

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Fotocatálise heterogênea do TiO_2 com adição de cobre para a descoloração
dos corantes RhB e AM**

Francielen San Martins Rodrigues

Pelotas, 2023

Francielen San Martins Rodrigues

Fotocatálise heterogênea do TiO_2 com adição de cobre para a descoloração dos corantes RhB e AM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava
Coorientadores: Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer
Dra. Cátia Liane Ücker

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

R696f Rodrigues, Francielen San Martins

Fotocatálise heterogênea do TiO_2 com adição de cobre para a descoloração dos corantes RhB e AM / Francielen San Martins Rodrigues ; Sergio da Silva Cava, orientador ; Mateus Meneghetti Ferrer, Cátia Liane Ücker, coorientadores. — Pelotas, 2023.

77 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Azul de metileno. 2. TiO_2 . 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Rodamina B. I. Cava, Sergio da Silva, orient. II. Ferrer, Mateus Meneghetti, coorient. III. Ücker, Cátia Liane, coorient. IV. Título.

CDD : 620.11063

Francielen San Martins Rodrigues

Fotocatálise heterogênea do TiO_2 com adição de cobre para a descoloração dos corantes RhB e AM

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 19 de julho de 2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Cícero Coelho de Escobar

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Luciano Timm Gularte

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Dedico aos meus pais e irmão, Marenilda, Mario Fernando e João Vitor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de desenvolver minha pesquisa mais uma vez nas dependências públicas e proporcionar-me o título de Bacharel em Engenharia de Materiais e na sequência o título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

A coordenação do curso por desempenhar um papel fundamental para existência e progresso do curso e sempre buscar novas oportunidades ao seus alunos. Aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ e FAPERGS pelos incentivos e ajudas financeiras de custeio as pesquisas realizadas nas instituições brasileiras de ensino.

Aos meus professores que ao longo do tempo ensinaram-me e tornaram possível a abertura de novas oportunidades ao longo dos anos passados e dos que estão por vir. Em especial, aos professores do laboratório de pesquisa CCAF, no qual passei logos anos da minha formação aprendendo e ajudando novos alunos, o que me proporcionou crescimento profissional, obrigada Prof. Dr. Sergio da Silva Cava, Profa. Dra. Cristiane Wienke Raubach e Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer.

Ainda agradecendo aos professores, saliento meu orientador Sergio da Silva Cava pelo aceite da orientação e ao meu coorientador Mateus Meneghetti Ferrer por todo amparo, ensinamento e conselhos ao longo de todo período da formação. Não menos especial, agradeço minha coorientadora Dra. Cátia Liane Ücker, que sempre esteve presente e me guiou em grande parte dos meus trabalhos, desde a graduação.

Aos meus colegas de trabalho, no qual passamos por diversos momentos de tensão, alegrias, tristezas e medos, que ficamos inseguros com nós mesmo, mas sempre tentamos nos ajudar para ver o sucesso um do outro e que com muito empenho, fomos sempre capazes de superar todos os obstáculos.

Agradeço também as parcerias entre laboratórios e universidade que possibilitaram a obtenção das análises que compõem esse trabalho. São elas a Universidade Federal do ABC que proporcionou a análise de DRX e Raman das amostras, a Universidade Federal do Rio Grande, em especial ao ceme-sul que proporcionou as imagens de MEV, a Universidade Federal de São Carlos, por disponibilizar as micrografias TEM e a Universidade Federal de Pelotas pelas análises de UV-Vis e FTIR.

Durante essa trajetória, meus pais e meu irmão foram pessoas importantes, que jamais deixaram eu desistir em meio as dificuldades. Seguraram na minha mão e

me deram força para concluir mais essa etapa e conquistar o título de Mestre. A minha falecida avó, que partiu durante minha formação na graduação, mas que com todos ensinamentos e carinho foi também uma pessoa importante na minha construção como pessoa. E, a um grande amigo que tem feito parte de diversos momentos na minha vida, sempre me dando apoio e me ajudando a evoluir.

'It is important to know what you can do and what you can't do. If you have strength of mind and persistence, you will succeed at the end.'

PHILIP DORMER STANHOPE CHESTERFIELD.

RESUMO

RODRIGUES, Francielen San Martins. **Fotocatálise heterogênea do TiO_2 com adição de cobre para a descoloração dos corantes RhB e AM.** Orientador: Sergio da Silva Cava. 2023. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Efluentes são poluentes derivados do aumento global na produção de diversos produtos para diferentes usos. As indústrias são grandes responsáveis pela contaminação das águas, assim como pelo uso de materiais em várias aplicações. Destacam-se os corantes sintéticos orgânicos, como a Rodamina B (RhB) e o Azul de metileno (AM), encontrados na indústria alimentícia, de papel, no tingimento de tecidos, em cosméticos e pesticidas. Neste trabalho testamos a descoloração dos corantes RhB e AM por meio da fotocatalise heterogênea, utilizando semicondutores de TiO_2 com adição de diferentes concentrações de cobre na rede cristalina. O TiO_2 foi sintetizado por meio da Síntese solvotérmico Assistida por Micro-ondas (SAM), inserindo defeitos na estrutura cristalina por meio da adição de cobre, para fins comparativos. Os materiais em pó foram analisados por técnicas como Difração de Raios-X, para determinar as fases cristalinas e as composições dos pós cerâmicos; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para identificar a morfologia; Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN), para obter os modos vibracionais; Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), para indicar os grupos funcionais; Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), para identificar o tamanho das partículas; Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), para medidas do *band gap* e absorvância para obter os dados de descoloração. Observou-se que a adição de cobre reduziu a eficiência da descoloração dos corantes. A maioria dos materiais descoloriu o corante em 100% nos tempos de 90 minutos para a RhB e 60 minutos para o AM. A avaliação dos buracos, radicais hidroxila e elétrons, utilizando-se dos sequestradores ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), álcool isopropílico (AI) e nitrato de prata (NP), no processo mostrou perda de eficiência nos resultados, com evolução apenas no caso do nitrato de prata. Os demais, indicando a importância dos buracos e dos radicais hidroxila no processo de fotodegradação catalítica.

Palavras-chave: Azul de metileno. TiO_2 . Fotocatálise Heterogênea. Rodamina B.

ABSTRACT

RODRIGUES, Francielen San Martins. **Heterogeneous photocatalysis of TiO₂ with copper addition for the decolorization of RhB and AM dyes.** Advisor: Sergio da Silva Cava. 2023. 77 f. Dissertation (Masters in Materials Engineering) – Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2023.

Effluents are pollutants derived from the global increase in the production of various products for different uses. Industries are major contributors to water contamination, as well as the use of materials in various applications. Synthetic organic dyes, such as Rhodamine B (RhB) and Methylene Blue (MB), commonly found in the food industry, paper production, fabric dyeing, cosmetics, and pesticides, are particularly noteworthy. In this study, we tested the discoloration of RhB and MB dyes through heterogeneous photocatalysis, using TiO₂ semiconductors with varying concentrations of copper in the crystal lattice. The TiO₂ was synthesized through the Solvothermal Assisted by Microwave Synthesis (SAM), introducing defects in the crystal structure through copper addition for comparative purposes. The powdered materials were analyzed using techniques such as X-Ray Diffraction to determine the crystalline phases and ceramic powder compositions; Scanning Electron Microscopy (SEM) to identify morphology; Raman Scattering Spectroscopy (RAMAN) to obtain vibrational modes; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to indicate functional groups; Transmission Electron Microscopy (TEM) to identify particle sizes; Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) for band gap measurements and absorbance to obtain discoloration data. It was observed that the addition of copper reduced the efficiency of dye discoloration. Most materials fully discolored the dye in 100% within 90 minutes for RhB and 60 minutes for MB. Evaluating holes, hydroxyl radicals, and electrons using the scavengers ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), isopropyl alcohol (IPA), and silver nitrate (AgNO₃) in the process showed efficiency loss results, with improvement observed only in the case of silver nitrate, indicating the importance of holes and hydroxyl radicals in the catalytic photodegradation process.

Keywords: Methylene Blue. TiO₂. Heterogeneous Photocatalysis. Rhodamine B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas de bandas possíveis a 0K. (1) e (2) estrutura de banda para os metais, (3) estrutura de banda para os semicondutores e (4) estrutura de banda para os isolantes.	25
Figura 2	Representação das estruturas cristalinas para as três formas alotrópicas do TiO ₂ : anatase, rutilo e broquita.	27
Figura 3	Comparação entre o aquecimento de síntese convencional e HAM/SAM.	31
Figura 4	Mecanismo físico-químico na BV e BC. Fonte: Nogueira; Jardim (1998)	34
Figura 5	Etapas de síntese para o TiO ₂ com adição de diferentes concentrações de cobre. Fonte: Próprio autor.	37
Figura 6	Microondas de síntese HAM/SAM utilizado para sintetização dos óxidos cerâmicos de características semicondutoras, localizado no campus Anglo, laboratório de pesquisa - (CCAF). Fonte: Riemke (2021)	38
Figura 7	Célula reacional e utensílios de vedação: 1- Manômetro revestido com a fita veda rosca; 2- Célula reacional sem acoplamento do manômetro; 3- Copo reacional de síntese; 4- Chave Allen para fechamento da célula com os parafusos; 5- Chave de aperto de parafuso; 6- Borracha de vedação; 7- Arruelas e porcas; 8- Parafusos de vedação; Fonte: Próprio autor	38
Figura 8	Pós de TiO ₂ nos percentuais (a) 0% adição de Cu (TiO ₂); (b) 0,5% de Cu; (c) 1% de Cu; (d) 2% de Cu. Fonte: Próprio autor.	39
Figura 9	Caixa de fotocatalise fechada, localizado no campus Anglo, laboratório de pesquisa - (CCAF). Fonte: Próprio autor.	42
Figura 10	Interior da caixa de fotocatalise com exposição das lâmpadas UV, localizado no campus Anglo, laboratório de pesquisa - (CCAF). Fonte: Próprio autor.	43
Figura 11	Solução de RhB e solução com RhB e semiconductor, pronto para o ensaio de fotocatalise heterogênea. Fonte: Próprio autor.	44
Figura 12	Difratograma para as amostras sintetizadas de TiO ₂ em diferentes percentuais de cobre. Fonte: Próprio autor.	45
Figura 13	Micrografia das amostras (a) TiO ₂ com aumento de 30.000x, (b) TiO ₂ com 0,5% de cobre e aumento de 30.000x, (c) TiO ₂ com 1% de cobre e aumento de 30.000x e (d) TiO ₂ com 2% de cobre e aumento de 30.000x.	47

Figura 14	Micrografias obtidas por TEM para os semicondutores a) TiO_2 e b) TiO_2 com adição de 2% de cobre. Os círculos em amarelo indicam aglomerações de partículas.	49
Figura 15	Micrografias TEM para o semicondutor TiO_2 , indicando a distância interplanar (101).	49
Figura 16	Espectros Raman para os semicondutores a base de TiO_2 com diferentes concentrações de cobre. Fonte: Próprio autor.	50
Figura 17	Espectros FTIR para os semicondutores a base de TiO_2 com diferentes concentrações de cobre. Fonte: Próprio autor.	52
Figura 18	Medidas de Energia de <i>band gap</i> obtidos por UV para os semicondutores TiO_2 e TiO_2 com diferentes percentuais. Fonte: Próprio autor.	53
Figura 19	Descoloração da RhB para os diferentes percentuais de cobre na rede do TiO_2	55
Figura 20	Descoloração do AM para os diferentes percentuais de cobre na rede do TiO_2 . Fonte: Próprio autor	55
Figura 21	Descoloração da RhB utilizando o TiO_2 e os sequestradores EDTA, Al e NP. Fonte: Próprio autor	59
Figura 22	Descoloração da RhB utilizando o TiO_2 com 0,5% Cu e os sequestradores EDTA, Al e NP. Fonte: Próprio autor	59
Figura 23	Descoloração do AM utilizando o TiO_2 e os sequestradores EDTA, Al e NP. Fonte: Próprio autor	61
Figura 24	Descoloração do AM utilizando o TiO_2 com 0,5% Cu e os sequestradores EDTA, Al e NP. Fonte: Próprio autor	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características do corante Rhb.	21
Tabela 2	Características do corante AM.	22
Tabela 3	Tamanho de cristalito dos semicondutores a base de TiO_2 com adição de 0; 0,5; 1 e 2% de cobre.	46
Tabela 4	Medidas de Energia de <i>band gap</i> para os diferentes percentuais de cobre na rede TiO_2	53
Tabela 5	Percentuais de descoloração da RhB e AM, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 e Cu-TiO_2 com adição de cobre.	56
Tabela 6	Percentuais de descoloração da RhB, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 , utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.	60
Tabela 7	Percentuais de descoloração da RhB, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 com 0,5% Cu, utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.	60
Tabela 8	Percentuais de descoloração do AM, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 , utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.	62
Tabela 9	Percentuais de descoloração do AM, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 com 0,5% Cu, utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Concentração
C ₀	Concentração inicial
CCAF	Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica
DRX	Difração de Raios-X
Eh	Potencial Redox
HAM	Hidrotérmico Assistida por Microondas
SAM	Solvotérmico Assistida por Microondas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POAs	Processos Oxidativos Avançados
pH	Potencial Hidrogeniônico
RhB	RhB
RAMAN	Espectroscopia Raman
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	Poluição por corantes	20
3.1.1	Rodamina B (RhB)	21
3.1.2	Azul de metileno (AM)	21
3.1.3	Descoloração da RhB e AM	22
3.2	Energia de Fermi e Teoria de Bandas	24
3.3	TiO ₂	26
3.4	Modificação de Óxidos Cerâmicos	27
3.5	TiO ₂ com adição de cobre	28
3.6	Síntese Hidrotérmica e solvotérmica Assistida por Microondas (HAM/SAM)	30
3.7	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	32
3.8	Fotocatálise Heterogênea	33
4	METODOLOGIA	35
4.1	Síntese dos materiais a base de TiO ₂	35
4.2	Caracterizações do Material	39
4.3	Descoloração de corantes por fotocatalise	41
4.3.1	Solução dos corantes e ensaio fotocatalítico	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Difração de Raios-X (DRX)	45
5.1.1	Tamanho de Cristalitos	46
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
5.4	Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN)	50
5.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
5.6	Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)	52
5.7	Fotocatálise Heterogênea	54
5.7.1	Descoloração da RhB e AM	54
5.7.2	Sequestradores	58
6	CONCLUSÃO	64

7 TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A água no planeta tem sido afetada devido a crescente demanda de uso de produtos considerados tóxicos, tornando-se assim, uma preocupação constante com a qualidade do recurso, do qual desempenha um papel vital para a sobrevivência das espécies no planeta (KUMAR et al., 2020).

Diversos podem ser os poluentes causadores de efeitos adversos quando descartados de forma incorreta, entre eles estão os metais pesados e os compostos orgânicos, onde este, compreendem os corantes sintéticos, hidrocarbonetos, fenóis, detergente e diversos outros compostos orgânicos que podem ser considerados poluentes graves para o meio ambiente (ALWARD; JAEEL; ISMAIL, 2020). Suas origens variam e em alguns casos são provenientes das ações humanas, como a utilização na agricultura, minas, indústria, cosméticas e têxtil (LAGHRIB et al., 2021; KUMAR et al., 2020; SAROHA; GHOSH, 2020).

Um dos problemas apontados pela poluição aquática é a inibição da fotossíntese, uma vez que a presença de partículas ou compostos que impeçam a passagem de luz parcial ou completamente no corpo d'água, prejudica a produção de nutrientes e de oxigênio necessária para continuidade da vida (SAROHA; GHOSH, 2020; GUO et al., 2020). Os contaminantes podem adentrar nos corpos hídricos de duas formas, a primeira partindo de forma detectável, sendo descartada diretamente no curso d'água e na forma de águas residuais de fontes distintas. Como formas de descartes indiretos, têm-se os compostos contendo corantes azoicos (LAGHRIB et al., 2021).

Os corantes são divididos em grupos classificados pela sua adesão às fibras ou pela sua estrutura química (GUARATINI; ZANONI, 2000). Esses corantes estão presentes em diversas aplicações no setor industrial, desde sua incorporação em alimentos até o uso em vestuário (SAHA; BHASKARA RAO, 2021). Um desses grupos inclui o corante rodamina B (RhB), que pertence à família dos xantenos e apresenta riscos devido às suas características tóxicas e cancerígenas (COSTA, 2009; GHAFURI et al., 2019). Outro corante amplamente utilizado é o Azul de metileno (AM), que pertence à família das fenotiazinas e também possui características tóxicas e carcinogênicas (TEIXEIRA et al., 2022).

Alguns estudos que envolvem o tratamento de águas contaminadas com esses efluentes utilizam semicondutores como alternativas capazes de realizar uma remoção eficiente desses poluentes quando associados a técnicas que envolvem energia solar. Para obter esses semicondutores, existem diversas rotas de síntese disponíveis, como precursores poliméricos, sol-gel, hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM), solvotérmica assistida por micro-ondas (SAM), entre outras (VARGAS-URBANO et al., 2022; MUGUNDAN et al., 2022; GONZÁLEZ-TEJERO et al., 2023).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são um conjunto de técnicas semelhantes, mas não idênticas, utilizadas no tratamento de águas com o objetivo de remover ou reduzir ao máximo os contaminantes que podem afetar gravemente diversas formas de vida, por meio da geração de radicais hidroxila (HUMELNICU et al., 2020). Alguns exemplos de POAs incluem precipitação química, adsorção e fotocatalise heterogênea e homogênea (DEWIL et al., 2017).

A fotocatalise heterogênea, uma das técnicas utilizadas nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), é uma das mais recentes e já tem mostrado resultados promissores (YAO et al., 2020). O princípio ativo dessa técnica ocorre através da formação de pares elétron/buraco (e^-/h^+) quando o semicondutor, um material com propriedades como *band gap*, é irradiado pela luz solar ou por uma fonte de luz artificial capaz de promover a migração de elétrons de uma banda de energia para outra, o que ocorre quando a energia é igual ou maior que o seu gap (VARGAS et al., 2018).

Devido às características físico-químicas desse processo, a fotocatalise heterogênea é amplamente utilizada na descoloração e redução de contaminantes emergentes, como corantes sintéticos, que são amplamente utilizados nas indústrias alimentícia, cosmética e têxtil (CAMARGO JUNIOR; IMADA, 2019; LI et al., 2018; WANG et al., 2020).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido semicondutor amplamente utilizado na indústria e possui estudos bem difundidos e resultados positivos quando utilizado em reações com radiação solar, como semicondutores em células solares e como catalisadores na fotocatalise heterogênea. Esse material possui um *band gap* de cerca de 3,2 eV quando não há outros materiais em sua estrutura cristalina, e pode ser obtido por meio de diferentes rotas de síntese. Já o TiO_2 com adição de cobre é uma modificação na estrutura cristalina do TiO_2 que ocorre pela adição de uma porcentagem de cobre à sua rede, o que provoca alterações na composição e nas propriedades do material, incluindo a mudança no valor do *band gap*. A escolha do cobre como elemento de impureza adicionado à estrutura do semicondutor foi feita devido à semelhança dos raios iônicos dos íons Cu^{+2} e dos íons Ti^{+4} .

Ao longo do texto, são apresentados alguns resultados do material semicondutor TiO_2 com diferentes percentuais de cobre adicionados, descrevendo os resultados desse material na aplicação de interesse do estudo, bem como as análises e proprie-

dades distintas que revelaram diferentes resultados para um mesmo material em uma mesma aplicação.

