical method. **Ceramics International**, jun. 2023.

GUO, D. *et al.* Carbon material-TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ and degradation of VOCs: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 231, 15 jun. 2022.

GUPTA, T. *et al.* Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. **Materials Today Chemistry**, v. 20, p. 100428, 1 jun. 2021.

HAMANDI, M. *et al.* Reduced graphene oxide/TiO₂ nanotube composites for formic acid photodegradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 203–213, 2017.

HAMDI, D. *et al.* Enhancement of Eu and Ce doped TiO₂ thin films photoactivity: Application on Amido Black photodegradation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 133, 1 nov. 2021.

HANAFI, M. F.; SAPAWE, N. An overview of recent developments on semiconductor catalyst synthesis and modification used in photocatalytic reaction. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. A151–A157, 2020.

HINOJOSA-REYES, M.; CAMPOSECO-SOLIS, R.; RUIZ, F. $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ titanate nanotubes for highly effective adsorption of basic fuchsin dye for water purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 183–191, 1 mar. 2019.

HONDA, K.; FUJISHIMA, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

HUANG, C. Y. *et al.* Eu-doped TiO_2 nanoparticles with enhanced activity for CO_2 photocatalytic reduction. **Journal of CO_2 Utilization**, v. 26, p. 487–495, 1 jul. 2018.

HUANG, F. *et al.* Can We Transform Any Insulators into Semiconductors? Theory, Strategy, and Example in ZnO . **Matter**, v. 2, n. 5, p. 1091–1105, 6 maio 2020.

HUANG, J. *et al.* Excellent visible light responsive photocatalytic behavior of N-doped TiO_2 toward decontamination of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 5 fev. 2021.

HUANG, L. *et al.* Research progresses on the application of perovskite in adsorption and photocatalytic removal of water pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 442, 15 jan. 2023.

IBRAHIM, N. S. *et al.* A critical review of metal-doped TiO_2 and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28553–28565, 30 out. 2020.

IE, I. R. *et al.* Photo-oxidation and kinetics of gaseous elemental mercury using $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\{001\}$ and $\{101\}$ photocatalysts in the atmosphere of multiple air pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 1 jun. 2022.

IRIS CERÂMICA. **Active Surfaces**. Disponível em: <<https://www.irisceramica.com/active-surfaces>>. Acesso em: 9 set. 2024.

JANCZAREK, M. *et al.* Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 132062, 15 fev. 2022.

JEON, Y. I. *et al.* Template-free synthesis of novel TiO₂ microtube (MT) and N-doped MT and their photocatalytic properties decomposing organic compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 645, 5 set. 2022.

JIA, Z. M.; ZHAO, Y. R.; SHI, J. N. Adsorption kinetics of the photocatalytic reaction of nano-TiO₂ cement-based materials: A review. **Construction and Building Materials**, v. 370, 17 mar. 2023.

JIANG, Q. *et al.* Ceramic tiles for photocatalytic removal of NO in indoor and outdoor air under visible light. **Building and Environment**, v. 158, p. 94–103, 1 jul. 2019.

JIMÉNEZ-CALVO, P.; CAPS, V.; KELLER, V. Plasmonic Au-based junctions onto TiO₂, gC₃N₄, and TiO₂-gC₃N₄ systems for photocatalytic hydrogen production: Fundamentals and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111095, 1 out. 2021.

JUNG, S. C. *et al.* Assessing the photocatalytic activity of europium doped TiO₂ using liquid phase plasma process on acetylsalicylic acid. **Catalysis Today**, v. 388–389, p. 365–371, 1 abr. 2022.

JYOTHI, M. S. *et al.* Novel hydrothermal method for effective doping of N and F into nano Titania for both, energy and environmental applications. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 478–484, 1 fev. 2016.

KASINATHAN, K. *et al.* Photodegradation of organic pollutants RhB dye using UV simulated sunlight on ceria based TiO₂ nanomaterials for antibacterial applications. **Scientific Reports**, v. 6, 30 nov. 2016.