Em resumo, o trabalho traz como principal relevância a resposta dos contaminantes, em um sistema controlado, a base de semicondutores de TiO_2 , associado à técnica de fotocatalise heterogênea, que é uma das técnicas dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), na descoloração de corantes sintéticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a fotocatalise heterogênea de soluções diluídas de rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM) através do uso de TiO₂ sintetizado puro e contendo diferentes percentuais de cobre (0 a 2% em mol).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar TiO₂ com diferentes percentuais de cobre.
 - Variar a concentração de cobre de 0 a 2% em mol, utilizando o método Solvotérmico Assistido por Micro-ondas.
- Caracterizar os pós obtidos.
 - Identificar as fases presentes, através da técnica de DRX;
 - Identificar o tamanho das partículas, através do método Williamson Hall (W-H);
 - Analisar a morfologia e a dispersão das partículas, através da técnica de MEV;
 - Identificar os modos vibracionais e possíveis deslocamentos no espectro, através da técnica de Raman;
 - Identificar os grupos e vibrações das moléculas no comprimento de onda infra-vermelho, através do FTIR;
 - Obter a medida de energia de *band gap* através da técnica de UV-Vis;
 - Identificar a distância entre os planos e o plano correspondente ao pico principal do DRX do material através da técnica TEM;
- Realizar ensaios utilizando soluções diluídas dos corantes RhB e AM, avaliando a eficiência de descoloração dos corantes por meio de absorvância por UV-Vis, em função da adição de cobre ao TiO₂.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluição por corantes

Dentre os poluentes que impactam a qualidade de vida nos corpos hídricos, bem como a saúde humana e animal, os corantes orgânicos são amplamente utilizados em várias indústrias, como a têxtil, de papel, alimentícia, couro, farmacêutica e cosmética (SAHA; BHASKARA RAO, 2021). Entre eles, destacam-se corantes como a RhB, o AM, a Rosa Bengala e outros, que são regularmente empregados na indústria têxtil. Uma grande parte dos resíduos gerados durante os processos de síntese e processamento desses corantes acaba sendo descartada como águas residuais (RAFIQ et al., 2021).

Quando presentes em efluentes, as características dos corantes permitem que sua presença como contaminante seja observada mesmo em baixas concentrações, da ordem de 1 ppm, o que corresponde a 1 mg do corante em um litro de água (1 mg/L) (GUARATINI; ZANONI, 2000). A remoção desses corantes, seja por descoloração ou degradação molecular, ainda é pouco explorada por técnicas que propõem a eliminação da poluição de corantes de forma rápida, fácil e econômica (SAHA; BHASKARA RAO, 2021).

Com base na origem dos corantes utilizados na indústria têxtil, ainda não se sabe ao certo quando surgiram, mas há indícios de seu uso desde o início das civilizações. No Brasil, a origem dos corantes e sua utilização estão associadas à madeira conhecida como "Pau-Brasil", a partir da qual era extraído um pigmento de cores escuras, utilizado para tingir tecidos com tonalidades de vermelho, rosa e marrom (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

De acordo com Guaratini; Zanoni (2000), o tingimento de tecidos na indústria têxtil envolve diversas etapas, que são selecionadas com base nas características estruturais e na natureza das fibras, bem como na classificação e disponibilidade dos corantes. Durante o processo, existem três etapas consideradas importantes: montagem, fixação e tratamento final. Na montagem e fixação, ocorrem reações químicas que promovem a fixação do corante nas fibras do tecido. Posteriormente, na etapa de tra-

tamento final, a lavagem é realizada para remover o excesso de corante nas peças ou os corantes hidrolisados que não se fixaram às fibras durante as etapas anteriores.

Ainda de acordo com Guaratini; Zanoni (2000), as fibras podem ser classificadas em dois grandes grupos: fibras naturais, que são compostas por celulose e proteínas, e fibras sintéticas, como o acetato de celulose e as poliamidas. Existem quatro tipos de ligações possíveis entre a fibra e o corante. O corante, por sua vez, pode ser classificado de acordo com sua estrutura química ou pelo método de aderência à fibra. Alguns exemplos de grupos representativos são corantes reativos, corantes azoicos, corantes ácidos e corantes diretos.

3.1.1 Rodamina B (RhB)

A RhB é um corante pertencente à família das xantenos e possui características tóxicas que representam um risco para a saúde humana e outras formas de vida. A exposição a esse corante pode causar irritação nos olhos, nas vias aéreas e na pele, tanto em animais quanto em seres humanos. Estudos na literatura também abordam sua possível carcinogenicidade e neurotoxicidade. Além disso, a RhB é amplamente utilizada em várias indústrias, como a indústria de alimentos e têxtil. Ela também é utilizada como traçante para determinar o fluxo de água, permitindo visualizar sua direção, e em aplicações de biotecnologia, como microscopia de fluorescência e citometria de fluxo, entre outras aplicações (COSTA, 2009; GHAFURI et al., 2019; ALCANTARA et al., 2015).

A Tabela 1 apresenta dados da ficha de informações do produto da marca Merck, destacando algumas propriedades e características do corante RhB.

Tabela 1 – Características do corante Rhb.

Número Genérico	Número de classificação (45170)
Número de CAS	81-88-9
Grupos Cromóforos	-C=C- / -C=N- / Anel quinóide
Absorbância máxima no comprimento de onda	550 - 552 nm
Massa Molecular	479,01 g/mol
Fórmula Química	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Classe Ionização	Básico (valor de pH 3 - 4)
Solubilidade	15 g/l
Classe química	Xanteno

Fonte: Ficha técnica da estrutura molecular.

3.1.2 Azul de metileno (AM)

Entre os diversos grupos de corantes sintéticos produzidos e aplicados na indústria, o AM pertence à classe dos corantes reativos, com características catiônicas, que possuem o cátion N^+ em sua estrutura e faz parte da família das fenotiazinas. Esse

corante, como o nome sugere, confere às fibras uma coloração azul e é comumente utilizado no setor têxtil para tingir fibras como algodão e lã (SANTOS, 2020; OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018).

Além das aplicações de tingimento, também pode-se mencionar o uso do AM no tratamento de fungos em peixes e na inibição do processo de nitrificação, processos esses que podem causar poluição no meio aquático (CHANDARANA et al., 2021). Ainda de acordo com o autor Chandarana et al. (2021), a poluição marinha causada pelo AM resulta em várias disfunções na ecologia marinha, incluindo metabolismo anormal e deterioração da morfologia, com efeitos prejudiciais à saúde humana, como doenças associadas a necrose, náuseas, vômitos e irritação ocular. A Tabela 2 apresenta dados da ficha de informações do produto da marca Merck, destacando algumas propriedades e características do corante AM.

Tabela 2 – Características do corante AM.

Número de CAS	61-73-4
Absorbância máxima no comprimento de onda	660 - 665 nm
Massa Molecular	319,86 g/mol
Fórmula Química	$C_{16}H_{18}ClN_3S^* \times H_2O$ (x = 2 -3)
Classe Ionização	Básico (valor de pH 3)
Solubilidade	50 g/l
Classe química	Fenotiazina

Fonte: Ficha técnica da estrutura molecular.

3.1.3 Descoloração da RhB e AM

Tendo em vista os diferentes estudos realizados com diversos parâmetros a serem comparados, a literatura traz informações interessantes e relevantes sobre as sínteses e reações que ocorrem com os materiais no processo de descoloração de corantes, bem como o comportamento físico-químico desses materiais.

Em relação ao trabalho de Zhu et al. (2021), os autores e seus colaboradores discutem um difratograma do TiO_2 com múltiplas fases, bem como a adição do metal de transição cobre em sua rede cristalina. O estudo analisou concentrações de cobre variando de 0% a 4% e identificou picos correspondentes às fases anatase, rutilo e brookita para todos os materiais sintetizados. O objetivo principal era investigar o comportamento dessas fases na descoloração do corante RhB. A metodologia de síntese envolveu a formação de uma solução sol que foi posteriormente colocada em uma autoclave e submetida a um tratamento térmico a 180 °C por 12 horas. O material resultante passou por diversas análises, incluindo a identificação de fases, análise da morfologia, tamanho de partícula, além de medidas de luminescência e vibração atômica por Raman. Além do estudo das propriedades mencionadas, o autor apresenta os resultados em termos de descoloração do corante RhB, que era um dos objetivos do trabalho. Os percentuais de cobre adicionados à rede do TiO_2 mostraram-

se relevantes para os resultados obtidos. O autor observou uma perda de eficiência no processo de descoloração em concentrações mais elevadas de cobre devido à ação de centros de recombinação dos elétrons, prejudicando a descoloração. Os valores de descoloração obtidos para as amostras foram de 93,5%, 91,8%, 86,2% e 92,5% para os respectivos valores com adição de cobre mencionados anteriormente, tendo para o TiO_2 o valor de 90,0%. No entanto, sem a utilização dos semicondutores, o corante RhB não sofreu descoloração. Apesar da alegação de que a adição de cobre na rede do TiO_2 tenha dificultado o processo, os resultados obtidos foram melhores em comparação ao ensaio apenas com a solução de RhB.

Descrito em outro trabalho, Zhu et al. (2019), por meio da síntese hidrotérmica em uma etapa, os autores obtiveram o TiO_2 com adição de íons de cobre, variando seus percentuais de 0 a 4%. Através da confirmação dos picos com as fichas cristalográficas, observou-se que a fase predominante era o rutilo, com uma menor quantidade da fase anatase. Essas condições de síntese foram estabelecidas com temperatura de 20 °C e tempo de síntese de 12 horas. Além disso, o autor realizou análises como avaliação da área de superfície, medidas de vibração dos átomos e testes de descoloração de corantes por fotocatalise heterogênea. Ao contrário do trabalho discutido anteriormente por Zhu et al. (2021), desta vez o percentual de Cu na rede do TiO_2 apresentou o melhor desempenho na descoloração do corante RhB, atingindo um valor de 99,4% em 60 minutos. No entanto, o acréscimo de Cu na rede do TiO_2 para 4% voltou a prejudicar os resultados. Uma das justificativas apresentadas pelo autor é que o resultado de 99,4% de descoloração pode estar relacionado à constante da taxa de reação (2,3 x) maior do que apenas TiO_2 sem adição de Cu. Os resultados da análise de superfície por raios-X (XPS) demonstraram que na amostra do autor coexistiam tanto os íons de Cu^{2+} quanto os íons de Cu^+ , e que os íons de Cu^{2+} se combinam com os elétrons fotogeradores, formando os íons de Cu^+ , que promovem a taxa de separação dos elétrons fotogeradores e dos buracos de maneira distinta. Uma segunda análise refere-se à relação entre a área de superfície do material e a adição de 3% de cobre, que resultou em uma área de superfície maior em comparação ao TiO_2 sem adição de cobre.

Para o corante AM, os autores Mingmongkol et al. (2022) relatam em seu trabalho os resultados obtidos com o material a base de TiO_2 , variando os percentuais de cobre ao longo do texto. Inicialmente, é mencionado um material com 0,1% de cobre, seguido por outro com 0,5% e, por fim, um terceiro material com 1% de cobre na rede. Resumidamente, os pós foram sintetizados por meio de um método hidrotérmico, utilizando uma autoclave a uma temperatura de 180 °C por um período de 12 horas. Em seguida, foram secos a uma temperatura de 100 °C por 12 horas. A análise por difração de raios-X (DRX) revelou a presença das fases cristalinas nos materiais estudados. O TiO_2 sem adição de cobre apresentou predominantemente a fase anatase,

com uma menor quantidade da fase brookita. Já nos pós sintetizados com adição de cobre, apenas a fase anatase foi identificada. Um dos objetivos do autor era analisar o efeito da melhoria na descoloração do corante AM e na atividade antimicrobiana. Em relação à descoloração do AM no escuro, o TiO_2 sem adição de cobre descoloriu cerca de 20% de sua cor, enquanto os semicondutores com a adição dos íon de cobre no TiO_2 apresentaram descoloração em torno de 40%, também no intervalo de 30 minutos. Com a ação da luz, esses valores aumentaram, sendo que a adição de 0,1% de cobre na rede teve o melhor desempenho na atividade fotocatalítica do AM. Os autores também explica que a adição de cobre no TiO_2 pode gerar sub-bandas, que podem reduzir o "gap" do material. Essas sub-bandas podem atuar na captura de elétrons excitados, retardando a recombinação dos pares elétron/buraco e aumentando a tendência de geração do radical hidroxila. No processo de descoloração com o auxílio do TiO_2 contendo 0,1% de cobre, 100% da cor foi removida, enquanto os percentuais de 0,5% e 1% resultaram em perda de coloração de 95,83% e 92,17%, respectivamente.

Zou et al. (2020) sintetizaram as amostras de TiO_2 com adição de cobre por meio de um método de síntese solvotérmico, com os parâmetros definidos como 180 °C por 8 horas. O material foi caracterizado utilizando técnicas de análise, como DRX, XPS, FTIR, e ensaios fotocatalíticos. Os percentuais de cobre adicionados no TiO_2 para este estudo foram de 1%, 3%, 5%, 7% e 10%, e a fase identificada para todas as amostras foi brookita. No escuro, as amostras apresentaram uma taxa de descoloração do AM inferior a 10%. Quando submetidas à irradiação de luz, a amostra com 7% de cobre mostrou o resultado mais expressivo, com uma taxa de atividade fotocatalítica de 87% na descoloração do AM. Esse valor foi superior ao da amostra de TiO_2 isenta da impureza, com fase cristalina brookita, que apresentou uma taxa de 78% no mesmo período de tempo de 120 minutos de ensaio. Para confirmar esse resultado e justificar a perda de cor, a análise FTIR revelou a formação de bandas correspondentes a uma maior presença de grupos hidroxila na superfície das amostras com 7% de adição de cobre, em comparação com o comportamento das demais amostras na análise. Os demais semicondutores apresentaram valores de descoloração na ordem de 81% para a amostra com 1%, 80% para a amostra com 3%, 81% para a amostra com 5%, e 84% de descoloração para a amostra com 10% de cobre.

3.2 Energia de Fermi e Teoria de Bandas

Para discutir as propriedades elétricas dos materiais, é necessário abordar os conceitos de estados de energia de Fermi e condução em relação às bandas. A energia de Fermi é um aspecto fundamental para compreender os materiais. Em temperatura de zero Kelvin (0K), em materiais sólidos, os elétrons tendem a ocupar o estado de

energia mais baixo, também conhecido como estado fundamental. Esse estado é delimitado por uma superfície chamada nível de Fermi, e quando se refere ao nível mais alto, é chamado de energia de Fermi (LANG, 2022).

Nos metais, o espaçamento entre as bandas, conhecido como *band gap* ou simplesmente *gap*, é menor. Entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), é necessária uma energia muito baixa para que um elétron seja promovido de uma banda para outra. Isso ocorre porque a banda de condução está parcialmente ocupada, devido a facilidade de movimentação aleatória dos elétrons da BC para a BV (LANG, 2022; ATKINS; OVERTON, 2010).

Os isolantes são materiais que não conduzem eletricidade, pois apresentam uma distância muito grande entre suas BV e BC, o que impede os elétrons da BV de migrarem para a BC. Isso ocorre devido ao *gap* de energia ser grande e a banda mais alta estar totalmente ocupada, o que impossibilita a transição eletrônica, ou seja, os elétrons não podem se mover entre as bandas (CURCIO, 2016; LANG, 2022).

Os semicondutores são compostos específicos e bastante similares a materiais cerâmicos, apresentando propriedades elétricas intermediárias entre os materiais condutores de eletricidade e os isolantes (MORA; LUCAS; MARAN, 2010). Esses materiais se caracterizam por terem a BV totalmente preenchida por elétrons e a BC vazia, com um espaço entre elas chamado de *gap*.

Na Figura 1, é possível observar a excitação e migração do elétron excitado da BV para a BC em materiais isolantes e semicondutores. Essas são as quatro possíveis estruturas de bandas para esses materiais (CALLISTER W. D.; RETHWISCH, 2018; GOETZKE, 2019).

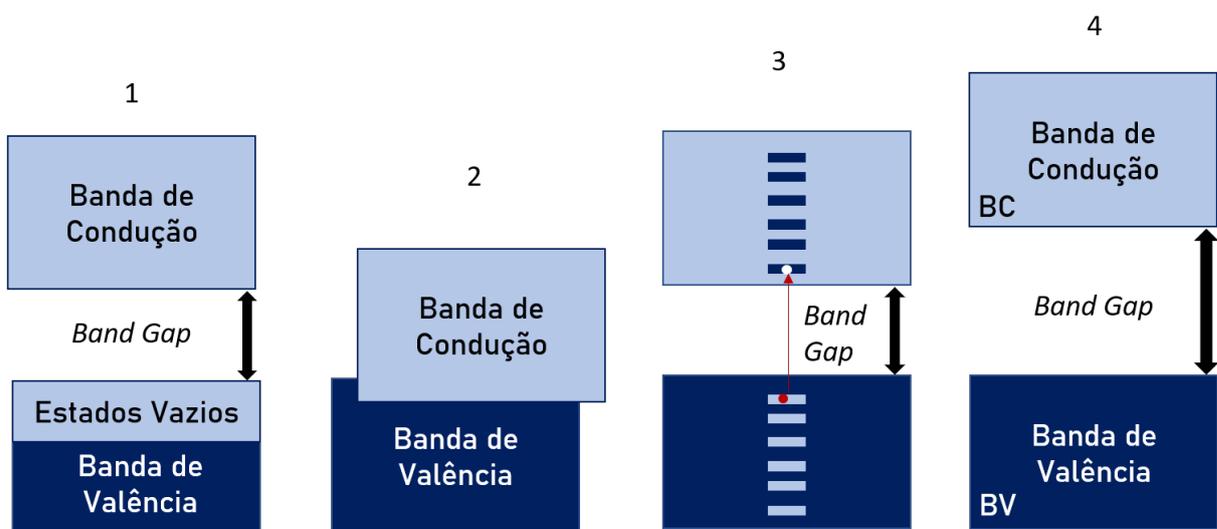


Figura 20: Estruturas de bandas possíveis a 0K. (1) e (2) estrutura de banda para os metais, (3) estrutura de banda para os semicondutores e (4) estrutura de banda para os metais. Fonte: Próprio autor.

Figura 1 – Estruturas de bandas possíveis a 0K. (1) e (2) estrutura de banda para os metais, (3) estrutura de banda para os semicondutores e (4) estrutura de banda para os isolantes. Fonte: Próprio autor.

A energia de *band gap*, que é a energia necessária para excitar um elétron, deve estar próxima da faixa visível e do UVA. Isso significa que a energia de *band gap* está entre 1,8 e 3,1 eV. Portanto, os semicondutores possuem um *gap* próximo a esses valores (HAGFELDT et al., 2010).

3.3 TiO₂

O TiO₂ é um óxido cerâmico semicondutor amplamente utilizado na indústria. Possui diversas aplicações, como pigmento em tintas e cosméticos, e é considerado um dos fotocatalisadores mais promissores devido às suas propriedades elétricas e estruturais. O TiO₂ se destaca pela sua estabilidade química, baixo custo, não toxicidade e alto poder de oxidação (MURUGAN; SAMUEL; RAVI, 2006; PAVASUPREE et al., 2008; DAI et al., 2018; LOW et al., 2018; YU et al., 2019).

Em relação à medida do *band gap*, o dióxido de titânio apresenta um valor de referência termodinamicamente estável de 3,0 eV para a fase rutilo, seguido por um *band gap* de 3,2 eV para a fase anatase (SHEIKH; SONI; LAKSHMI, 2022; MORETTI et al., 2021). No entanto, sua cor é branca e sua estabilidade química só é garantida no escuro. Quando exposto à radiação ultravioleta (UV), o material se torna ativado e inicia algumas de suas reações químicas (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005).

Três formas alotrópicas do TiO₂ são conhecidas: Anatase, Rutilo e Broquiita. Entre elas, a fase anatase é a mais amplamente estudada em pesquisas envolvendo fotodegradação heterogênea. Sua estrutura cristalina é tetragonal, com características piramidais. No contexto geral, a fase anatase é preferível para atuar como fotocatalisador, devido a sua elevada atividade catalítica. A fase rutilo, por sua vez, também possui estrutura cristalina tetragonal, mas os átomos estão dispostos de forma prismática. Isso a torna adequada para aplicações como pigmento em tintas brancas. Por último, a fase broquiita possui uma estrutura cristalina ortorrômbica e é considerada versátil em diversas aplicações, como pigmentos para tintas, protetores solares, eletrodos eletroquímicos, capacitores e até mesmo no setor de alimentos, onde pode ser utilizado como corante (MALEKSHAHI BYRANVAND et al., 2013; PUMA et al., 2008; MEACOCK et al., 1997).