KASTUS. **Categories**. Disponível em: <<https://www.kastus.com/>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

KASUGA, T. *et al.* Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, p. 3160–3163, 1998.

KE, S. *et al.* Preparation of a photocatalytic TiO₂/ZnTiO₃ coating on glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8891–8895, 2014.

KHAN, H. *et al.* Photocatalytic degradation of NO_x and ethanol in the gas phase by spray dried Ce-TiO₂. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 1 dez. 2021.

KOMPA, A. *et al.* Defect induced enhanced catalytic activity of Lu doped titanium dioxide (TiO₂) thin films. **Surfaces and Interfaces**, v. 31, 1 jul. 2022.

KOSMULSKI, M. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 99, p. 255–264, 2002.

KRALCHEVSKA, R. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of neodymium, nitrogen and neodymium-nitrogen doped TiO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 9, p. 2165–2177, set. 2012.

KUANG, J. *et al.* Ti³⁺ self-doped rutile/anatase/TiO₂(B) mixed-crystal tri-phase heterojunctions as effective visible-light-driven photocatalysts. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2568–2578, 1 jan. 2020.

KUMAR, P. *et al.* Tuning the catalytic active sites of TiO₂/CeO₂ interactions to improve oxygen vacancy and lattice parameters for CO₂ conversion to green fuel additive. **Catalysis Today**, v. 433, 1 maio 2024.

KUMARAVEL, V. *et al.* Antimicrobial TiO₂ nanocomposite coatings for surfaces, dental and orthopaedic implants. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129071, 15 jul. 2021.

LALLIANSANGA *et al.* Photocatalytic degradation of amoxicillin and tetracycline by template synthesized nano-structured Ce³⁺@TiO₂ thin film catalyst. **Environmental Research**, v. 210, 1 jul. 2022.

LANG, X. *et al.* First-principles study of configurations, electronic and photocatalytic properties of carbon-doped anatase TiO₂. **Physica B: Condensed Matter**, v. 624, 1 jan. 2022.

LE, T. L. T. *et al.* Controlled growth of TiO₂ nanoparticles on graphene by hydrothermal method for visible-light photocatalysis. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 6, n. 4, p. 516–527, 1 dez. 2021.

LEE, S. Y.; DO, H. T.; KIM, J. H. Microplasma-assisted synthesis of TiO₂–Au hybrid nanoparticles and their photocatalytic mechanism for degradation of methylene blue dye under ultraviolet and visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 573, 30 jan. 2022.

LEONARD, M. B. *et al.* Spectroscopic studies of methyl paraoxon decomposition over mesoporous Ce-doped titanias for toxic chemical filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 438, 15 set. 2022.

LI, H. *et al.* Hydrothermally synthesized titanate nanomaterials for the removal of heavy metals and radionuclides from water: A review. **Chemosphere**, v. 282, 1 nov. 2021.

LI, J.; CHU, D. Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. *Em*: **Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy**. Holanda: Elsevier Inc., 2018. p. 49–78.

LI, S. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of transition metal and rare earth element co-doped TiO₂ nano particles. **Materials Letters**, v. 252, p. 123–125, 1 out. 2019.

LIU, C. *et al.* Characterization and activity of visible-light-driven TiO₂ photocatalyst codoped with nitrogen and cerium. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 4, p. 913–919, abr. 2008.

LIU, D. *et al.* Adsorption, diffusion and electrocatalytic triple effect from ultrathin-walled TiO₂(B) nanotubes for lithium–sulfur batteries. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 132, 1 mar. 2022.

LIU, S. H.; TANG, W. T.; LIN, W. X. Self-assembled ionic liquid synthesis of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ for visible-light-responsive hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 38, p. 24006–24013, 2017.

LIU, X. *et al.* Effect of holmium doping on the structure and photocatalytic behavior of TiO₂-based nanosheets. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 23, p. 8063–8073, 1 dez. 2014.