Na sequência, a Figura 2, demonstra a disposição dos átomos para as estruturas cristalinas correspondentes as formas alotrópicas do TiO₂.

Diversos são os métodos utilizados para a obtenção desse material com características semicondutoras. Zhang et al. (2017) obteve o material por meio de síntese hidrotérmica, Wang et al. (2011) sintetizou-o pelo método solvotérmico, e Cui et al. (2016) conseguiu seu material por meio de um novo método que utiliza substratos de bambu e o processo sol-gel de forma combinada. Esses são apenas alguns dos métodos possíveis, além das rotas de síntese HAM e SAM, que foram utilizadas por outros

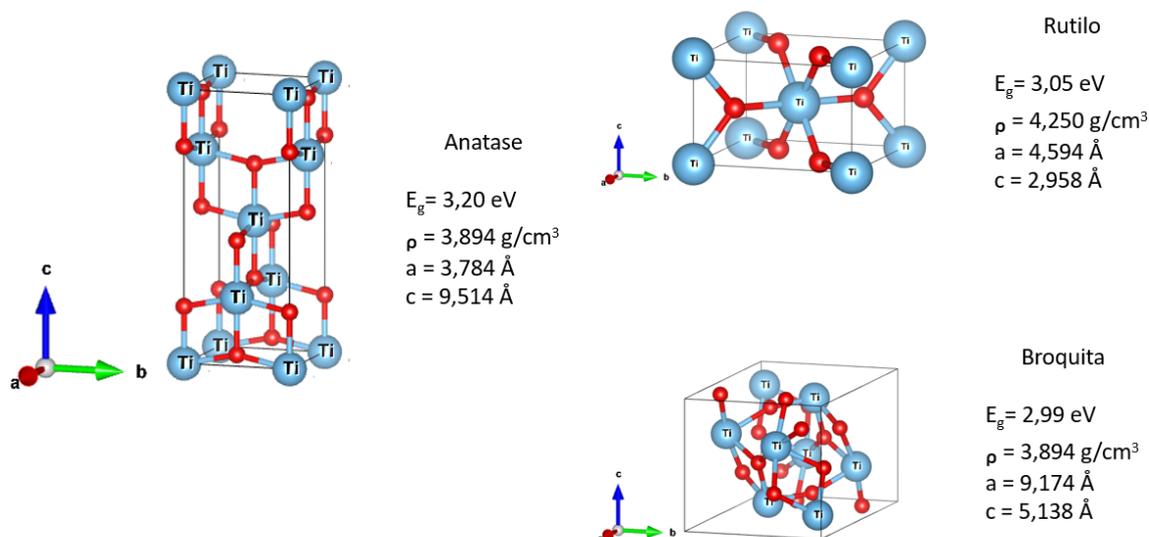


Figura 2 – Representação das estruturas cristalinas para as três formas alotrópicas do TiO_2 : anatase, rutilo e broquita.

Fonte: Adaptado utilizando dados de CIF e auxílio do programa Vesta.

autores na literatura, como Zhou; Li; Chen (2008); Hao; Gyawali; Lee (2016).

Assim como existem diversas rotas de obtenção, há uma variedade de morfologias possíveis para esses materiais, cada uma dependente dos parâmetros aplicados. Na literatura, algumas das morfologias citadas são principalmente nanoestruturas, como nanotubos, nanobastões, nanofios e estruturas mesoporosas (MALEKSHAHI BYRANVAND et al., 2013).

3.4 Modificação de Óxidos Cerâmicos

A modificação de óxidos cerâmicos pode ocorrer através da inserção de elementos de impureza em suas estruturas cristalinas. A seguir, estão descritos alguns dos tipos de defeitos que podem ocorrer em materiais com estrutura cristalina.

Quando se fala de um material sem defeitos, refere-se a estruturas cristalinas que seguem as redes de Bravais, onde existem arranjos cristalinos regulares (ASHCROFT; MERMIN, 2011). No entanto, na prática, é relativa a ocorrência de estruturas sem defeitos, pois elas nunca são perfeitamente preservadas devido as influências ambientais. Essas alterações, que podem ocorrer involuntariamente, podem afetar algumas propriedades do material, como parâmetros de rede, condutividade elétrica, características ópticas, entre outros. No entanto, nem sempre a modificação por imperfeições é considerada prejudicial. De fato, dependendo da aplicação em estudo, uma modificação pode resultar em melhorias significativas (SANTOS et al., 2014).

Dentre os defeitos, existem os defeitos pontuais, que são pequenas imperfeições no cristal ou pontos localizados dentro de sua estrutura cristalina. Esses defeitos po-

dem ser classificados em duas categorias: defeitos intrínsecos e defeitos extrínsecos (HAYES; STONEHAM, 2012).

Como defeitos intrínsecos, temos aqueles causados por vacâncias, interstícios ou anti-sítios no interior da rede cristalina. As vacâncias referem-se à ausência de um átomo ou íon em alguma posição dentro da estrutura cristalina, criando buracos ou vazios. Um exemplo da formação desses defeitos pode ocorrer durante a solidificação do material. Por sua vez, o defeito por interstício é formado pela presença de íons que não pertencem à rede cristalina ocupando posições e causando distorções na estrutura cristalina. Já os anti-sítios ocorrem quando um íon que deveria ocupar uma determinada posição encontra-se localizado fora do seu lugar esperado. (SANTOS et al., 2014).

Existem também os defeitos de Frenkel e Shottky, que ocorrem com frequência em sólidos iônicos e parcialmente iônicos. Nesses defeitos, é comum ocorrerem deslocamentos de átomos na rede cristalina, sendo eles responsáveis pelo transporte de cargas e íons nos cristais, além do transporte de massa (SANTOS et al., 2014).

Já os defeitos extrínsecos são de maior interesse nesse estudo, uma vez que são causados pela inserção de íons com características diferentes dos íons já presentes na estrutura cristalina. Esses defeitos são considerados dopantes ou impurezas (SANTOS et al., 2014).

O objetivo da adição do dopante é causar uma perturbação na rede cristalina, fazendo com que o dopante ocupe o local de um íon da rede original. É importante destacar que esse tipo de defeito está relacionado à mesma carga e tamanho do íon original da rede. Esses defeitos são considerados estequiométricos, o que significa que podem ter a mesma valência do hospedeiro ou valências diferentes, criando um mecanismo de compensação no arranjo para alcançar o equilíbrio (SANTANA et al., 2012).

3.5 TiO₂ com adição de cobre

Apesar do TiO₂ ser um material amplamente difundido e apresentar resultados promissores, sendo estudado em diversas aplicações em larga escala, seu *band gap* de 3,2 eV restringe sua utilização para a propriedade de emissão de fótons da luz solar. No entanto, é possível reduzir a energia de *band gap* do TiO₂ ao adicionar íons metálicos como Mn⁺², Fe⁺³, Cr⁺³, F⁺³, Cu⁺¹ ou Cu⁺² à sua rede cristalina. A adição de Cu tem sido especialmente estudada, pois reduz o *band gap* e melhora as atividades fotocatalíticas do material (UYGUNER-DEMIREL et al., 2022; YU et al., 2019).

A adição de cobre é desejável em comparação com outros íons devido à sua baixa toxicidade na natureza quando em baixas concentrações, sua abundância e sua natureza ecologicamente correta (BADAWI; ALTHOBAITI, 2021). Além disso, o cobre é

considerado o melhor dopante na rede do TiO_2 em termos de redução do *band gap*, pois desloca a absorção de luz para a região visível. Essa configuração atua como uma espécie de armadilha, inibindo a recombinação de portadores de carga por meio da formação de buracos e elétrons (RAGURAM; RAJNI, 2022).

Além dos efeitos na energia do *band gap*, a adição de cobre à rede do TiO_2 também altera a área de superfície do semiconductor e pode reduzir o tamanho dos cristalitos. Isso reforça os benefícios da inclusão do cobre, pois a modificação da absorção óptica para a região visível melhora as propriedades fotocatalíticas do material (MOMA; BALOYI, 2019).

Em relação aos defeitos causados na rede e às propriedades químicas e físicas do semiconductor, a adição de cobre pode criar uma barreira de Schottky, promovendo a separação dos portadores de carga (MOMA; BALOYI, 2019). Quanto aos métodos de síntese para os materiais a base de TiO_2 , eles podem ser realizados por meio de síntese hidrotérmico, sol-gel, co-precipitação e também por meio de SAM. Além disso, é possível obter diferentes percentuais de adição de Cu, o que resulta em modificações distintas nas propriedades do material conforme os percentuais adicionados são alterados (ZHU et al., 2019; SOKOIDANTO; TAUFIK; SALEH, 2020; NATEQ; CECCATO, 2019; CHENG et al., 2015).

O efeito da adição de cobre, Cu^{+1} e Cu^{+2} ao TiO_2 pode ser observado nas equações 1 e 2, respectivamente.



A literatura traz diversos estudos sobre a síntese e as aplicações do TiO_2 dopado com cobre, tanto como fotoânodo quanto como fotocatalisador, sendo ambos os usos relacionados à radiação solar, tanto na faixa do visível quanto no ultravioleta. A seguir, apresentaremos uma breve análise dos principais resultados encontrados em alguns desses trabalhos.

Os autores Ünlü; Özacar (2020), utilizando a rota de síntese HAM, produziu nanopartículas de TiO_2 com diferentes percentuais de cobre, incluindo 0,5%, 1% e 2%. A fase cristalina predominante foi a anatase, no entanto, acima de 1% de cobre foram observados picos de CuO no difratograma. Quanto à morfologia, as partículas mantiveram-se esféricas e aglomeradas. Como o objetivo do estudo era utilizar esse material como fotoânodo em células solares sensibilizadas por corantes, o semiconductor foi depositado em um substrato condutor. Os resultados mostraram que as melhores eficiências de conversão fotovoltaica foram alcançadas com os percentuais de 0,5% e 1% de adição de cobre, em comparação com as amostras sem adição (0%) e

com 2% de cobre. Isso indica que a alteração na estrutura do TiO_2 através da inserção de cobre resultou em maior eficiência devido aos defeitos introduzidos no material.

Reda; Khairy; Mousa (2020) também realizaram a síntese do mesmo material, utilizando uma combinação da rota de síntese por micro-ondas com a síntese sol-gel, conhecida como sol-gel assistido por micro-ondas. No trabalho, o autor identificou a fase cristalina anatase e observou uma morfologia de esferas aglomeradas para as partículas sintetizadas. Após a obtenção e caracterização do material, foram realizados ensaios como fotocatalisador para dois corantes diferentes: o alaranjado de metila e o azul de metileno, em duas faixas de irradiação. Os resultados obtidos foram os seguintes: sob irradiação na luz visível, o fotocatalisador apresentou uma taxa de degradação de 36% para o alaranjado de metila e 55% para o azul de metileno; sob irradiação no ultravioleta, a taxa de degradação foi de 18% para o alaranjado de metila e 34% para o azul de metileno.

Maragatha et al. (2017) utilizaram a rota HAM, no entanto, os parâmetros de síntese resultaram em uma fase cristalina diferente dos demais autores mencionados até o momento. Nesse estudo, a fase identificada foi a monoclinica. Em relação à morfologia do TiO_2 , sem adição de impureza na rede, observou-se uma aglomeração de partículas, enquanto que no material com adição de cobre como impureza na rede, a morfologia mostrou uma estrutura semelhante a uma flor. Essa foi mais uma diferença observada no trabalho de Maragatha et al. (2017) em relação aos estudos anteriores. Quanto ao uso do semiconductor, ele foi empregado como fotocatalisador no estudo da descoloração do corante azul de metileno. O percentual de remoção da cor alcançado foi de 60% sob irradiação no ultravioleta.

3.6 Síntese Hidrotérmica e solvotérmica Assistida por Microondas (HAM/SAM)

No ano de 1992, foi mencionado na literatura um artigo que relacionava a síntese hidrotérmica com a radiação microondas, propondo um novo método de síntese denominado de "*microwave-hydrothermal method*", que pode ser traduzido para o português como Método hidrotérmico por Micro-ondas.(KOMARNENI; ROY; LI, 1992).

Alguns anos depois, esse método vem sendo usado em larga escala para síntese de diversos materiais semicondutores, fazendo uso de diferentes solventes e mineralizadores (RIEMKE, 2021). Dentre as características que faz a HAM destacar-se dentro das mais variadas rotas de obtenção de óxidos cerâmicos semicondutores, está o baixo custo, rapidez de síntese, homogeneidade das partículas, baixa temperatura, bem como a eficiência e pureza das fases cristalinas para os materiais, além de impacto ambiental extremamente baixo, uma vez que o principal meio de reação é através do solvente água (RIEMKE, 2021; OCAKOGLU et al., 2015; SILVA et al.,

2019).

O mecanismo de formação dos compostos semicondutores utilizando da técnica de síntese HAM, parte do princípio de um aquecimento do meio aquoso pela ação de uma incidência de radiação eletromagnética. Ao ser incidida a radiação, é gerado uma movimentação das partículas no meio da solução pela presença das microondas emitidas pelo equipamento, onde durante o período desse processo, ocorre a conversão de energia eletromagnética em energia térmica e assim provocando um aquecimento devido transferências de calor (FARAJI; ANI, 2014). Quando o meio ao qual a reação tende a ocorrer durante o processo de síntese não for convencionalmente a água, o método passa a ser solvotérmico e assim sendo chamado de síntese SAM. Contudo, mesmo tendo seu nome alterado, todas etapas e procedimentos que seguiriam a rota HAM, permanecem sendo executados, independente do meio aquoso utilizado. Dessa forma, apenas alterasse o nome, com a finalidade de demonstrar que o meio aquoso da reação é diferente da água.

A Figura 3 ilustra o aquecimento durante o processo de síntese por HAM/SAM, a medida que compara a um método de aquecimento por microondas pelo aquecimento convencional.

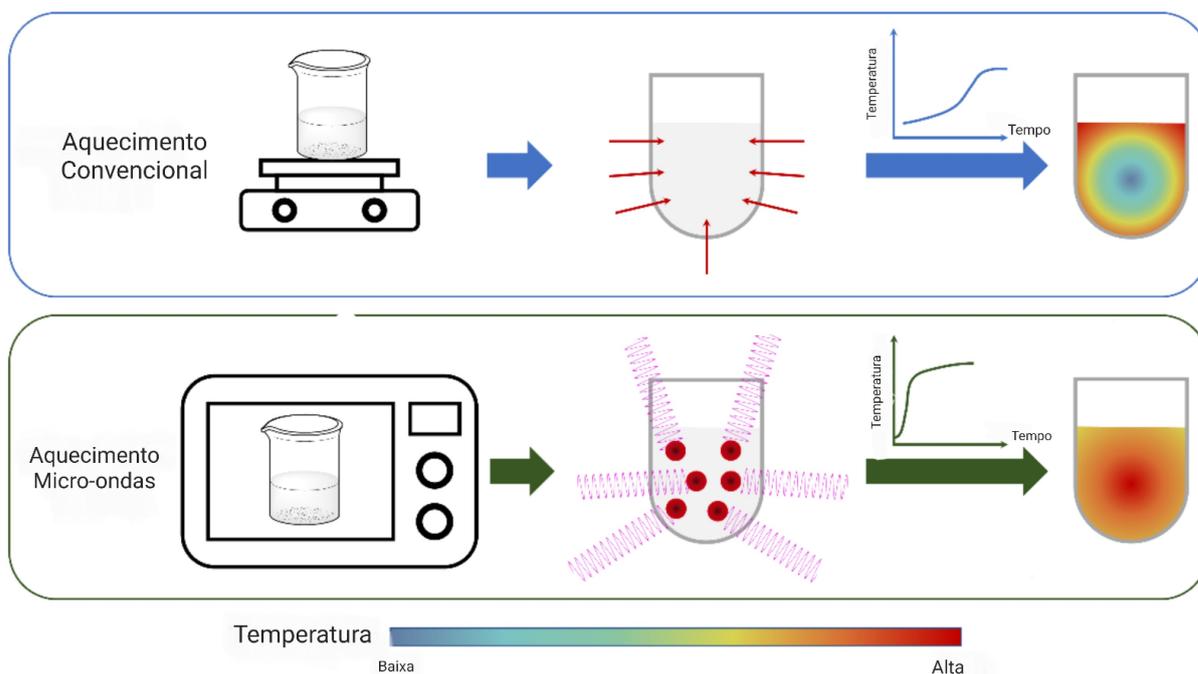


Figura 3 – Comparação entre o aquecimento de síntese convencional e HAM/SAM.

Fonte: Adaptado de Gabano; Ravera (2022)

Ao analisar a Figura 3, em (a) nota-se que o aquecimento ocorre do sistema para dentro do recipiente contendo a solução. Esse comportamento é descrito como condução iônica, onde o aquecimento ocorre de fora para dentro, nesse caso, a temperatura do sistema precisa ser mais elevada e não garante homogeneidade do aquecimento. Já na (b) o aquecimento da solução ocorre por emissão de irradiação micro-ondas,

esse tipo de aquecimento é proveniente de uma polarização dipolar, da qual alinha os dipolos ou os íons do campo elétrico e do campo oscilante, e isso produz então a radiação eletromagnética. Para tal, o aquecimento quando irradiada a micro-ondas, vinda da fonte eletromagnética, o aquecimento no interior do recipiente é constante e homogêneo, e pode ser trabalhado assim em temperaturas menos elevadas quando comparado ao mecanismo de condução iônica (ZHU; HANG, 2013; WERMUTH et al., 2019).

Dito sobre ondas eletromagnéticas como a principal radiação do processo de aquecimento na síntese HAM/SAM, é interessante ressaltar que sua frequência situa-se na faixa de 0,3 a 300GHz onde está localizada na região do espectro eletromagnético, entre duas regiões bem conhecidas, a faixa do infra-vermelho e as ondas de rádio. Assim, o aquecimento gerado está associado a interação de energias nessas regiões quando provocado o alinhamento das moléculas e da polarização dos dipolos no campo (WERMUTH et al., 2019; MARINHO et al., 2013; SIMÕES et al., 2012).

3.7 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

POAs estão em destaque por agregarem técnicas como química de Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise e tecnologias envolvendo processos de oxidação eletroquímica. Os POAs, são alternativas eficientes, bem como complementos as técnicas convencionais, empregadas em tratamentos de águas residuais, por gerarem um radical hidroxila altamente reativo, do qual atua na oxidação química e assim reduzindo os impactos ambientais, podendo ter esse resultado em poucos minutos (ARAÚJO et al., 2016; MELO et al., 2009; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Esses processos são classificados como processos físico-químicos dos quais realizam alterações na estrutura química do poluente (ARAÚJO et al., 2016). Os radicais envolvidos no processo podem ter origem em diferentes fatores oxidantes primários, tais que envolvam H_2O_2 , O_3 , energias proveniente de radiação solar, ou seja, fonte de luz UV, ou então a presença de materiais semicondutores com características catalisadoras (RUIZ-SANTOYO et al., 2022).

Os POAs podem ser capazes de transformar parcial ou completamente um poluente à sua forma mais simples, menos tóxica e fácil de degradar, podendo levar a formação de compostos como dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ânions inorgânicos, porém, nem sempre esses produtos de reação gerados na degradação vão apresentar características benéficas, assim, esses podem acabar sendo produtos mais tóxicos e menos biodegradáveis que seus originais, o que acaba por não ser interessante a utilização da técnica para tratamento nesses compostos (ARAÚJO et al., 2016).

3.8 Fotocatálise Heterogênea

Das técnicas pertencentes ao grupo das POAs, a fotocatalise heterogênea, é considerada uma tecnologia crescente em estudos envolvendo semicondutores ativados pela ação da irradiação de uma luz solar ou artificial com fótons ($h\nu$) que apresentem energia igual ou superior a energia de *band gap* do catalisador (ÜCKER et al., 2021; IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

Os materiais mais indicados para aplicação em fotodegradação catalítica são os semicondutores, principalmente aqueles semicondutores de óxidos metálicos, devido suas propriedades ópticas e elétricas, além de também acabarem por apresentarem áreas superficiais elevadas, característica essa que favorecesse a aplicação (ÜCKER et al., 2021).