LOPES, J. N. L. *et al.* Nd³⁺-doped TiO₂ nanocrystals: Structural changes, excited-state dynamics, and luminescence defects. **Journal of Luminescence**, v. 240, 1 dez. 2021.

LU, S. *et al.* Fabrication of TiO₂ nanoflowers with bronze (TiO₂(B))/anatase heterophase junctions for efficient photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 45, p. 24398–24406, 20 set. 2019.

LUCAS, J. *et al.* Rare Earth Electronic Structures and Trends in Properties. *Em: Rare earths: science, technology, production and use*. Holanda: Elsevier, 2015. v. 1p. 123–140.

LUO, X. *et al.* Tandem CdS/TiO₂(B) nanosheet photocatalysts for enhanced H₂ evolution. **Applied Surface Science**, v. 515, 15 jun. 2020.

_____. Remarkably enhanced photocatalytic H₂ evolution via construction of Ti_{0.5}Ru_{0.5}O₂/TiO₂(B)/TiO₂(A) three-phase-junctions. **Applied Surface Science**, v. 567, 30 nov. 2021.

LUTIC, D. *et al.* Mesoporous cerium-doped titania for the photocatalytic removal of persistent dyes. **Catalysis Today**, v. 306, p. 300–309, 15 maio 2018.

LYU, J. *et al.* Synthesis of TiO₂/H₂Ti₃O₇ composite with nanoscale spiny hollow hierarchical structure for photocatalytic mineralization of VOCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 400, 15 nov. 2020.

MA, B. *et al.* Preparation of ternary reduced graphene oxide/BiOBr/TiO₂ nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of p-chloronitrobenzene under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 551, 15 jun. 2021.

MAKAL, P.; DAS, D. Self-doped TiO₂ nanowires in TiO₂ -B single phase, TiO₂ -B/anatase and TiO₂ -anatase/rutile heterojunctions demonstrating individual superiority in photocatalytic activity under visible and UV light. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 1106–1115, 15 out. 2018.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.

MALENGREAU, C. M. *et al.* Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 726–738, 2017.

MANASA, M.; CHANDEWAR, P. R.; MAHALINGAM, H. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin & norfloxacin and disinfection studies under solar light using boron & cerium doped TiO₂ catalysts synthesized by green EDTA-citrate method. **Catalysis Today**, v. 375, p. 522–536, 1 set. 2021.

MANIQUE, M. C. *et al.* Application of hydrothermally produced TiO₂ nanotubes in photocatalytic esterification of oleic acid. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 206, p. 17–21, 1 abr. 2016.

MANOJ, D. *et al.* Tailoring the heterojunction of TiO₂ with multivalence CeO₂ nanocrystals - for detection of toxic 2-aminophenol. **Food and Chemical Toxicology**, v. 165, 1 jul. 2022.

MARCOS, P. S. *et al.* Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, n. 2–3, p. 125–131, 25 jun. 2008.

MARTIN, M. V.; ALFANO, O. M.; SATUF, M. L. Cerium-doped TiO₂ thin films: Assessment of radiation absorption properties and photocatalytic reaction efficiencies in a microreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, 1 dez. 2019.

MARTINS, P. M. *et al.* Improving photocatalytic performance and recyclability by development of Er-doped and Er/Pr-codoped TiO₂/Poly(vinylidene difluoride)-trifluoroethylene composite membranes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 48, p. 27944–27953, 4 dez. 2014.

MATHEW, S. *et al.* Effect of chalcogens (S, Se, and Te) on the anatase phase stability and photocatalytic antimicrobial activity of TiO₂. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 2458–2464, 2020.

MATOH, L. *et al.* Photocatalytic sol-gel/P25 TiO₂ coatings for water treatment: Degradation of 7 selected pharmaceuticals. **Ceramics International**, 21 set. 2022.

MAZIERSKI, P. *et al.* On the excitation mechanism of visible responsible Er-TiO₂ system proved by experimental and theoretical investigations for boosting photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 527, 15 out. 2020.

MEKSI, M. *et al.* Effect of cerium content and post-thermal treatment on doped anisotropic TiO₂ nanomaterials and kinetic study of the photodegradation of formic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 162–170, 1 dez. 2015.

MIAO, F. *et al.* Dye-sensitized solar cells based on Au/SnS/TiO₂ sensitized by natural dye. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 21, p. 704–711, nov. 2022.

MICHAL, R. *et al.* Photocatalytic and photodisinfectant activity of sulfated and Eu doped anatase against clinically important microorganisms. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5745–5756, maio 2014.

MIKOLAJCZYK, A. *et al.* Visible-light photocatalytic activity of rare-earth-metal-doped TiO₂: Experimental analysis and machine learning for virtual design. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 346, 5 jun. 2024.

MIKRUT, P. *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ polymorph B revisited: physical, redox, spectroscopic, and photochemical properties of TiO₂(B)/anatase series of titanium dioxide materials. **Materials Today Sustainability**, v. 10, 1 dez. 2020.

MILLS, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 144–149, 30 nov. 2012.

____. Supersensitive test of photocatalytic activity based on ISO 22197-1:2016 for the removal of NO. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 400, 1 set. 2020.

MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 237, p. 7–23, 1 jun. 2012.

MISHRA, S. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue using monometallic and bimetallic Bi-Fe doped TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 171, p. 106518, nov. 2022.

MIWA, M. *et al.* Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, v. 16, n. 13, p. 5754–5760, 27 jun. 2000.

MRÁZEK, J. *et al.* Synthesis and crystallization mechanism of europium-titanate $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Crystal Growth**, v. 391, p. 25–32, 1 abr. 2014.

NASIR, M. *et al.* Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO_2 prepared through hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 388–397, 15 jan. 2014.

NGUYEN, V. M.; NGUYEN, T. D. CdS/Au/ TiO_2 Nanowire Composite as Selective, Sensitive and Reliable Immunosensors for Detecting Octachlorostyrene under Visible Light. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 347, p. 113908, nov. 2022.

NIKHILA, M. P. *et al.* Copper oxide modified biphasic titania for enhanced hydrogen production through photocatalytic water splitting. **Results in Engineering**, v. 20, 1 dez. 2023.

PADMANABHAN, N. T.; JOHN, H. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 1 out. 2020.

PANAHI-KALAMUEI, M. *et al.* Synthesis and characterization of CeO_2 nanoparticles via hydrothermal route. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1301–1305, 25 jan. 2015.

PARRINO, F.; PALMISANO, L. Synthesis and characterization of titanium dioxide and titanium dioxide - based materials. *Em: Titanium Dioxide (TiO_2) and its Applications Metal Oxides Series*. Holanda: Elsevier, 2021. p. 88–165.

PATEL, P. C. *et al.* The influence of sunlight on taxi driver productivity. **Journal of Business Research**, v. 115, p. 456–468, 1 jul. 2020.

PAUMO, H. K. *et al.* TiO₂ assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 331, p. 115458, 1 jun. 2021.

PEREIRA, M. DE S. *et al.* Photocatalytic discoloration of methylene blue by TiO₂ P25 under UV light using ISO 10678 standard as a guide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 435, 1 fev. 2023.

PIĄTKOWSKA, A.; SZYMAŃSKI, K.; MOZIA, S. Effect of sulfur on the solar light photoactivity of TiO₂-based photocatalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 195, p. 721–731, 1 jul. 2023.

PIKUDA, O. *et al.* Micro-mesoporous N-doped brookite-rutile TiO₂ as efficient catalysts for water remediation under UV-free visible LED radiation. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 109–116, 2017.

POO-ARPORN, Y. *et al.* Photocatalytic oxidation of thiophene over cerium doped TiO₂ thin film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 93, p. 21–27, 1 abr. 2019.

POPLAVKO, Y. M. Quasiparticles in solids. *Em*: **Electronic Materials**. Holanda: Elsevier, 2019. p. 121–164.