Algumas vantagens do processo envolvendo as reações fotocatalíticas podem ser citadas como sendo o uso de luz solar, sendo esse um recurso sustentável disponível, reações rápidas e com baixo consumo de energia para oxidação devido a utilização da radiação solar, além de apresentar reações mais equilibradas quanto a catálise térmica tradicional e comparada com outros métodos de tratamento convencionais para efluentes, o que a torna importante para conservação de energia e remediação ambiental (WANG et al., 2022).

Na década de setenta, os autores Fujishima; Honda (1972) descrevem um processo de decomposição da água utilizando-se de um meio transparente, a água, porém a água por ser transparente, não pode ser decomposta a uma luz visível, onde o comprimento de onda seja inferior a 190 nm. Dessa forma, é proposto uma decomposição eletroquímica com um potencial de 1,23 V, causando uma diferença entre o processo anódico e catódico, que gera uma radiação de um comprimento de onda equivalente a 1000 nm, e agora com essa diferença, a energia do processo pode provocar a decomposição da água através de um sistema de célula fotoeletroquímica. Esse processo ocorre através de uma suspensão de um material semicondutor, que quando irradiado gera átomos de hidrogênio e oxigênio (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

De fato, a primeira aparição da técnica, que junta-se a degradação com a fotocatalise se deu quando Pruden; Ollis (1983a,b) executam processos que visavam a descontaminação de dois contaminantes de alta taxa de toxicidade, sendo compostos de alto poder cancerígeno, esses eram os clorofórmicos e o tricloroetileno, que na época, de acordo com o alegado pelos autores, eram compostos presentes nas águas e estavam classificados pela *U.S Environmental Protection Agency*, como "poluentes prioritários".

Na Figura 4, quando submetida uma irradiação na forma de luz, seja essa natural do sol ou artificial por lâmpadas UV, os fótons presentes na irradiação são absorvi-

dos pelo material e a superfície do mesmo é responsáveis pela excitação de elétrons contidos na BV que passam a migrar para BC, dando origem a formação de pares elétron/buraco (e^-/h^+). Uma vez que acontece a formação do par (e^-/h^+), os buracos podem vir a reagir com a molécula de H_2O que está ligada a superfície do material semiconductor e formar radicais de alto poder oxidativo, os radicais hidroxilas ($\cdot OH$), a medida que os elétrons podem reagir se ligando aos átomos de oxigênio e formando assim os superóxidos de oxigênio (O_2^-) (ÜCKER et al., 2021; CHIAVENATO, 2017).

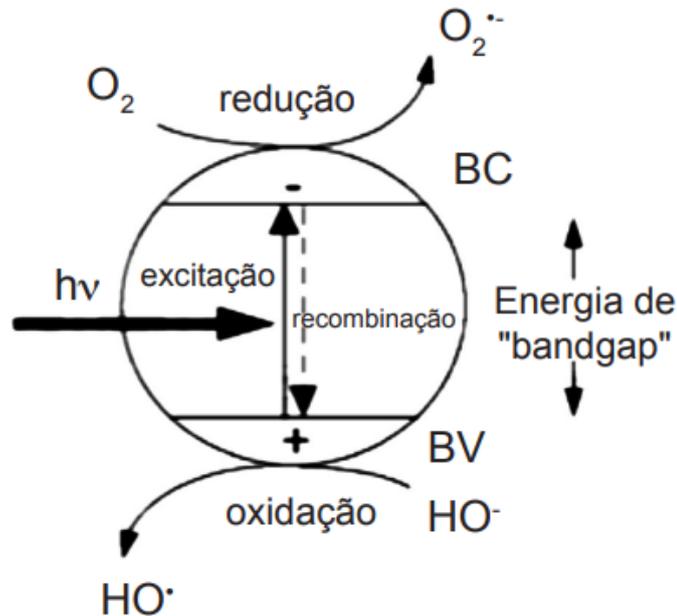


Figura 4 – Mecanismo físico-químico na BV e BC.
Fonte: Nogueira; Jardim (1998)

Além do sistema clássico de formação de pares elétron/buraco, podem ocorrer recombinações nas bandas eletrônicas. Essas recombinações estão relacionadas a alterações nas estruturas dos materiais, como a presença de íons metálicos que entram na rede cristalina como impurezas, alterando as características iniciais do semiconductor. Outra maneira é a combinação de dois ou mais óxidos, formando heteroestruturas que também modificam as propriedades do material. Dessa forma, a presença de outras partículas na rede pode inibir os portadores de carga, ocorrendo recombinações através da captura de elétrons. Isso resulta em uma maior probabilidade de formação de buracos, gerando radicais hidroxilas e aumentando a velocidade de reação de fotodegradação, uma vez que os radicais hidroxilas são os mais reativos nesse processo (MORETTI et al., 2021). Da mesma forma como esse evento pode ocorrer, diversos outros também podem estar associados a alterações na rede e estrutura de semicondutores.

4 METODOLOGIA

A obtenção dos óxidos deu-se através do método de síntese HAM, com um aquecimento proveniente da radiação eletromagnética com os reagentes e um meio de propagação de calor. Para este trabalho, diferenças foram aplicadas nas sínteses, como a adição de dopantes. Os reagentes utilizados para a síntese foram o isopropóxido de titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) com 97% de pureza da marca Sigma-Aldrich, álcool etílico absoluto (CH_3CH_2OH) com 99,5% de pureza da marca êxodo científica e nitrato de cobre II ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) com 98% de pureza da marca Sigma-Aldrich.

4.1 Síntese dos materiais a base de TiO_2

O processo de síntese dos materiais de estudo desse trabalho foi feito pela rota de síntese SAM, da qual utiliza um sistema de aquecimento por radiação eletromagnética. Os pós cerâmicos foram obtidos pela mistura dos precursores isopropóxido de titânio e nitrato de cobre em álcool etílico. De acordo com a Figura 5, em um béquer, foi adicionado o álcool etílico seguido da diluição do isopropóxido de titânio, sob agitação baixa e constante, com temperatura ambiente. No momento da reação entre o solvente e o precursor foi observada alteração na coloração da solução, passando de um aspecto transparente à coloração branca. Passada a agitação do álcool com o precursor de titânio, foi adicionado o nitrato de cobre nos respectivos valores para os percentuais de cobre de interesse nos valores de 0; 0,5; 1 e 2% em mol. Após ser adicionado o cobre na solução com precursor de titânio, manteve-se agitação da solução por 15 minutos e ao final, o conteúdo foi transferido para o copo reacional e posto em autoclave na célula reacional, acoplando-se ao micro-ondas e iniciando o sistema, ambos equipamentos e utensílios utilizados no processo de síntese.

A Figura 7 ilustra os utensílios utilizados na montagem da célula reacional. Primeiramente, o copo reacional é colocado na célula, na sequência, o manômetro é revestido com uma fita teflon para evitar o contato da solução e do material com a superfície metálica na qual o termopar é inserido ao final da montagem. Feita o isolamento da superfície metálica, a borracha de vedação é colocado sobre a célula

reacional, colocando-se o manômetro fechando-a com parafusos, arruelas e porcas com o auxílio das chaves allen e chave de aperto de parafuso, sendo colocado também o aterramento elétrico do sistema. Ao final, temos a célula reacional posicionada e montada, com a solução em seu interior, no forno micro-ondas (Figura 6). Este é o equipamento de síntese utilizado no processo de obtenção do semicondutor, pronto para o para início da síntese.

Durante o processo de síntese, ocorre a emissão de radiação, gerando o aquecimento e colisão das partículas para formação do semicondutor. Os parâmetros definidos para a obtenção do pó semicondutor de TiO_2 , foi a temperatura de síntese em $140\text{ }^\circ\text{C}$, com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e tempo de síntese a $140\text{ }^\circ\text{C}$ contante por uma hora, iniciada contagem assim que a rampa finaliza. Nesses parâmetros, a pressão identificada no manômetro da célula reacional atingiu o valor de 7 bar.

Finalizada a síntese, o pó obtido passou pela medida de pH, esse identificado em estado ácido próximo ao básico, no valor de pH 5, seguido de uma centrifugação e lavagem do pó, para que todo material não reagido ou considerado impureza no sobrenadante da solução fosse eliminada. Após a lavagem do pó, o material foi seco em estufa na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e coletado para realização de caracterizações e uso na técnica foco de ensaio desse trabalho.

Essa metodologia de síntese para o óxido de TiO_2 , tem como base o trabalho previamente executado por (ÜCKER et al., 2022), no artigo "*Photocatalytic performance of Al and Nb-doped TiO_2 nanoparticles prepared by microwave-assisted hydrothermal method*" adicionando-se o cobre ao TiO_2 , ao invés de alumínio e nióbio, conforme o trabalho prévio.

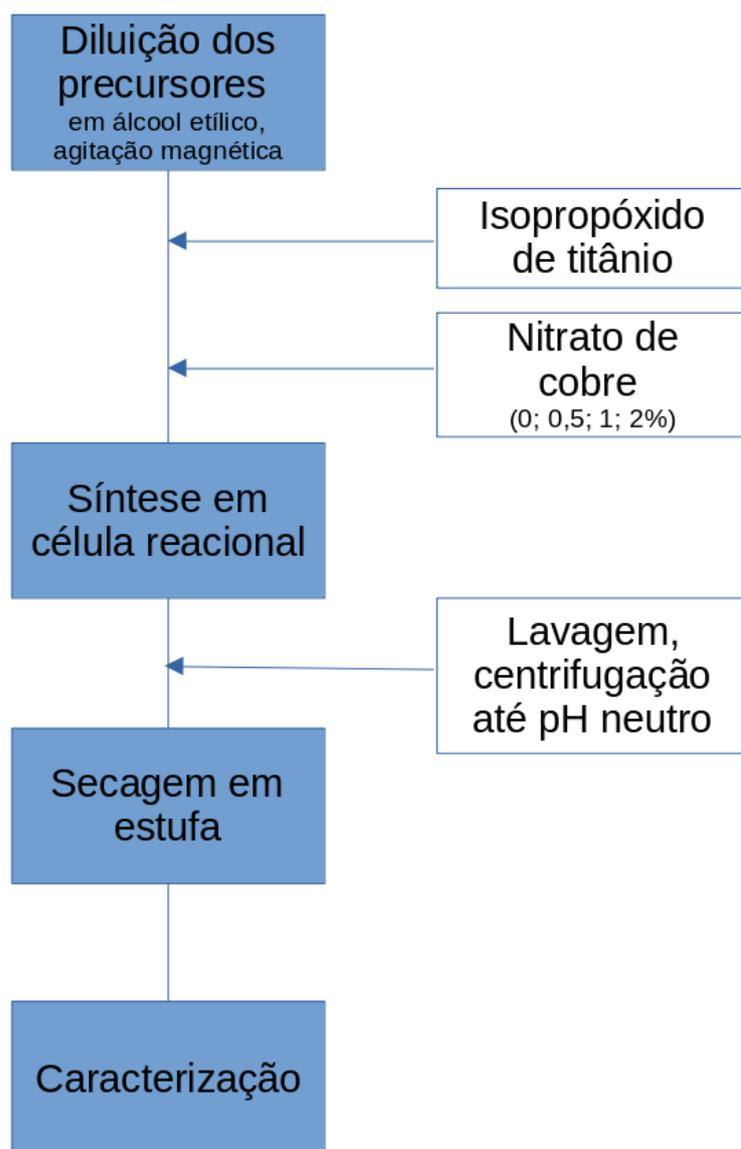


Figura 5 – Etapas de síntese para o TiO_2 com adição de diferentes concentrações de cobre.
Fonte: Próprio autor.



Figura 6 – Microondas de síntese HAM/SAM utilizado para sintetização dos óxidos cerâmicos de características semicondutoras, localizado no campus Anglo, laboratório de pesquisa - (CCAF).

Fonte: Riemke (2021)

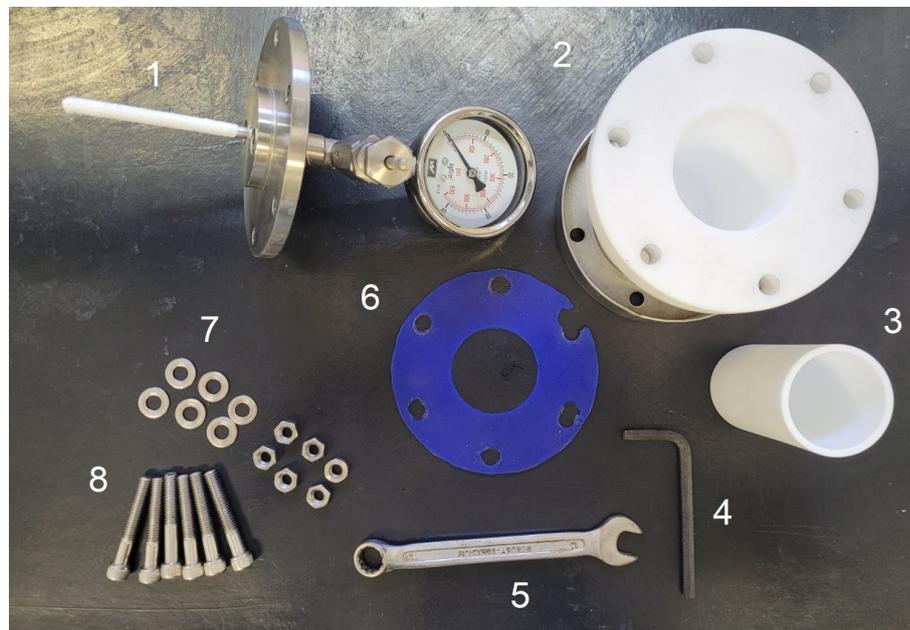


Figura 7 – Célula reacional e utensílios de vedação: 1- Manômetro revestido com a fita veda rosca; 2- Célula reacional sem acoplamento do manômetro; 3- Copo reacional de síntese; 4- Chave Allen para fechamento da célula com os parafusos; 5- Chave de aperto de parafuso; 6- Borracha de vedação; 7- Arruelas e porcas; 8- Parafusos de vedação;

Fonte: Próprio autor

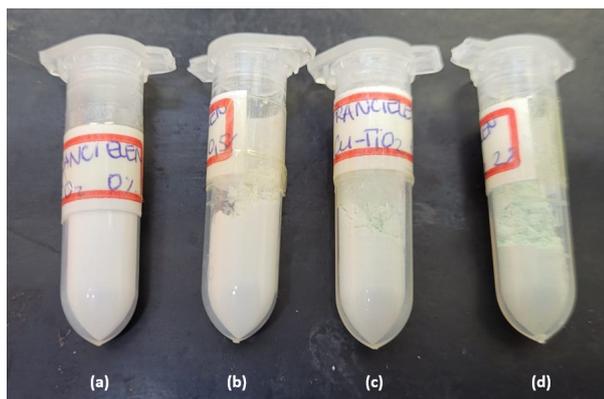


Figura 8 – Pós de TiO_2 nos percentuais (a) 0% adição de Cu (TiO_2); (b) 0,5% de Cu; (c) 1% de Cu; (d) 2% de Cu.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 8 apresenta os pós obtidos na etapa de síntese, após os processos de ajuste de pH, centrifugação e secagem, estando prontos para a fase de caracterização do material.

4.2 Caracterizações do Material

As análises de caracterização dos materiais foram realizadas com o objetivo de confirmar e explorar suas propriedades. Entre essas análises, destaca-se o DRX, amplamente aplicada em pós cerâmicos, para confirmar a fase e a estrutura cristalina do material. A identificação das fases cristalinas dos semicondutores sintetizados via rota SAM foi realizada por meio da análise de DRX, utilizando o equipamento X-Ray Diffractometer D8 Focus (Bruker), na faixa de 10 a 90° (2) utilizando radiação Cu K ($1,540 \text{ \AA}$) utilizando 40kV e 40mA no tubo, passo de $0,01^\circ$ e tempo de aquisição de 1s por ponto. Além disso, foram utilizados os dados obtidos pelo método de Williamson-Hall (W-H) do qual utiliza a largura total na metade máxima (FWHM) do pico de difração característico do material (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012; NATH; SINGH; DAS, 2020; CAMPOSECO; ZANELLA, 2022), para determinar o tamanho médio dos cristallitos das amostras. A equação de Debye-Scherrer (Eq. 3) foi utilizada no processo de obtenção do tamanho médio do cristalito para as amostras.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde:

- D é o diâmetro médio do cristalito;
- $k = 0,9$ é a constante de fator de forma;
- $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;

- β é a largura na metade da altura do pico de difração (FWHM);
- θ é o ângulo de difração.

A MEV foi utilizada para identificar a morfologia do material, pois essa característica pode influenciar os resultados em determinadas aplicações. A morfologia para amostras podem ser de extrema importância dependendo da aplicação do material a ser estudado. Assim, a realização dessa investigação por MEV é considerável e importante. Durante a ocorrência do ensaio, a superfície de uma amostra é varrida com a utilização de feixes de elétrons, que revela a forma que o material apresenta após obtido com determinados parâmetros (CALLISTER W. D.; RETHWISCH, 2018). O modo operacional do MEV em relação ao feixe de elétrons emitido foi via elétrons secundários, com potência de 15 kV. O equipamento utilizado para o ensaio foi o Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV, com microssonda de EDS, no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) localizado na Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

Para identificar os modos vibracionais dos átomos e das moléculas, bem como os grupos funcionais na estrutura, foi realizadas duas análises de espectroscopia. O Raman e o FTIR que fazem uso de vários estímulos através de absorção e dispersão de luz que permitem a avaliação vibracional das ligações e suas mudanças (IACOMI; MAURIN, 2021). Para o teste Raman foi utilizado o equipamento MultiRAM FT-Raman Spectrometer (Bruker), na faixa de 50 a 4000 cm^{-1} comprimento de onda de 1064nm, resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans e potência variável em função da amostra e melhor relação sinal/ruído, localizado nas dependências da Universidade Federal do ABC (UFABC). E para o FTIR o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRSpirit, com almofadas KBr com leituras e 45 varreduras, registrados de 400 a 4000 cm^{-1} , localizado na Universidade Federal de Pelotas, campus Capão do Leão.

Uma das análises essenciais para semicondutores é a medida de *band gap* do material. Essa energia pode ser obtida através da espectroscopia no ultravioleta visível, e é a energia necessária para a promoção de um elétron partindo da BV para a BC. Após a medida ser obtida pelo equipamento, ocorre a geração de um gráfico e dele é tomado um reta tangente sobreposta aos dados experimentais do gráfico, e com auxílio da matemática por Wood e Tauc (TAUC, 1970) é obtido o valores correspondente a energia do *gap* para cada material testado no método. Para as medidas de correntes do material obtidas através do *band gap* do material foi utilizado um espectrofotômetro Ocean Optics HR2000+, com fonte de luz policromática OCEAN Optics DH 2000, esfera integradora Thorlabs IS200-4 2 E Fibras Óticas Ocean Optics UV-Vis. O equipamento para análise das medidas de energia utilizado localiza-se no laboratório CCAF, situado na Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão.

A escala das partículas, distância interplanar e a distribuição das partículas na amostra de ensaio foram feitas através da análise de microscopia eletrônica de transmissão, da qual permite visualizar por micrografias a maneira como as partículas se dispersam, a escala de tamanho das partículas dispersas e por fim, calcular a distância interplanar pela direções dos planos cristalinos dentro do contorno de grão. A formula utilizada para o cálculo da distancia dos planos foi a equação da lei de Bragg (Eq. 4).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

O equipamento utilizado para obter as micrografias foi o microscópio eletrônico de transmissão JEM-2100F (JEOL, Japão) com uma pistola de emissão de campo (FEG) e um acessório para EDX, operando a 200 kV, localizado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

4.3 Descoloração de corantes por fotocatalise

Nesta seção, serão descritos detalhadamente os procedimentos relacionados à fotocatalise heterogênea dos corantes AM e RhB em relação ao semicondutor sintetizado para este estudo.