PRAKASH, J. *et al.* Novel rare earth metal-doped one-dimensional TiO₂ nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. **Materials Today Sustainability**, v. 13, 1 set. 2021.

RADHA, E. *et al.* Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO₂ thin films. **Journal of Luminescence**, v. 244, 1 abr. 2022.

RAN, J. *et al.* Accurate quantification of TiO₂(B)'s phase purity via Raman spectroscopy. **Green Energy and Environment**, v. 8, n. 5, p. 1371–1379, 1 out. 2023.

REDDY, P. A. K. *et al.* Novel approach for the synthesis of nitrogen-doped titania with variable phase composition and enhanced production of hydrogen under solar irradiation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 253–260, 25 set. 2017.

REGHUNATH, S.; PINHEIRO, D.; KR, S. D. A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications. **Applied Surface Science Advances**, v. 3, p. 100063, 1 mar. 2021.

REGO, E. *et al.* Decolouration of Orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1–2, p. 109–114, 28 fev. 2009.

RELI, M. *et al.* Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 108–116, 1 nov. 2015.

RENGIFO-HERRERA, J. A.; OSORIO-VARGAS, P.; PULGARIN, C. A critical review on N-modified TiO₂ limits to treat chemical and biological contaminants in water. Evidence that enhanced visible light absorption does not lead to higher degradation rates under whole solar light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 425, 5 mar. 2022.

RESZCZYŃSKA, J. *et al.* Lanthanide co-doped TiO₂: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 333–345, 15 jul. 2014.

____. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 40–49, 2015.

____. Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 825–837, 1 fev. 2016.

REYNOSO DE LA GARZA, A. *et al.* Visible LED active photocatalyst based on cerium doped titania for Rhodamine B degradation: Radical's contribution, stability and response surface methodology optimization. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 176, 15 jun. 2024.

RIAZ, R. *et al.* Self-assembled nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs) over graphene sheets for superb electro-photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 480, p. 1035–1046, 30 jun. 2019.

RIBEIRO, A. *et al.* Nitrogen assisted one-step hydrothermal synthesis of commercial TiO₂ for methylene blue degradation under visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 50, n. 18, p. 34240–34250, 15 set. 2024.

RODRÍGUEZ, P. A. O. *et al.* LED visible-light activated mesoporous TiO₂: A better understanding about carbon role in the photocatalytic performance of solid. **Catalysis Today**, v. 372, p. 198–210, 15 jul. 2021.

RUZIMURADOV, O. *et al.* Structural and optical properties of sol-gel synthesized TiO₂ nanocrystals: Effect of Ni and Cr (co)doping. **Optical Materials**, v. 143, 1 set. 2023.

SALIBY, I. EL *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over hydrogen-titanate nanofibres produced by a peroxide method. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4115–4125, 1 ago. 2013.

SAVINKINA, E. V. *et al.* A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. **Inorganica Chimica Acta**, v. 532, 1 mar. 2022.

SAYAHI, H. *et al.* TiO₂ nanorods integrated with titania nanoparticles: Large specific surface area 1D nanostructures for improved efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Solar Energy**, v. 215, p. 311–320, 1 fev. 2021.

SCANLON, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 798–801, set. 2013.

SCHNEIDER, J. T. *et al.* Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 27, p. 15723–15733, 21 jul. 2020.

SERRANO-LOTINA, A. *et al.* Zeta potential as a tool for functional materials development. **Catalysis Today**, 2022.

SHARD, A. G. Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg K α X-rays. **Surface and Interface Analysis**, v. 46, n. 3, p. 175–185, mar. 2014.

SHAYEGAN, Z.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Surface fluorinated Ce-doped TiO₂ nanostructure photocatalyst: A trap and remove strategy to enhance the VOC removal from indoor air environment. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, 1 dez. 2020.

SHRESTHA, R. *et al.* Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.

SILVA, A. L. DA *et al.* Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5113–5122, 1 mar. 2016.