4.3.1 Solução dos corantes e ensaio fotocatalítico

A solução de ensaio dos corantes foi preparada utilizando uma solução concentrada de 1×10^{-3} molar. Foram retirados 10 mL dessa solução e diluídos em 1000 mL de água destilada, garantindo a precisão das medidas e utilizando vidrarias graduadas. Dessa forma, a solução de ensaio foi obtida com uma concentração de 1×10^{-5} molar.

Uma fração de 100 mL da solução foi utilizada para a medida de branco, contendo apenas o corante e gerando os valores correspondentes a C/C_0 que foram as medidas de referência para fins comparativos de descoloração com o uso dos semicondutores. Novas partes foram utilizadas contendo também 100 mL de solução, juntamente da adição de 50 mg dos semicondutores, submetendo-os aos ensaios fotocatalíticos gerando os novos percentuais de C/C_0 .

Dos parâmetros para a realização do processo de descoloração, os semicondutores adicionados na solução ficaram em adsorção por 30 minutos com agitação no escuro para que ocorra a interação do semicondutor com o corantes, gerando o processo de adsorção. Após o final desse tempo, as lâmpadas foram ativadas e dando início a contagem de tempo de descoloração, com retiradas de alíquotas nos intervalos de tempo definidos de 15 em 15 minutos, até a coloração ficar transparente, finalizando assim o processo de fotodegradação catalítica das soluções com o semi-

condutor. Essas alíquotas recolhidas nos intervalos de 15 minutos entre cada amostras, foram centrifugadas com a finalidade de separação do pós em suspensão da fase líquida de interesse da medida referentes a análise da descoloração.

Para os testes de fotodegradação catalítica heterogênea, foi utilizado uma caixa de fotocatalise hermeticamente fechada, com controle de temperatura em 20 °C, com 6 lâmpadas de radiação UV em comprimento de onda definido em 254 nm e uma potência de 15 W por lâmpada. Esse equipamento foi confeccionado pelo grupo de pesquisa CCAF (RIEMKE, 2021).

As Figuras 9 e 10 revelam a estrutura da caixa fechada e quando aberta, mostrando seu interior com as lâmpadas instaladas, respectivamente.



Figura 9 – Caixa de fotocatalise fechada, localizado no campus Anglo, laboratório de pesquisa - (CCAF).

Fonte: Próprio autor.

Ambas soluções dos corantes (RhB e AM) utilizadas para os ensaios fotocatalíticos seguiram os mesmos processos, desde a solução a e realização da descoloração. A Figura 11 apresenta a solução de um dos corante e as etapas de adição do semicondutor antes de serem colocadas na caixa de fotocatalise. Ambos ensaios envolvendo os corantes foram realizados em triplicata, seguido da média simples dos dados obtidos. Em relação ao pH das soluções dos corantes, não foram levados em consideração.



Figura 10 – Interior da caixa de fotocatalise com exposiao das lâmpadas UV, localizado no campus Anglo, laboratório de pesquisa - (CCAF).
Fonte: Próprio autor.

Ao final dos testes envolvendo o corante e o semicondutor, novos ensaios foram executados com a finalidade de avaliar a interaao dos pares de e^-/h^+ na soluao. Assim, os sequestradores, como são chamados os reagentes utilizados para essa etapa, irão comprovar a necessidade dos elétrons e buracos nas reaoes durante o processo de descoloraao do corante. Três foram os sequestradores testados no processo, álcool isopropílico (AI), cido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e Nitrato de prata ($AgNO_3$).

O processo de ensaio envolvendo os semicondutores com os sequestradores, se baseou no mesmo princípio dos ensaios realizados na fotocatalise, envolvendo apenas o corante e o semicondutor. Para ambos os corantes RhB e AM, foram realizados 3 ensaios com finalidades distintas adicionando-se 7,2 mg de EDTA na soluao 1; 8,5 mg de nitrato de prata na soluao 2; e 1 mL de álcool isopropílico na soluao 3, onde cada soluao com 100 mL de corante, continha 50 mg de semicondutor (variando os semicondutores nas soluoes entre TiO_2 e TiO_2 com 0,5% de cobre, devido as respostas obtidas previamente) e submetidos a irradiaao da luz artificial UVC na caixa de fotocatalise representada nas Figuras 9 e 10.

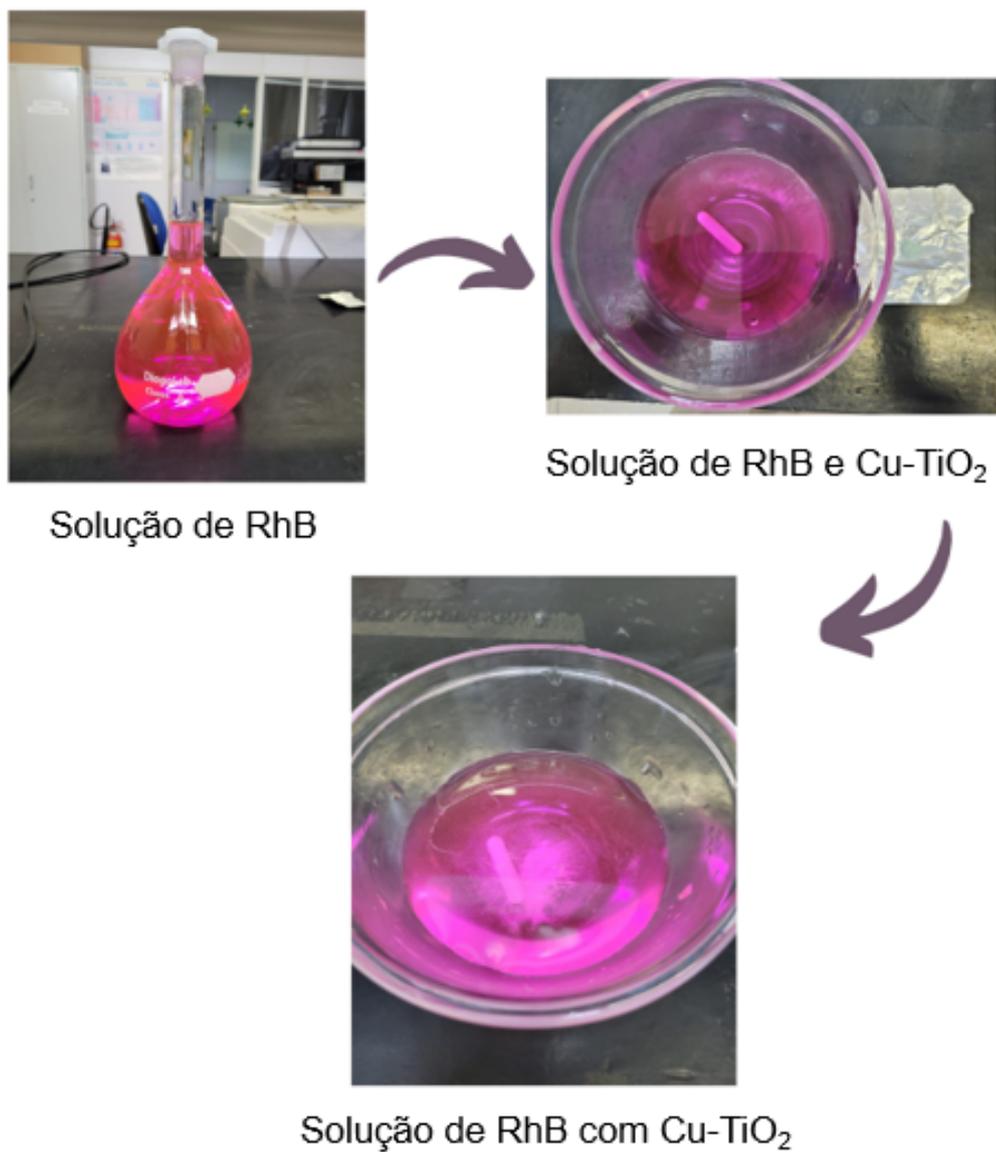


Figura 11 – Solução de RhB e solução com RhB e semicondutor, pronto para o ensaio de fotocatalise heterogênea.

Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 12 ilustra os difratogramas obtidos por DRX para todos os materiais sintetizados.

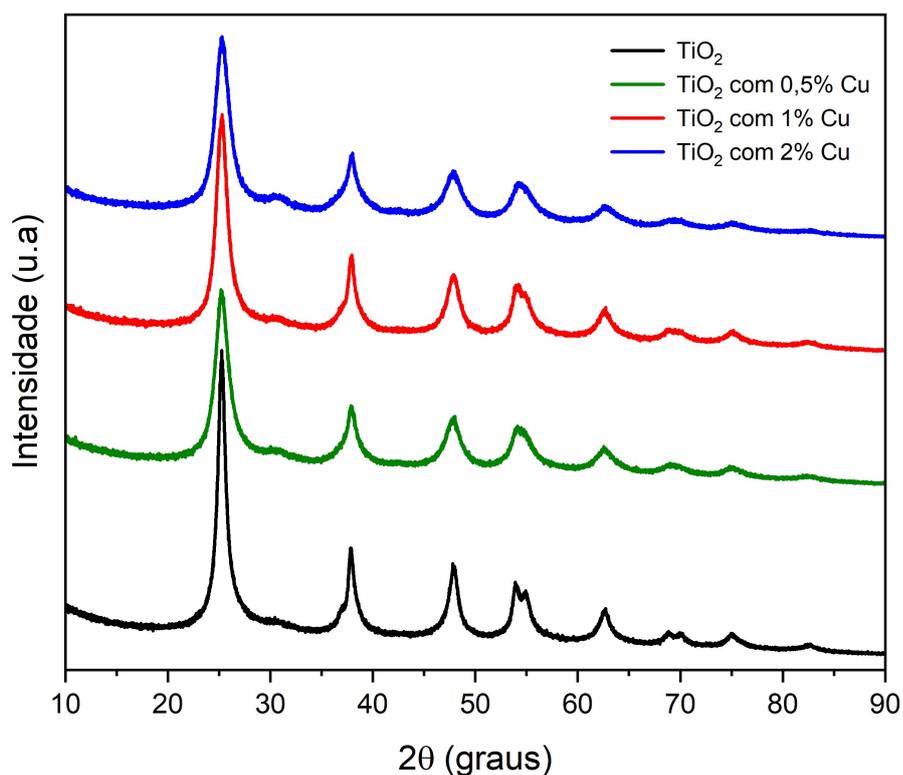


Figura 12 – Difratograma para as amostras sintetizadas de TiO₂ em diferentes percentuais de cobre.

Fonte: Próprio autor.

Ao comparar os difratogramas com a ficha JCPDS número 21-1272, é possível observar que os materiais obtidos são monofásicos e apresentam a fase anatase.

Os picos principais referentes à fase cristalina anatase estão em $2\theta \sim 25^\circ$ referente ao plano (101); em $2\theta \sim 39^\circ$ referente ao plano (004); em $2\theta \sim 47^\circ$ referente ao plano (200); e em $2\theta \sim 54^\circ$ referente aos planos (105) e (211).

De acordo com a ficha JCPDS número 21-1272, a fase anatase do TiO_2 possui estrutura cristalina tetragonal com os parâmetros de rede $a = 3,7852 \text{ \AA}$ e $c = 9,5139 \text{ \AA}$. Não foram identificadas outras fases, como o rutilo e a brookita, nem mesmo como efeito da adição de cobre no TiO_2 . Da mesma forma, não foram identificadas fases a base de cobre, como CuO , Cu_2O ou CuCO_3 . Embora os picos característicos da fase anatase sejam de baixa intensidade e que a base dos picos sejam visualmente mais largas do que o observado em vários trabalhos prévios na literatura (YADAV et al., 2014; SUWONDO; APRILITA; WAHYUNI, 2022), fica evidente a cristalinidade das amostras. Isto demonstra a viabilidade da obtenção da fase anatase pela rota de síntese SAM, na temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme detalhado no procedimento experimental. É muito importante ressaltar que outros trabalhos recentes na literatura utilizam temperaturas mais altas, ou até mesmo tratamento térmico posterior.

5.1.1 Tamanho de Cristalitos

Os cristalitos são de grande importância em estudos de fotocatalise, pois permitem avaliar o tamanho da partícula e a interação que ela pode ter com o ambiente. Essa informação é fundamental para compreender as propriedades e o comportamento do material em processos fotocatalíticos.

Os valores de tamanho de cristalito e de 2θ obtidos estão demonstrados na Tabela 3, para as diferentes adições de cobre ao TiO_2 .

Tabela 3 – Tamanho de cristalito dos semicondutores a base de TiO_2 com adição de 0; 0,5; 1 e 2% de cobre.

Semicondutor	2θ	$\Delta 2\theta$	TC (nm)
TiO_2	25,2706	-	4,43
TiO_2 com 0,5% Cu	25,2933	0,02275	3,04
TiO_2 com 1% Cu	25,2823	0,01171	3,51
TiO_2 com 2% Cu	25,3347	0,06415	2,99

Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que os cristalitos possuem tamanhos nanométricos. Sem adição de cobre, a fase anatase do TiO_2 possui tamanho de cristalito de 4,43 nm. Conforme adicionou-se cobre, observou-se que o tamanho de cristalito diminuiu, conforme também foi relatado por Moma; Baloyi (2019). Isto ocorre pelo fato de que a variação do tamanho dos cristalitos pode indicar modificações na estrutura do material, como a adição de elementos na rede cristalina, o que pode resultar na formação de defeitos. O menor valor de tamanho de cristalito foi obtido com o máximo de adição de cobre, a 2%, obtendo um tamanho de cristalito de 2,99 nm. Em relação ao deslocamento de 2θ dos picos no DRX apresentaram uma pequena variação, na qual não proporcionou um deslocamento significativo no difratograma.

Devido a esses defeitos, distorções e alargamentos dos picos podem indicar al-

gumas propriedades do material. Desta forma, algumas informações que podem ser obtidas através do alargamento dos picos do DRX são o tamanho do cristalito e a deformação da rede (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012). Quando o tamanho do cristalito e a deformação ocorrem, esta afeta o pico de Bragg, pico característico de cada material, de maneiras distintas, onde ambos os efeitos podem provocar alterações na largura e na intensidade do pico causando deslocamento (ZAK et al., 2011; NATH; SINGH; DAS, 2020).

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 13 ilustra as micrografias das amostras de TiO_2 com adição de cobre, obtidas por MEV.

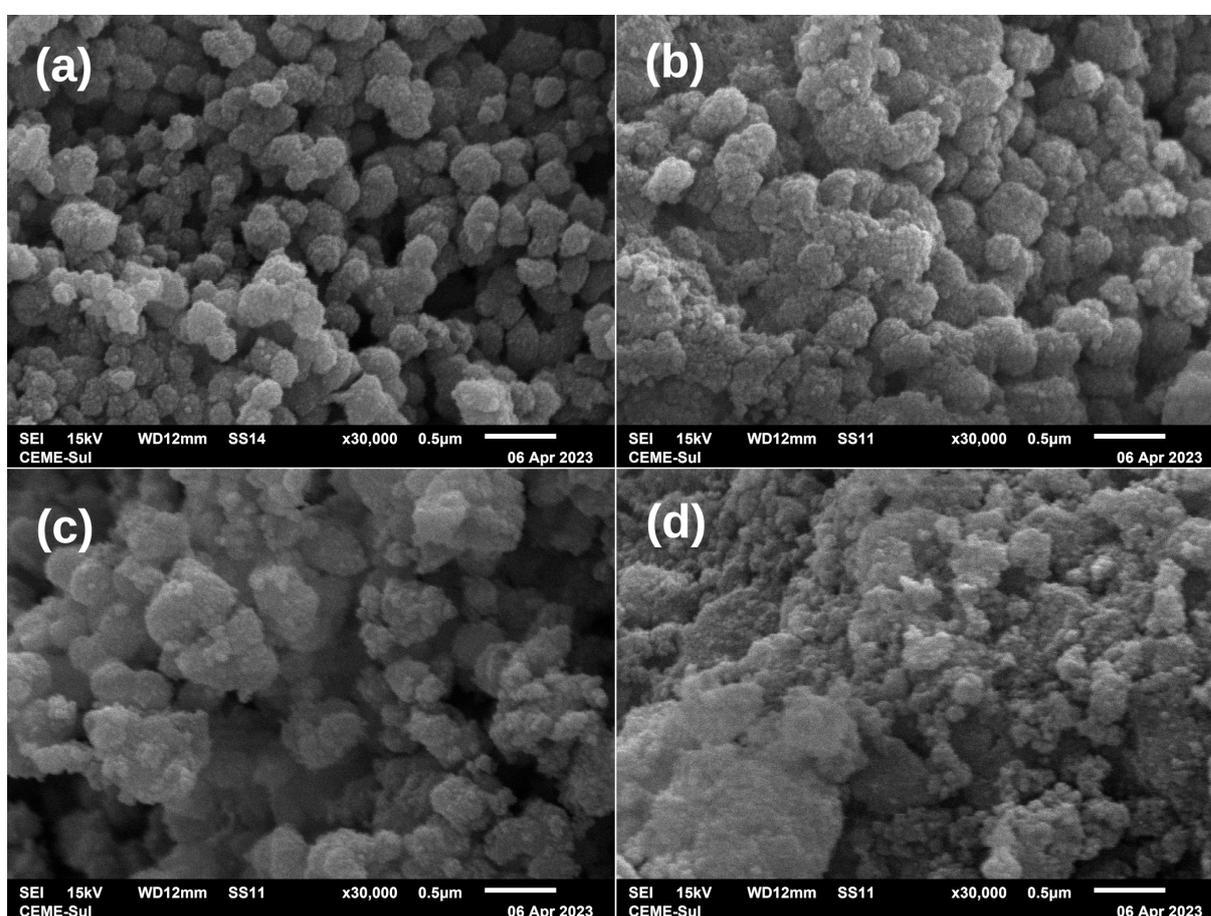


Figura 13 – Micrografia das amostras (a) TiO_2 com aumento de 30.000x, (b) TiO_2 com 0,5% de cobre e aumento de 30.000x, (c) TiO_2 com 1% de cobre e aumento de 30.000x e (d) TiO_2 com 2% de cobre e aumento de 30.000x.

Fonte: Próprio autor.

Revelam assim, as características morfológicas das partículas em formato esférico irregulares com tendência à formação de aglomerados. Observou-se um aumento nessa formação de aglomerados das partículas conforme o cobre é adicionado ao TiO_2 . Esses formatos são obtidos pela difusão de cobre na superfície do titânio, como

sugerido na literatura (ÜNLÜ; ÖZACAR, 2020; QURESHI et al., 2020). Além disso, a adição de cobre ao TiO_2 favorece a redução do tamanho das partículas.

Essa tendência de aglomeração é visível ao comparar as imagens das Figuras 13a e 13b, conforme 0,5% de cobre é adicionado ao TiO_2 . Da mesma forma, a aglomeração é aumentada para as adições de 1 e 2% de cobre, conforme as imagens das Figuras 13c e 13d.

As mesmas condições podem ser observadas nos trabalhos de Raorane et al. (2017) para o percentual de 2% em mol de adição de cobre ao TiO_2 , apresentando também morfologia esférica irregular, com tendência de aglomeração das partículas nanométricas do material. O mesmo é indicado nos trabalhos de Quyen et al. (2021) onde as partículas também apresentam escalas nanométricas de morfologias irregulares com a inserção da impureza, além das mesmas características de aglomeração com distribuição homogênea das partículas nas superfícies. Para Thambiliyagodage; Mirihana (2021) os materiais analisados por MEV também apresentaram aglomeração, mesmo em baixos percentuais de cobre inseridos na rede do material, onde apenas 0,05% de cobre já provocou a modificação em relação ao TiO_2 .

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para analisar o tamanho das partículas, a distância interplanar e a distribuição dos cristalitos, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observa-se que as partículas obtidas apresentam-se em escala nanométrica, nas amostras de TiO_2 e de TiO_2 com adição de 2% de cobre. Ocorrendo a tendência de aglomeração, conforme observado por MEV, após a adição dos íons de cobre. Essas características podem ser visualizadas na Figura 14.

Em relação ao espaçamento interplanar, foi medido um valor de cerca de 0,33 nm, correspondente ao plano (101) do pico característico no DRX para a fase anatase. A marcação da distância entre os planos pode ser vista na Figura 15. Esses espaçamentos entre os planos e a confirmação do plano podem ser encontrados e confirmados em outros trabalhos da literatura. Por exemplo, em Ahamed et al. (2016), obteve-se o valor de 0,352 nm para o plano (101) da fase anatase do TiO_2 , enquanto Guo; Yin (2015) e Sahu; Biswas (2011) obtiveram 0,35 nm e 0,331 nm, respectivamente, para o mesmo plano cristalino (101) da fase anatase do TiO_2 .

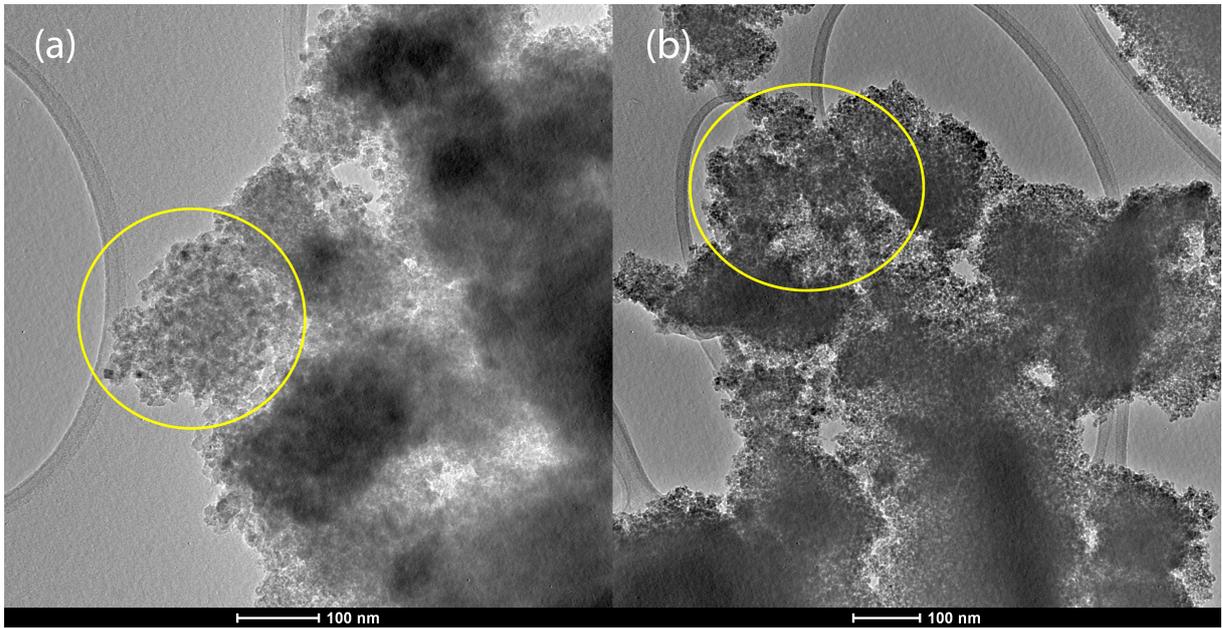


Figura 14 – Micrografias obtidas por TEM para os semicondutores a) TiO_2 e b) TiO_2 com adição de 2% de cobre. Os círculos em amarelo indicam aglomerações de partículas.
Fonte: Próprio autor.

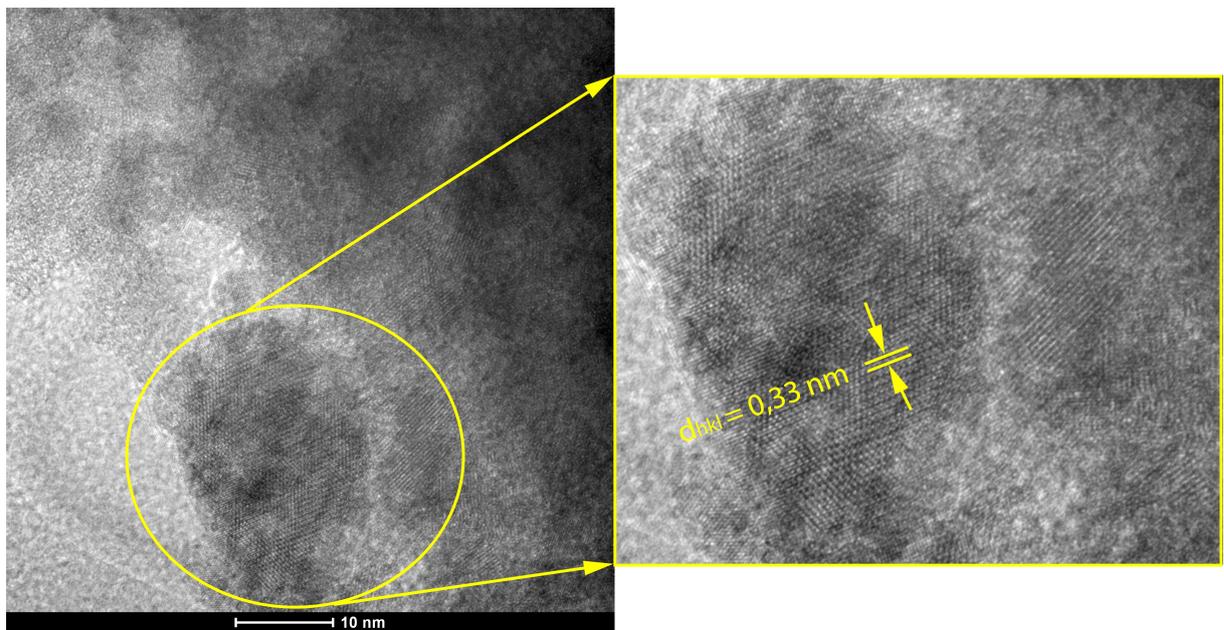


Figura 15 – Micrografias TEM para o semiconductor TiO_2 , indicando a distância interplanar (101).
Fonte: Próprio autor.

5.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN)

A identificação da fase cristalina anatase pelo DRX pode ser confirmada pelos modos vibracionais correspondentes as bandas obtidas na análise de espectroscopia Raman para o material uma vez que os modos correspondem entre si. A Figura 16 apresenta os espectros com os devidos modos vibracionais com o pico de maior intensidade em $142,9\text{ cm}^{-1}$, referente ao modo E_g , característico da fase anatase do TiO_2 . Outros modos vibracionais característicos do TiO_2 e encontrados no espectro Raman foram em $399, 519$ e 639 cm^{-1} , referentes a B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ e por fim E_g .

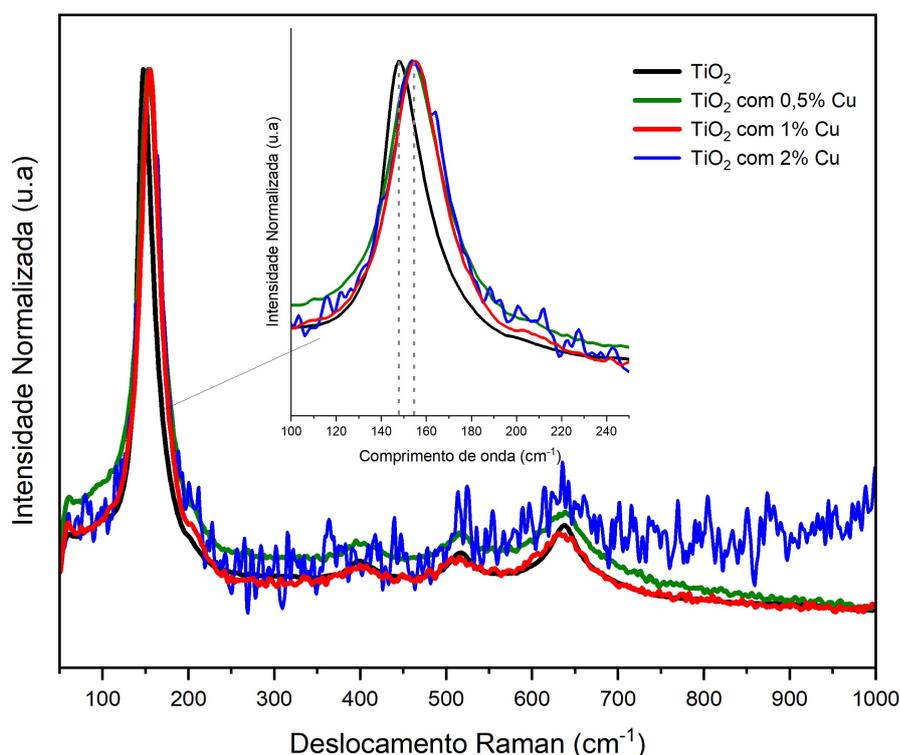


Figura 16 – Espectros Raman para os semicondutores a base de TiO_2 com diferentes concentrações de cobre.

Fonte: Próprio autor.

Ainda para a fase anatase, análises estatísticas indicam a existência de 15 modos ópticos relacionados a fase cristalina com modos $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 3E_g + 2E_u$. Desses, os modos considerados ativos estão em A_{1g} , B_{1g} e E_g , já os modos $1A_{2u}$ e $2E_u$ são referentes ao infravermelho ativos (SEKIYA et al., 2001).

De acordo com (CHOUDHURY; DEY; CHOUDHURY, 2013) o modo E_g está associado ao alongamento simétrico das vibrações de O-Ti-O da estrutura do TiO_2 , em relação ao modo B_{1g} relaciona-se a vibração de flexão simétrica do O-Ti-O e já para o A_{1g} é a formação de um pico resultante da vibração de flexão anti-simétrica de O-Ti-O na estrutura do TiO_2 . Outras bandas referentes a fases como a rutilo com características de bandas em $235, 447$ e 612 cm^{-1} , não foram encontradas, o que reforça a presença da fase anatase como única fase presente nos materiais obtidos.

Um breve alargamento e deslocamento na banda característica da fase anatase é compreendida pelo tamanho do cristalito, o que caracteriza a formação e um pico de baixa intensidade próximo ao número de onda de 196 cm^{-1} . Na literatura é encontrado trabalhos com espectros Raman semelhantes, dos quais apresentam tamanho de grão para as amostras de 5 nm, valor esse semelhante aos obtidos nesse trabalho (MAMEDOV, 2015).

A ocorrência de adição de impurezas na rede cristalina do material provoca nos espectros Raman uma modificação nas bandas causadas por distúrbios nas ligações entre a impureza e o composto, deixando os modos vibracionais do espectro mais alargados e/ou então deslocados, notando-se principalmente no modo de maior intensidade (BANSAL et al., 2020; LEONG et al., 2015) Esse deslocamento pode ser visto na Figura 16 para todos os materiais que receberam os percentuais de cobre, ficando o pico de maior intensidade em torno de 154 cm^{-1} .

Nos espectros de Raman, quando ocorrendo adição de impurezas pode ocorrer distorções na rede, devido ao tamanho do raio iônico dos elementos na rede. O Cu^{+2} , apresenta um tamanho de raio iônico relativamente maior que o Ti^{+4} , com valores de $0,73\text{ \AA}$ e $0,64\text{ \AA}$, respectivamente. Quando realizada a adição de Cu^{+2} na rede do TiO_2 , pela diferença dos raios iônicos entre o titânio e o cobre a distorção na rede cristalina do material gera vacâncias de oxigênio, para que assim mantenha-se a neutralidade de cargas (CHOUDHURY; DEY; CHOUDHURY, 2013), conforme as equações 1 e 2.

Considerando-se que a adição de cobre pode causar alterações ao TiO_2 , observou-se que a amostra com 2% de cobre apresenta alargamento da curva com baixa intensidade da banda E_g , indicando possíveis alterações nas relações estruturais entre os elementos químicos presentes na matriz de TiO_2 . Isto também foi observado para as amostras com adição de 0,5 e 1% de cobre, embora em menor grau.

Dessas alterações estruturais, observou-se um deslocamento para o azul (*blue shift*) no material quando adicionou-se impureza na rede cristalina. Esse deslocamento pode ser atribuído a distorção nas estruturas da rede cristalina do TiO_2 provocada por essa adição, levando a formação das vacâncias de oxigênio, bem como a leve perturbação da rede cristalina, conforme já observada pela redução dos tamanhos de cristalitos obtidos por DRX (Tabela 3) (CAMPOSECO; ZANELLA, 2022).

5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da análise de FTIR, ilustrados na Figura 17, foram identificados os grupos e as vibrações das moléculas nas diferentes bandas nos espectros referente ao TiO_2 com adição de diferentes concentrações de cobre.

Há uma larga banda situada em 3395 cm^{-1} e uma banda mais estreita em 1625

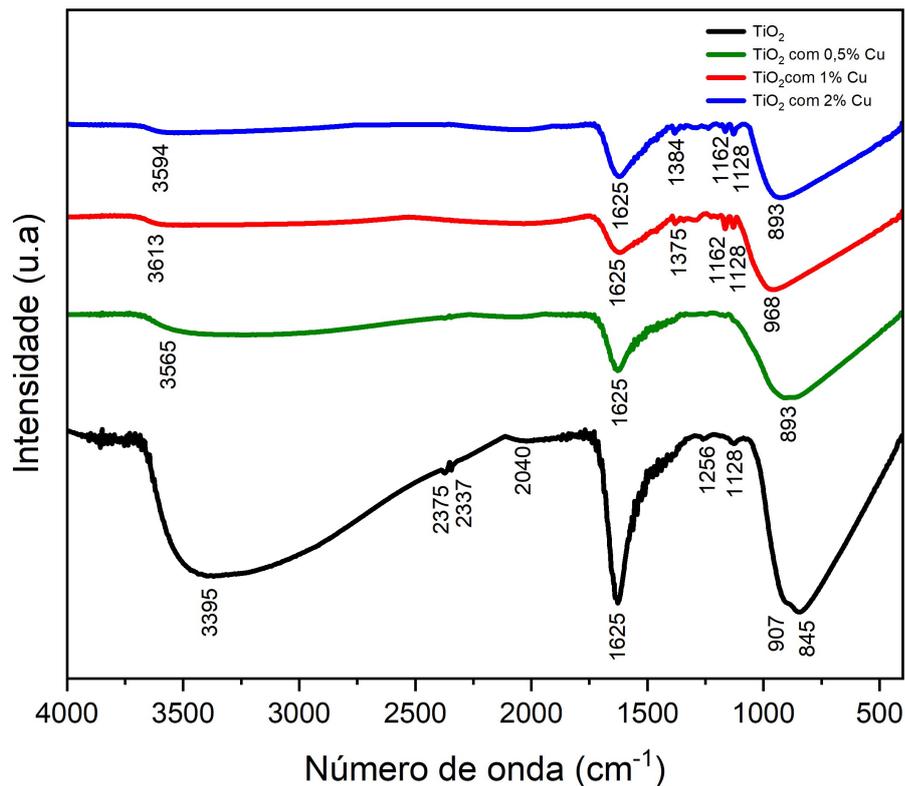


Figura 17 – Espectros FTIR para os semicondutores a base de TiO_2 com diferentes concentrações de cobre.

Fonte: Próprio autor.

cm^{-1} referente a formação de grupos hidroxila, que podem ser formados a partir da interação com álcool etílico na síntese do material. A banda ao redor de 900 cm^{-1} é atribuída à vibração das ligações químicas Ti-O e O-Ti-O (ÜCKER et al., 2022; ALSHARAEH et al., 2017; LIM et al., 2019).

A medida que o cobre é adicionado, observou-se uma diminuição na intensidade das bandas, sugerindo redução dos grupos hidroxilas formados na superfície do material (ZHANG et al., 2018). Além disso, houve deslocamento das bandas para números de ondas maiores. Isto ocorre devido às alterações estruturais, como a formação de vacâncias de oxigênio que o cobre causa na rede cristalina do TiO_2 .

5.6 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A Figura 18 ilustra as curvas de reflectância difusa obtidas por meio de espectroscopia UV-Vis, indicando as posições dos respectivos valores de *band gap*.

As medidas do *band gap* das amostras foram obtidas por meio de dados de reflectância difusa e calculadas utilizando o método de Wood e Tauc (TAUC, 1970). Tanto o material modificado com a adição de cobre quanto o material sem adição apresentaram perfis semelhantes de reflectância difusa. O TiO_2 apresentou um *band gap* de 3,2 eV, correspondendo a medida de energia já conhecida e relatada na literatura para a

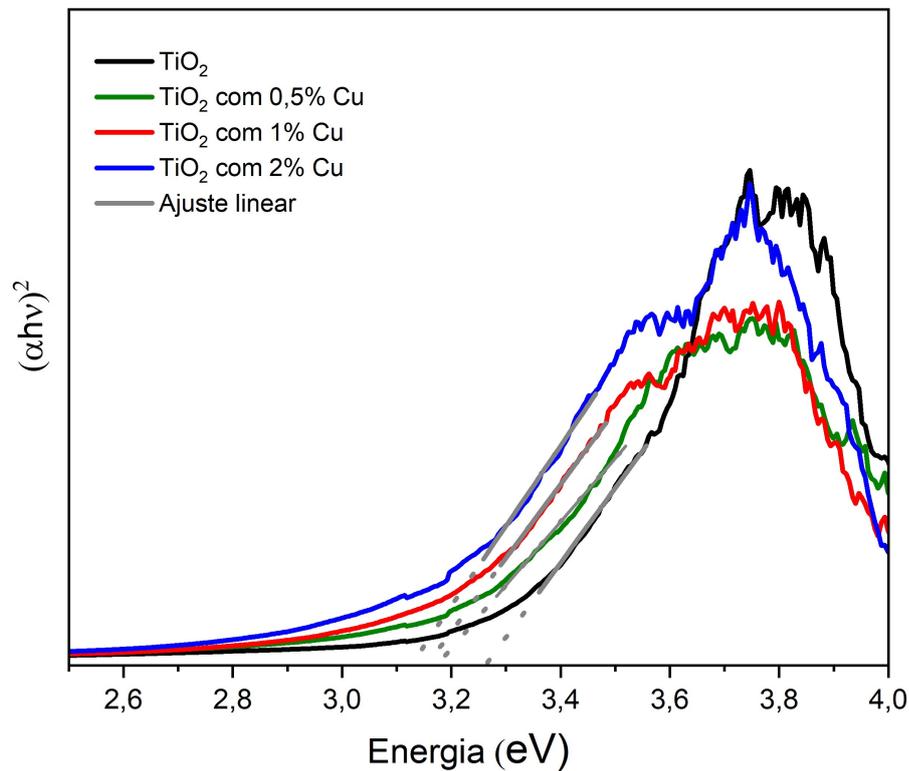


Figura 18 – Medidas de Energia de *band gap* obtidos por UV para os semicondutores TiO_2 e TiO_2 com diferentes percentuais.

Fonte: Próprio autor.

fase cristalina anatase (MORETTI et al., 2021). As amostras com a adição de cobre na rede do TiO_2 apresentaram uma diminuição no *band gap* para 3,1 eV. A Tabela 4 mostra as medidas de energia com maior precisão, permitindo quantificar a redução do *band gap*.

Tabela 4 – Medidas de Energia de *band gap* para os diferentes percentuais de cobre na rede TiO_2 .

Semicondutor	<i>Band Gap</i> (eV)
TiO_2	3,263
TiO_2 com 0,5% Cu	3,178
TiO_2 com 1% Cu	3,154
TiO_2 com 2% Cu	3,129

Fonte: Próprio autor.

Apesar do cobre apresentar uma baixa energia de *band gap* e acarretar nesse como um dos motivos para uma das melhores escolhas de adição na rede cristalina de semicondutores (RAGURAM; RAJNI, 2022), nas amostras sintetizadas via microondas e adição na rede do TiO_2 , não sofreu reduções expressivas nas medidas do *gap* do material como pode ser visto na Figura 18. Além disso, em função dos níveis de Fermi, uma alteração na posição de bandas eletrônicas pode ter sido responsável pela mudança de estados, justificando a redução da energia de *band gap*.