SILVA, A. L. DA *et al.* Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1002–1017, 1 abr. 2018.

SILVA, A. L. DA; DONDI, M.; HOTZA, D. Self-cleaning ceramic tiles coated with Nb₂O₅-doped-TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11986–11991, 15 out. 2017.

SIMON, S. M. *et al.* Recent advancements in multifunctional applications of sol-gel derived polymer incorporated TiO₂-ZrO₂ composite coatings: A comprehensive review. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, 1 dez. 2021.

SINHA, S. *et al.* Structural, optical and antibacterial performance of the Mg doped TiO₂ nanoparticles synthesized using sol-gel method. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

SOLÍS, R. R. *et al.* A review on alkaline earth metal titanates for applications in photocatalytic water purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, 1 abr. 2021.

SRIVASTAVA, V.; SINGH, P. K.; SINGH, P. P. Recent advances of visible-light photocatalysis in the functionalization of organic compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 50, p. 100488, 1 mar. 2022.

STOJADINOVIĆ, S. *et al.* Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 218–228, 1 maio 2016.

SUBRAMANIAM, M. N. *et al.* Photocatalytic degradation of aerobically treated palm oil mill effluent using titania nanotubes prepared via hydrothermal technique. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1813–1817, 2020.

SUI, Y. *et al.* Superior sodium storage in anatase/bronze TiO₂ nanofibers through surface phosphorylation. **Applied Surface Science**, v. 606, 30 dez. 2022.

SUN, B. *et al.* Preparation and antibacterial activities of Ag-doped SiO₂-TiO₂ composite films by liquid phase deposition (LPD) method. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 24, p. 10085–10089, dez. 2007.

TAN, K. B. *et al.* Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 13 jul. 2015.

TANG, XIAOYU *et al.* DFT and experimental study on visible-light driven photocatalysis of rare-earth-doped TiO₂. **Vacuum**, v. 200, n. 110972, 1 jun. 2022.

TANG, XIAOQIAN *et al.* Polyaniline-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ with tunable OV's and enhanced photocatalytic performance for destruction of rhodamine B and ciprofloxacin. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 169, p. 110824, 1 out. 2022.

TAO, Y. *et al.* Distribution of rare earth elements (REEs) and their roles in plant growth: A review. **Environmental Pollution**, v. 298, n. 118540, 1 abr. 2022.

TERNA, A. D. *et al.* The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 272, p. 115363, 1 out. 2021.

TIAN, M. *et al.* Facile synthesis of rod-like TiO₂-based composite loaded with g-C₃N₄ for efficient removal of high-chroma organic pollutants based on adsorption-photocatalysis mechanism. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 141, n. 109517, 1 jul. 2022.

TOBALDI, D. M. *et al.* Nitrogen-modified nano-titania: True phase composition, microstructure and visible-light induced photocatalytic NO_x abatement. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 231, p. 87–100, 19 ago. 2015.

TOUATI, A. *et al.* Photocatalytic degradation of textile wastewater in presence of hydrogen peroxide: Effect of cerium doping titania. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 36–44, 25 mar. 2016.

TRAN, V. A. *et al.* Application of nitrogen-doped TiO₂ nano-tubes in dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 515–522, 31 mar. 2017.

VAIANO, V. *et al.* Photocatalytic and Antistain properties of ceramic tiles functionalized with tungsten-doped TiO₂. **Chemical Engineering Transactions**, v. 39, n. Special Issue, p. 499–504, 2014.

VELARDI, L. *et al.* Synthesis and doping of TiO₂ thin films via a new type of laser plasma source. **Vacuum**, v. 184, 1 fev. 2021.

VENTURINI, J. *et al.* Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications. **Applied Surface Science**, v. 464, p. 351–359, 15 jan. 2019.

VICENT, M. *et al.* Preparation of high solids content nano-titania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 185–194, jan. 2012.

VIEIRA, G. B. *et al.* CeO₂/TiO₂ nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 325–336, 15 fev. 2018.