Trabalhos semelhantes na literatura expõem valores similares para o *band gap*

desses materiais em percentuais próximos e iguais ao do presente estudo, elevando a credibilidade dos resultados obtidos. Caso esse como o trabalho de Ünlü; Özacar (2020), que apresenta a adição de cobre nos percentuais de 0,5; 1 e 2% para o TiO_2 , sendo observada pouca variação no *band gap* onde o material puro apresentou 3,43 eV e os demais tendo a amostra de 0,5% de cobre uma medida de 3,32 eV, em 1% 3,29 eV e por fim em 2% um *gap* de 3,16 eV, sendo esse o menor *band gap* relatado pelo autor. Para Farzaneh et al. (2022), a medida de energia quando adicionado cobre na rede do TiO_2 passou de 3,12 eV do material isento de cobre para 3,05 eV com a adição. Nesse trabalho, o autor justifica que a diferença é devida à forma do material analisado, bem como as condições da medida, instrumentação e formulação. Além disso, explica que a redução do *band gap* pode estar associada aos estados de energia que surgem na banda proibida *band gap* quando há presença de metais de transição e a ocorrência de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do TiO_2 .

5.7 Fotocatálise Heterogênea

5.7.1 Descoloração da RhB e AM

A Figura 19 ilustra o gráfico de descoloração para a RhB, utilizando TiO_2 com e sem adição de cobre, como catalisador. A redução nas curvas indicam que está ocorrendo deterioração. Neste caso, há diferentes resultados para a descoloração do corante RhB em função da adição de cobre ao TiO_2 . Isto pode ser devido às imperfeições na estrutura cristalina do material.

Para um tempo de 120 minutos, percebe-se que foi possível alcançar bons níveis de descoloração do corante para alguns dos materiais utilizados. No entanto, a melhor eficiência foi mantida para o TiO_2 sem adição de impurezas.

Em uma escala de ordem decrescente, os materiais semicondutores podem ser classificados de acordo com seu desempenho da seguinte maneira: 1) TiO_2 ; 2) TiO_2 com 0,5% Cu; 3) TiO_2 com 1% Cu e 4) TiO_2 com 2% Cu. Esses valores correspondem a percentuais de 100%, 97%, 89% e 48%, respectivamente, para um tempo de 90 minutos, conforme indicado pela linha vertical no gráfico da Figura 19. Por outro lado, a fotólise da RhB apresentou uma descoloração de 16% no mesmo período de tempo dos outros materiais.

A Figura 20, que corresponde ao ensaio fotocatalítico do corante AM e dos materiais utilizados, permitiu observar a descoloração de 100% da cor azul para o TiO_2 e TiO_2 com 1% Cu, em um tempo de 60 minutos de exposição à luz. Em seguida, o TiO_2 com 0,5% Cu apresentou 99% de descoloração, enquanto o TiO_2 com 2% Cu teve o desempenho mais baixo, com 87% de descoloração na mesma faixa de tempo de 60 minutos. Por outro lado, a fotólise do AM apresentou uma descoloração de 19% no mesmo período de tempo dos outros materiais.

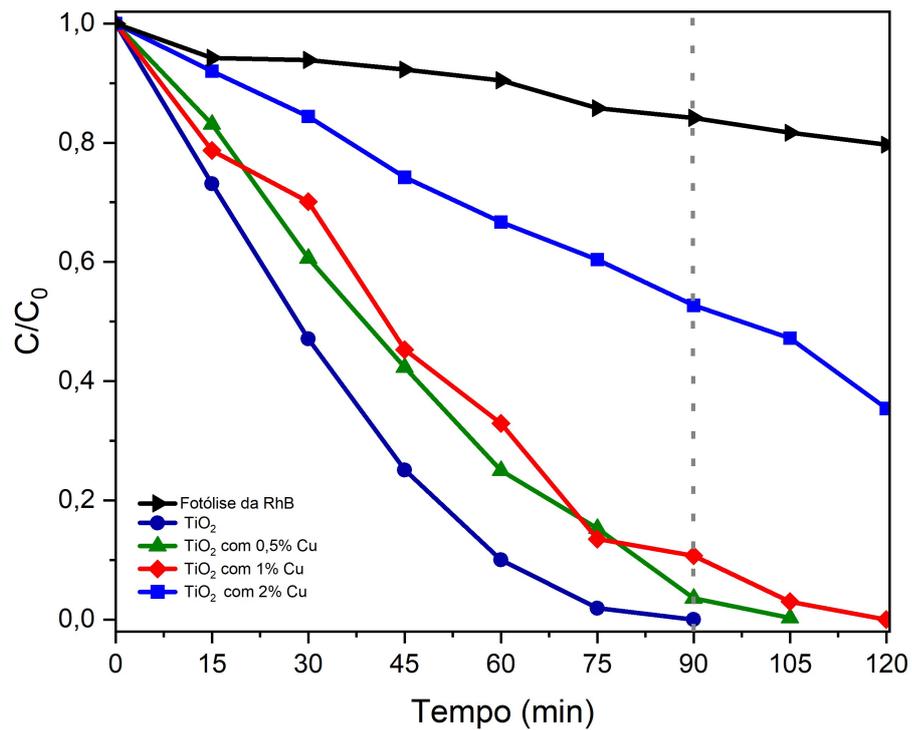


Figura 19 – Descoloração da RhB para os diferentes percentuais de cobre na rede do TiO₂.
Fonte: Próprio autor.

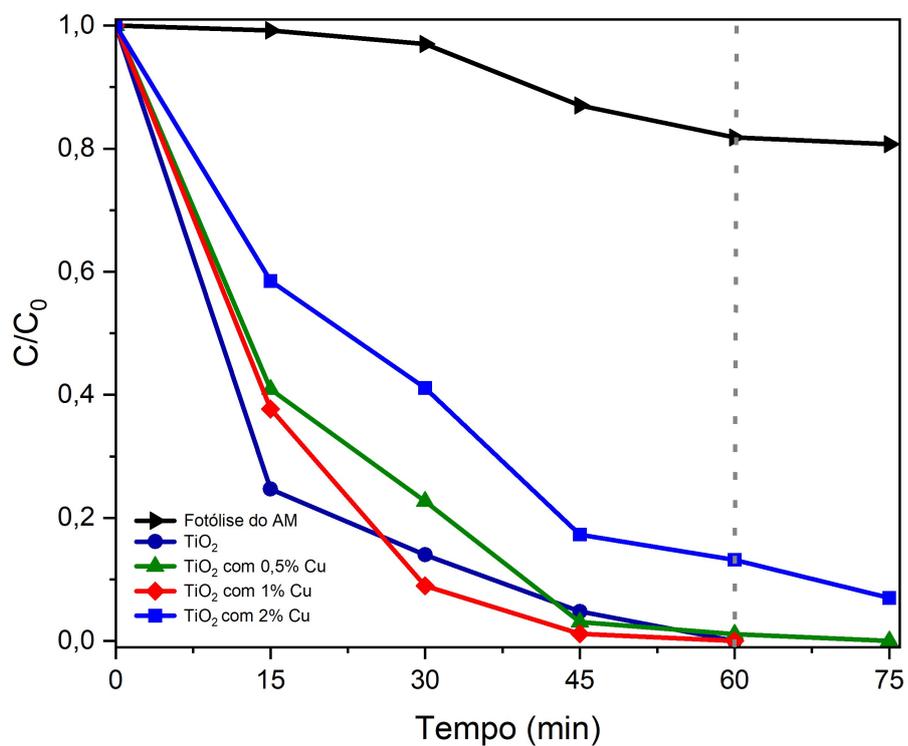


Figura 20 – Descoloração do AM para os diferentes percentuais de cobre na rede do TiO₂.
Fonte: Próprio autor

Em ambos os ensaios, observa-se que, entre 15 e 30 minutos de continuidade no processo, ocorre a completa descoloração do corante, tanto do RhB quanto do AM, para todos os materiais, com exceção do TiO₂ com 2% Cu, no qual é observada uma

perda de cor de apenas 64% em 120 minutos para o RhB e 94% em 75 minutos para o AM. Essas diferenças de descoloração podem ser atribuídas às modificações na estrutura do material devido às possíveis recombinações no sistema com a adição de impurezas, bem como às propriedades do material em relação às moléculas do corante (EVGENIDOU et al., 2021). Esse fenômeno pode estar relacionado ao comportamento da curva de 1% de cobre em comparação com os outros semicondutores nos diferentes corantes, uma vez que apresenta uma tendência positiva em relação ao TiO_2 , mas não é capaz de descolorir mais rapidamente, mas sim no mesmo tempo de decaimento.

Esses resultados podem ser atribuídos à fase cristalina obtida, bem como ao tamanho e forma das partículas do material, além da influência da adição de cobre na rede, que provoca modificações na superfície. Essas modificações podem causar aumento ou diminuição de espaços favoráveis para a reação e interação dos pares elétron/buraco durante o ensaio, alterando as taxas de recombinação dos elétrons. Portanto, as análises de caracterização do material são importantes para esclarecer os fenômenos que ocorrem durante o processo físico-químico da fotocatalise heterogênea.

Na Tabela 5 observa-se os percentuais degradativos da RhB e do AM em relação ao semicondutor utilizado.

Tabela 5 – Percentuais de descoloração da RhB e AM, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 e Cu-TiO_2 com adição de cobre.

Semicondutor	Descoloração RhB em 90 min	Descoloração AM em 60 min
Fotólise	16%	19%
TiO_2	100%	100%
TiO_2 com 0,5% Cu	97%	99%
TiO_2 com 1% Cu	89%	100%
TiO_2 com 2% Cu	48%	87%

Fonte: Próprio autor.

A fase cristalina anatase do TiO_2 apresenta um *band gap* de 3,2 eV, conforme a Tabela 4, o que pode ser benéfico, segundo o princípio da fotocatalise (SHEIKH; SONI; LAKSHMI, 2022; MORETTI et al., 2021), com bandas de energia favoráveis ao processo. À medida que ocorrem alterações no *band gap* devido à adição de cobre, mesmo que haja uma redução para 3,1 eV, isso não favoreceu a descoloração do corante com o aumento da presença de cobre na rede do TiO_2 . Na verdade, essa adição tendeu a retardar o tempo de perda de cor e a quebra da molécula do corante em comparação com a ausência de cobre. Isso pode estar associado à semelhança dos raios iônicos dos cátions Cu^{+2} e Ti^{+4} , onde o raio iônico do cobre é maior do que o raio iônico do titânio, resultando deformações na rede cristalina, podendo dificultar a interação entre o corante e o semicondutor (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005; CHOUDHURY; DEY; CHOUDHURY, 2013).

No mecanismo físico-químico da fotocatalise, quando a superfície do material absorve a luz irradiada, ocorre a excitação dos elétrons presentes na banda de valência (BV), que se movem em direção à banda de condução (BC), ultrapassando o intervalo de energia da banda proibida e gerando pares elétron/buraco (e^-/h^+). Esses pares reagem com as moléculas de H_2O na superfície do semicondutor, resultando na formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$) na BV e na formação de superóxidos de oxigênio ($\bullet O_2$) na BC (ÜCKER et al., 2021; CHIAVENATO, 2017). No processo fotodegradativo, a redução do valor do *band gap* melhora a transferência dos elétrons excitados da BV para a BC, uma vez que o elétron percorre uma distância menor entre as bandas de energia. A adição de cobre na rede cristalina do TiO_2 cria subníveis de energia que podem interferir no processo, agindo como armadilhas que afetam os portadores de carga (ÜCKER et al., 2021; RAGURAM; RAJNI, 2022). Isso pode resultar na diminuição ou aumento das taxas de recombinação dos elétrons na banda proibida durante a formação dos pares elétron/buraco, afetando a descoloração do corante. Essa interferência ocorre devido à maior permanência dos elétrons na transição entre a BV e a BC, favorecendo ou prejudicando o processo de descoloração do corante (ÜCKER et al., 2021; CHIAVENATO, 2017; RAGURAM; RAJNI, 2022).

Sabendo-se que a formação dos radicais ($\bullet OH$) é fundamental no processo de descoloração dos corantes, a redução dos grupos (OH^-) na superfície do semicondutor, observada através do espectro de FTIR na Figura 17, no pico em 3395 cm^{-1} , sugere uma diminuição na descoloração de ambos os corantes à medida que íons de cobre são adicionados à rede cristalina do TiO_2 . Isso ocorre porque a formação de pares elétron/buraco pode ser prejudicada, inibindo a transferência de elétrons da BV para a BC. Como resultado, as taxas de recombinação podem ser afetadas, com elétrons ficando aprisionados na banda proibida e aumentando a recombinação.

De acordo com Xin et al. (2008), a melhor eficiência de descoloração do corante ocorre com percentuais de cobre na rede de até 0,06% em mol. Isso se deve a três fatores: a presença de vacâncias de oxigênio e de cobre (II) na superfície do TiO_2 , que atuam na captura de elétrons fotoinduzidos que podem ser transferidos para o Cu_2O e CuO na superfície do TiO_2 , e o aumento dos grupos hidroxila na superfície do semicondutor. No entanto, quando a quantidade de cobre inserida ultrapassa esse valor de 0,06%, observa-se uma redução no desempenho. Isso ocorre porque a quantidade de vacâncias de oxigênio se torna excessiva e os íons de cobre podem se tornar centros de recombinação dos elétrons/buracos na banda proibida. Além disso, quando a formação de Cu_2O do tipo P atinge um limite, o excesso de cobre tende a cobrir a superfície do TiO_2 , prejudicando a atividade fotocatalítica do semicondutor no processo de descoloração.

Assim como mencionado por Xin et al. (2008), a presença de aglomeração de partículas de cobre com TiO_2 resulta em uma atividade fotocatalítica menos eficiente.

Além disso, o trabalho de Evgenidou et al. (2021) destaca outros estudos que corroboram esse efeito fotodegradativo do semicondutor. Ele ressalta que a formação de partículas maiores não apenas reduz o efeito fotocatalítico, mas também resulta em uma menor área de contato entre o CuO e o TiO₂, além de uma maior transferência de elétrons e uma taxa de recombinação mais alta dos pares elétron/buraco, o que diminui a atividade fotocatalítica. Além desses fatores, também foi identificado na literatura que percentuais de 0,8% de cobre na rede do TiO₂ podem melhorar a atividade fotocatalítica, dependendo da formação de centros de recombinação que podem ocorrer na rede cristalina do sistema e estão diretamente relacionados à quantidade de íons inseridos (EVGENIDOU et al., 2021).

Com este embasamento e nas características apresentadas do semicondutor em relação à quantidade de íons inseridos na rede, sugere-se que a redução nos resultados da fotodegradação catalítica dos corantes ensaiados está relacionada à aglomeração de íons de cobre na superfície do TiO₂ e à quantidade excessiva de vacâncias, o que leva os centros de recombinação do cobre na estrutura a interferir na recombinação dos elétrons/buracos na banda proibida.

5.7.2 Sequestradores

Diferentes espécies reativas estão envolvidas no mecanismo físico-químico que ocorre durante o processo de descoloração por fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores como auxiliares da reação. Entre essas espécies reativas presentes no processo, temos os radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2$), radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), elétrons (e') e buracos (h^*). Alguns agentes químicos podem ser utilizados para avaliar a participação dessas espécies reativas, como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), que atua diretamente com os buracos (h^*), o nitrato de prata (NP), que atua com os elétrons (e'), e o álcool isopropílico (AI), que atua na formação dos radicais hidroxila (SANAD et al., 2018; LONKAR; PILLAI; ALHASSAN, 2018; KUMARI; PANDE; FAGERIA, 2023).

As Figuras 21 e 22 demonstram, de forma geral, os gráficos gerados ao final dos ensaios envolvendo o uso dos semicondutores TiO₂ e TiO₂ com 0,5% Cu com os sequestradores e a solução de RhB. As tabelas 6 e 7 resumem os percentuais de descoloração do corante, do fotocatalisador e do fotocatalisador mais o sequestrador utilizado em cada solução, a fim de avaliar o desempenho das espécies reativas.

No ensaio com o semicondutor TiO₂, conforme ilustrado na Figura 21, observou-se que a utilização dos sequestradores influenciou no processo de descoloração, resultando em uma redução na perda de cor em relação à solução sem sequestradores. O EDTA e o AI, por exemplo, mostraram uma descoloração de apenas 29 e 64%, respectivamente, após 90 minutos. Isso indica que a interação entre os buracos (h^*) e os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) inibidos prejudicou a reação em comparação com a solução

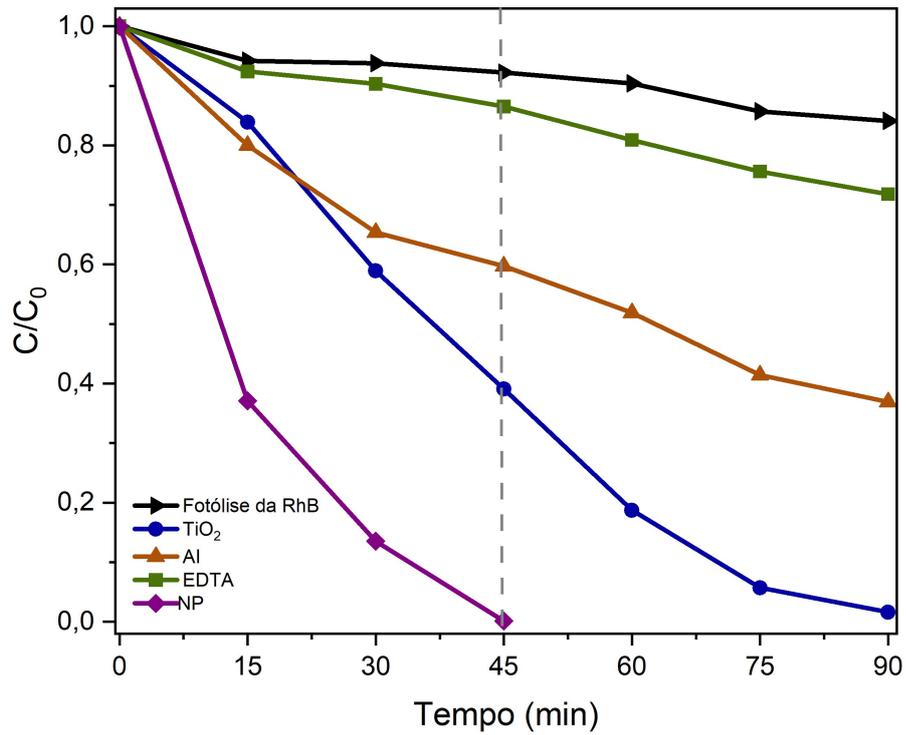


Figura 21 – Descoloração da RhB utilizando o TiO₂ e os sequestradores EDTA, Al e NP.
Fonte: Próprio autor

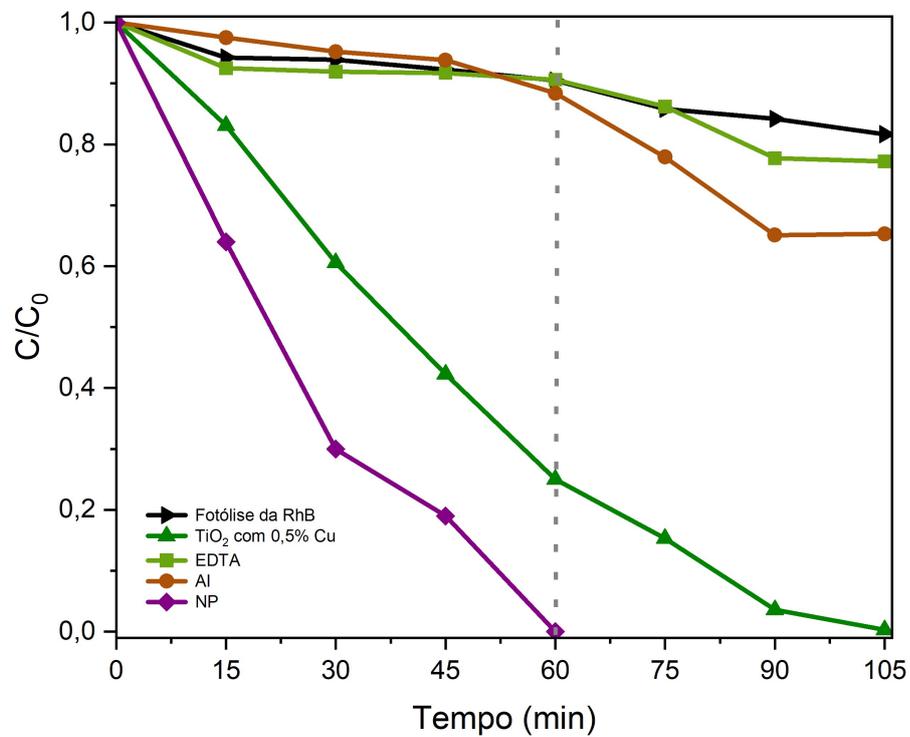


Figura 22 – Descoloração da RhB utilizando o TiO₂ com 0,5% Cu e os sequestradores EDTA, Al e NP.
Fonte: Próprio autor

Tabela 6 – Percentuais de descoloração da RhB, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 , utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.