____. Tuning the photoactivity of TiO₂ nanoarchitectures doped with cerium or neodymium and application to colour removal from wastewaters. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 42, n. 7, p. 1038–1052, 2021.

WAHAB, I. F. *et al.* Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 23, p. 687–714, mar. 2023.

WANG, B. *et al.* A comparative study about the influence of metal ions (Ce, la and V) doping on the solar-light-induced photodegradation toward rhodamine B. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1444–1451, 10 jun. 2015.

WANG, L. *et al.* The Ovs surface defecting of an S-scheme g-C₃N₄/H₂Ti₃O₇ nanoheterostructures with accelerated spatial charge transfer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 645, p. 639–653, 1 set. 2023.

WANG, Q. *et al.* A new type of activated carbon fibre supported titanate nanotubes for high-capacity adsorption and degradation of methylene blue. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 605–614, 20 out. 2018.

WANG, R. *et al.* Existence form of lathanum and its improving mechanism of visible-light-driven La-F co-doped TiO₂. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 1, p. 39–45, 1 jan. 2020.

WANG, T. *et al.* Hydrothermal reduction of commercial P25 photocatalysts to expand their visible-light response and enhance their performance for photodegrading phenol in high-salinity wastewater. **Applied Surface Science**, v. 480, p. 896–904, 30 jun. 2019.

WANG, W. *et al.* Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 34, p. 232–247, 1 ago. 2015.

WANG, X. *et al.* Fabrication of superhydrophilic self-cleaning SiO₂–TiO₂ coating and its photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 48, n. 14, p. 20033–20040, 15 jul. 2022.

WANG, Y. *et al.* Novel synthesis of N-doped TiO₂ flower-like microspheres with excellent photocatalytic activity for removal of Cr(VI) and methylene blue. **Materials Letters**, v. 334, n. 133745, 1 mar. 2023.

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 25 mar. 2019.

WOJTYŁA, S.; BARAN, T. Insight on doped ZnS and its activity towards photocatalytic removing of Cr(VI) from wastewater in the presence of organic pollutants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 103–112, 15 jun. 2018.

WU, J.; ZHENG, W.; CHEN, Y. Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 33, p. 100580, 1 fev. 2022.

XIAO, Y. *et al.* In-situ regulation of hollow TiO₂ with tunable anatase/rutile heterophase homojunction for promoting excellent photocatalytic degradation of pesticides. **Ceramics International**, v. 49, p. 38070–38080, set. 2023.

XIONG, Z. *et al.* Efficient photocatalytic reduction of CO₂ into liquid products over cerium doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-ignited method. **Fuel Processing Technology**, v. 135, p. 6–13, 1 jul. 2015.

XOCHIHUA JUAN, J. L. *et al.* TiO₂ doped with europium (Eu): Synthesis, characterization and catalytic performance on pesticide degradation under solar irradiation. **Catalysis Today**, v. 394–396, p. 304–313, 1 jul. 2022.

XU, G. *et al.* Nitrogen-doped mixed-phase TiO₂ with controllable phase junction as superior visible-light photocatalyst for selective oxidation of cyclohexane. **Applied Surface Science**, v. 536, 15 jan. 2021.

XU, S. *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 379, n. 1–3, p. 169–175, 20 abr. 2011.

XU, X. G. *et al.* Electronic, optical, and magnetic properties of Fe-intercalated H₂Ti₃O₇ nanotubes: First-principles calculations and experiments. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 16, 2006.

YADAV, V.; SAINI, V. K.; SHARMA, H. How different dopants leads to difference in photocatalytic activity in doped TiO₂? **Ceramics International**, v. 46, n. 17, p. 27308–27317, 1 dez. 2020.

YAN, J. K.; KANG, K. Y.; GAN, G. Y. Grain boundary segregation and the formation mechanism of secondary-phase in (Ce,Nb)-codoped TiO₂ ceramics. **Materials and Design**, v. 99, p. 155–162, 5 jun. 2016.

YAN, X. *et al.* Effect of Anatase TiO₂ on Electrochemical Properties of Elongated Bending TiO₂-Bronze nanowires for Lithium Ion Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 191, p. 661–668, 10 fev. 2016.

YE, X. *et al.* Rational synthesis and lithium storage properties of hierarchical nanoporous TiO₂(B) assemblies with tailored crystallites and architectures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 600, p. 530–536, 15 out. 2021.

YU, T. *et al.* Characterization, activity and kinetics of a visible light driven photocatalyst: Cerium and nitrogen co-doped TiO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 86–92, 15 fev. 2010.

YU, Y.; HUANG, H. Coupled adsorption and photocatalysis of g-C₃N₄ based composites: Material synthesis, mechanism, and environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, 1 fev. 2023.

YURTSEVER, H. A.; ÇİFTÇIOĞLU, M. The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 1336–1353, 25 fev. 2017.

ZALAS, M. Synthesis of N-doped template-free mesoporous titania for visible light photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 230, p. 91–96, 2014.

ZHANG, F. *et al.* Unraveling the energy storage mechanism of biphasic TiO₂(B)/TiO₂(A) slurry and its application in lithium slurry battery. **Materials Today Energy**, p. 101417, dez. 2023.

ZHANG, W. *et al.* Enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over N, Eu co-doped TiO₂: Insight into the synergistic effect of N and Eu. **Applied Catalysis A: General**, v. 650, 25 jan. 2023.

ZHANG, Y. *et al.* Preparation and antibacterial activity of Ag/TiO₂-functionalized ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 48, n. 4, p. 4897–4903, 15 fev. 2022.

ZHANG, Y. *et al.* Preparation and properties of highly refractive SmO₃/2-TiO₂-HfO₂ glasses by aerodynamic levitation. **Ceramics International**, v. 50, n. 6, p. 8987–8996, 15 mar. 2024.

ZHAO, H. *et al.* A crystallization method for preparation of anatase-based glass-ceramic glaze. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 4, p. 1725–1729, 1 abr. 2019.

ZHAO, Y. *et al.* Classification and catalytic mechanisms of heterojunction photocatalysts and the application of titanium dioxide (TiO₂)-based heterojunctions in environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 1 jun. 2022.

ZHOU, F. *et al.* N-doped TiO₂/sepiolite nanocomposites with enhanced visible-light catalysis: Role of N precursors. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 9–17, 15 dez. 2018.

_____. TiO₂/Sepiolite nanocomposites doped with rare earth ions: Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 274, p. 25–32, 15 jan. 2019.

____. Fabrication of europium-nitrogen co-doped TiO₂/Sepiolite nanocomposites and its improved photocatalytic activity in real wastewater treatment. **Applied Clay Science**, v. 197, 1 nov. 2020.

ZHU, G. N.; WANG, C. X.; XIA, Y. Y. Structural transformation of layered hydrogen trititanate (H₂Ti₃O₇) to TiO₂(B) and its electrochemical profile for lithium-ion intercalation. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 5, p. 2848–2853, 1 mar. 2011.

ZHU, J. *et al.* Rutile-coated b-phase TiO₂ heterojunction nanobelts for photocatalytic H₂ evolution. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 10, p. 10349–10359, 23 out. 2020.

ZHU, Q. *et al.* Recent advances in nanotechnology-based functional coatings for the built environment. **Materials Today Advances**, v. 15, p. 100270, ago. 2022.

ZOU, M. *et al.* Visible light photocatalysts (Fe, N):TiO₂ from ammonothermally processed, solvothermal self-assembly derived Fe-TiO₂ mesoporous microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 195, p. 259–267, 1 jul. 2017.

ZOU, X. *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic by 0D/2D TiO₂(B)/BiOCl Z-scheme heterojunction: Performance, reaction pathways, and mechanism investigation. **Applied Surface Science**, v. 630, 1 set. 2023.