Espécie	Descoloração em 45 min	Descoloração em 90 min
Fotólise da RhB	8%	16%
TiO_2	61%	100%
NP	100%	100%
EDTA	14%	29%
Al	41%	64%

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 – Percentuais de descoloração da RhB, em função do tempo e fotocatalisador TiO_2 com 0,5% Cu, utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.

Espécie	Descoloração em 60 min	Descoloração em 105 min
Fotólise da RhB	8%	17%
TiO_2 com 0,5% Cu	75%	100%
NP	100%	100%
EDTA	10%	23%
Al	12%	35%

Fonte: Próprio autor.

sem necrófagos, na qual apenas o TiO_2 estava presente. Esses resultados evidenciam a importância tanto dos buracos quanto dos radicais hidroxila no mecanismo de descoloração. Por outro lado, o NP acelerou a descoloração em relação ao EDTA e ao Al e até mesmo ao próprio semicondutor. Em apenas 45 minutos, a solução estava completamente descolorida com o uso de NP, enquanto o TiO_2 apresentou apenas 61% de descoloração nesse mesmo tempo. Isso indica que a inibição das espécies reativas tende a retardar o processo fotodegradativo, ressaltando a importância dos buracos e dos radicais hidroxila.

O mesmo padrão observado na Figura 21 é observado na Figura 22, com diferentes percentuais de descoloração à medida que o cobre é inserido na rede cristalina do TiO_2 . Nos ensaios com EDTA e Al, foi observada uma descoloração de 10% e 12%, respectivamente, após 60 minutos, enquanto o NP apresentou uma descoloração completa (100%) no mesmo período de tempo. Após 60 minutos, apenas o TiO_2 com 0,5% Cu e a solução apresentaram uma perda de cor de 75%, enquanto o EDTA e o Al alcançaram percentuais de descoloração de 23% e 35%, respectivamente, e o semicondutor na solução atingiu 100% de descoloração. Após 105 minutos de ensaio, o TiO_2 sem sequestradores atingiu o máximo de descoloração, enquanto os demais apresentaram percentuais de descoloração de 23% (EDTA), 35% (Al) e 100% (NP).

Xin et al. (2008) já haviam levantado a hipótese de que a adição de cobre na rede cristalina do TiO_2 poderia reduzir a eficiência do processo fotocatalítico, especialmente quando a concentração de íons de cobre ultrapassa 0,06%. Isso estaria relacionado à presença de cobre na superfície do material e ao aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio. A redução dos grupos (OH^-) observada no FTIR também sugere

uma diminuição na eficiência do material. Em relação aos sequestradores utilizados para inibir a ação das espécies reativas no processo, o Al teve um impacto significativo na formação e participação dos radicais ($\bullet\text{OH}$) nas amostras de TiO_2 e TiO_2 com 0,5% Cu. Houve uma redução de aproximadamente 17% na descoloração quando o sequestrador foi utilizado durante 45 minutos, indicando que a adição de cobre não foi favorável ao processo de fotocatalise. Isso é evidenciado pelo fato de que a participação dos radicais ($\bullet\text{OH}$) foi mais expressiva no semicondutor sem modificação na rede, que também apresentou uma maior presença de grupos (OH^-) na superfície do material, conforme observado no FTIR.

As Figuras 23 e 24 correspondem aos ensaios de fotocatalise utilizando o semicondutor e sequestradores com o corante AM. Observa-se que os dados das tabelas 8 e 9 foram extraídos dos gráficos das Figuras 23 e 24, e em contraste com os ensaios realizados com o corante RhB, a degradação do corante AM ocorreu de forma mais rápida.

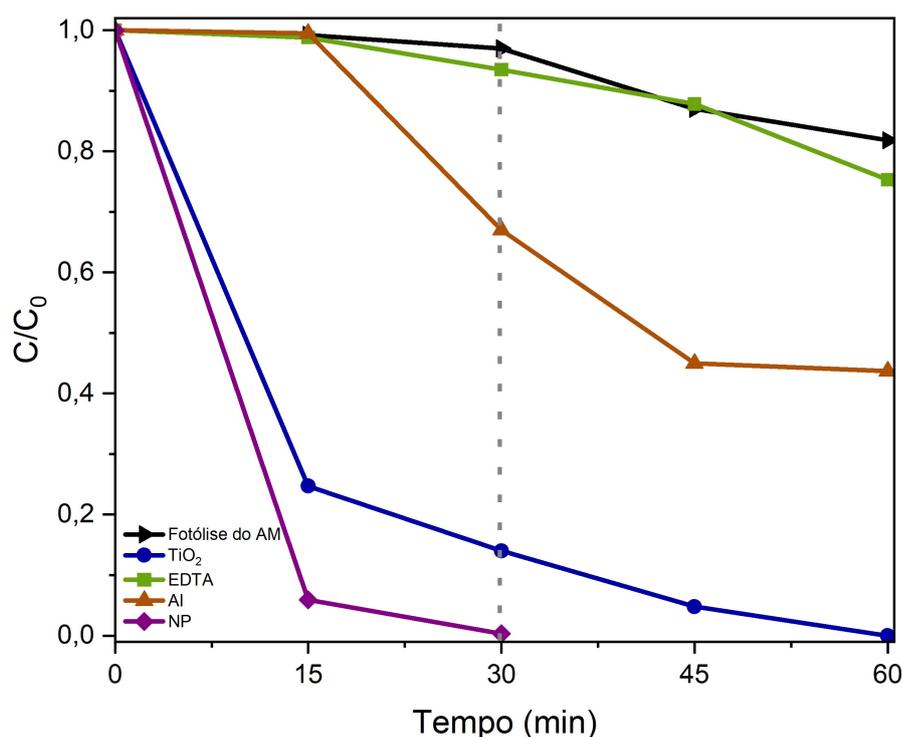


Figura 23 – Descoloração do AM utilizando o TiO_2 e os sequestradores EDTA, Al e NP.
Fonte: Próprio autor

No tempo de 30 minutos de ensaio, ambos os semicondutores contribuíram para o processo de descoloração, alcançando uma redução de 87% da cor para o TiO_2 e 78% para o TiO_2 com 0,5% Cu. No entanto, quando se utilizaram os sequestradores, esses percentuais foram reduzidos para 7% e 27% no caso do EDTA, e 33% e 43% no caso do Al. Por outro lado, os íons liberados pelo NP foram capazes de reagir e descolorir completamente ambos os ensaios, tanto com o TiO_2 quanto com o TiO_2 com 0,5% Cu, em apenas 30 minutos sob a irradiação da luz.

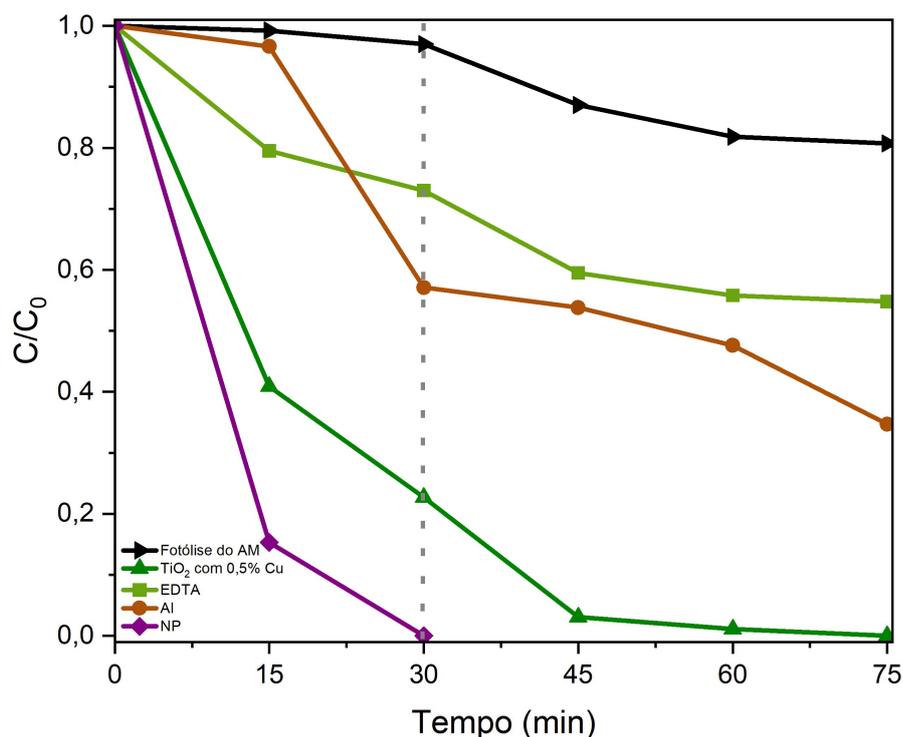


Figura 24 – Descoloração do AM utilizando o TiO₂ com 0,5% Cu e os sequestradores EDTA, Al e NP.

Fonte: Próprio autor

Tabela 8 – Percentuais de descoloração do AM, em função do tempo e fotocatalisador TiO₂, utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.

Espécie	Descoloração em 30 min	Descoloração em 60 min
Fotólise do AM	4%	19%
TiO ₂	87%	100%
NP	100%	100%
EDTA	7%	25%
Al	33%	57%

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 – Percentuais de descoloração do AM, em função do tempo e fotocatalisador TiO₂ com 0,5% Cu, utilizando os sequestradores EDTA, Al e NP.

Espécie	Descoloração em 30 min	Descoloração em 75 min
Fotólise do AM	4%	20%
TiO ₂ com 0,5% Cu	78%	100%
NP	100%	100%
EDTA	27%	46%
Al	43%	66%

Fonte: Próprio autor.

Essas reduções na atividade fotocatalítica, ao utilizar os sequestradores, sugerem que a participação das espécies reativas, tanto dos buracos (h^{\bullet}) quanto dos radicais hidroxila ($\bullet OH$), é fundamental para o processo de descoloração. Isso ocorre porque a taxa de perda de cor desacelera ao longo do tempo devido à inibição de reações específicas nos ensaios. Resultado esse também indicado na descoloração da RhB.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos propostos para o trabalho, foi confirmada a obtenção de pós cerâmicos de TiO_2 sem e com adição de cobre nas proporções de 0,5%, 1% e 2% utilizando a rota de síntese SAM. Por meio da análise de DRX, constatou-se a presença exclusiva da fase anatase do semicondutor, sem a ocorrência de fases secundárias após a adição de cobre.

A morfologia observada por MEV apresentou uma forma esférica irregular, com uma tendência de aglomeração das partículas à medida que os íons de cobre eram inseridos na rede cristalina do TiO_2 . Essa tendência de aglomeração também foi observada nas micrografias de MET, que também indicaram a distância interplanar entre os planos e o plano correspondente ao pico do DRX na fase anatase do semicondutor. Além disso, pela escala da micrografia, pôde-se notar que as partículas apresentavam tamanhos na escala nanométrica, confirmando que os cristalitos obtidos de 4,43 para o TiO_2 e 2,99 para o TiO_2 com 2% Cu correspondiam ao material analisado.

No espectro de RAMAN, observou-se um deslocamento das bandas em direção ao azul à medida que o cobre era inserido, indicando perturbações na rede do material. Os modos vibracionais identificados confirmaram mais uma vez a presença da fase anatase no semicondutor. As medidas de energia de *band gap* obtidas por meio da refletância difusa e calculadas pelo método de Wood e Tauc apresentaram uma redução no *gap* de 3,178 eV para o TiO_2 com 0,5% Cu, 3,154 eV para o TiO_2 com 1% Cu e 3,129 eV para o TiO_2 com 2% Cu, em comparação com o *gap* de 3,263 eV do TiO_2 . A análise de FTIR indicou uma redução dos grupos (OH^-) na superfície do semicondutor com a adição de cobre, fatores esses que influenciam a atividade fotocatalítica desse material.

Os resultados da descoloração dos corantes RhB e AM foram prejudicados pela adição de cobre devido às alterações nas propriedades do semicondutor. Sugere-se que os efeitos sejam causados pela formação de cobre na superfície do TiO_2 , que captura os elétrons fotoinduzidos quando a quantidade de íons de cobre excede 0,06%. Além disso, o excesso de vacâncias de oxigênio pode transformar os íons de cobre em centros de recombinação de elétrons e lacunas na banda proibida, dificultando

o processo fotocatalítico. A utilização de espécies reativas, como os sequestradores EDTA, Al e NP, destacou a importância dos buracos e radicais hidroxila no processo, uma vez que a inibição desses grupos prejudicava a descoloração dos corantes.

Sendo assim, a adição de cobre à rede do TiO_2 não foi considerada vantajosa, uma vez que a descoloração foi prejudicada nos percentuais testados devido às alterações na rede do material, que favorecem o processo de recombinação na banda proibida. Dessa forma, o TiO_2 apresentou melhor eficiência no estudo, sem a presença do cobre.

7 TRABALHOS FUTUROS

Nesse capítulo, concentra-se algumas sugestões para continuidade do trabalho.

- Variar os percentuais de cobre em valores menores à 0,06% molar e valores acima de 2% molar;
- Avaliar o tempo de estufa ou possíveis tratamentos térmicos com a finalidade de avaliar a formação de fases cristalinas secundárias, como a formação do rutilo;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos materiais com demais fases cristalinas em comparação aos materiais com apenas a fase anatase;
- Investigar a área de superfície das partículas por BET;
- Realizar cálculos para obtenção das taxas de descoloração através da constante cinética;
- Realizar cálculos estatísticos nas curvas de descoloração;
- Realizar ensaios com corantes diferentes para avaliar o desempenho dos materiais.

REFERÊNCIAS

- AHAMED, M. et al. Role of Zn doping in oxidative stress mediated cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles in human breast cancer MCF-7 cells. **Scientific reports**, [S.l.], v.6, n.1, p.1–11, 2016.
- ALCANTARA, R.; IZIDORO, J.; FUNGARO, D. A. et al. Adsorção do corante rodamina b de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. , [S.l.], 2015.
- ALSHARAEH, E. et al. Sol-gel-assisted microwave-derived synthesis of anatase Ag/TiO₂/GO nanohybrids toward efficient visible light phenol degradation. **Catalysts**, [S.l.], v.7, n.5, p.133, 2017.
- ALWARD, A. I.; JAEEL, A. J.; ISMAIL, Z. Z. New application of eco-friendly biosorbent giant reed for removal of reactive dyes from water followed by sustainable path for recycling the dyes-loaded sludge in concrete mixes. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [S.l.], v.22, p.1036–1046, 2020.
- ARAÚJO, K. S. d. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, [S.l.], v.11, p.387–401, 2016.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- ATKINS, P.; OVERTON, T. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2010.
- BADAWI, A.; ALTHOBAITI, M. Effect of Cu-doping on the structure, FT-IR and optical properties of Titania for environmental-friendly applications. **Ceramics International**, [S.l.], v.47, n.8, p.11777–11785, 2021.
- BANSAL, J. et al. Performance analysis of anomalous photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanoparticles [Cr (x) TiO₂ (1- x)]. **Applied Physics A**, [S.l.], v.126, p.1–10, 2020.

CALLISTER W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. LTC. [S.l.: s.n.], 2018. 882p. n.9.

CAMARGO JUNIOR, M. F. d.; IMADA, R. E. **Degradação fotocatalítica do ibuprofeno utilizando Nb₂O₅**. 2019. B.S. thesis — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

CAMPOSECO, R.; ZANELLA, R. Multifunctional Pt-Cu/TiO₂ nanostructures and their performance in oxidation of soot, formaldehyde, and carbon monoxide reactions. **Catalysis Today**, [S.l.], v.392, p.23–30, 2022.

CHANDARANA, H.; KUMAR, P. S.; SEENUVASAN, M.; KUMAR, M. A. Kinetics, equilibrium and thermodynamic investigations of methylene blue dye removal using *Casuarina equisetifolia* pines. **Chemosphere**, [S.l.], v.285, p.131480, 2021.

CHENG, G.; XU, F.; STADLER, F. J.; CHEN, R. A facile and general synthesis strategy to doped TiO₂ nanoaggregates with a mesoporous structure and comparable property. **RSC advances**, [S.l.], v.5, n.79, p.64293–64298, 2015.

CHIAVENATO, F. F. **Aplicação do processo de fotocatalise heterogênea para degradação do triclosan**. 2017. B.S. thesis — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

CHOUDHURY, B.; DEY, M.; CHOUDHURY, A. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles. **International Nano Letters**, [S.l.], v.3, p.1–8, 2013.

COSTA, L. L. d. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. , [S.l.], 2009.

CUI, C. et al. Controllable synthesis of TiO₂ nanoparticles employing substrate/dielectrophoresis/sol-gel. **Crystal Research and Technology**, [S.l.], v.51, n.1, p.94–98, 2016.

CURCIO, A. L. **Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados luminescentes à base ZnS. 2016**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita.

DAI, G. et al. Template-free fabrication of hierarchical macro/mesoporous SnS₂/TiO₂ composite with enhanced photocatalytic degradation of Methyl Orange (MO). **Applied Surface Science**, [S.l.], v.430, p.488–495, 2018.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. d. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, [S.l.], v.28, p.433–437, 2005.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, [S.l.], v.195, p.93–99, 2017.

EVGENIDOU, E. et al. Photocatalytic degradation of a mixture of eight antibiotics using Cu-modified TiO₂ photocatalysts: Kinetics, mineralization, antimicrobial activity elimination and disinfection. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v.9, n.4, p.105295, 2021.

FARAJI, S.; ANI, F. N. Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors—a review. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v.263, p.338–360, 2014.

FARZANEH, A.; JAVIDANI, M.; ESRAFILI, M. D.; MERMER, O. Optical and photocatalytic characteristics of Al and Cu doped TiO₂: Experimental assessments and DFT calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.], v.161, p.110404, 2022.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. d.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S.l.], v.18, n.1, p.79–91, 2014.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, [S.l.], v.238, n.5358, p.37–38, 1972.

GABANO, E.; RAVERA, M. Microwave-Assisted Synthesis: Can Transition Metal Complexes Take Advantage of This “Green” Method? **Molecules**, [S.l.], v.27, n.13, p.4249, 2022.

GHAFURI, H.; DEHGHANI, M.; RASHIDIZADEH, A.; RABBANI, M. Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite Fe₃O₄@ TiO₂/Ag, Cu and investigation of photocatalytic activity by degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. **Optik**, [S.l.], v.179, p.646–653, 2019.

GOETZKE, V. **Avaliação do desempenho da DSSC com a variação de parâmetros físicos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Pelotas.

GONZÁLEZ-TEJERO, M.; VILLACHICA-LLAMOSAS, J. G.; RUIZ-AGUIRRE, A.; COLÓN, G. High-Performance Photocatalytic H₂ Production Using a Binary

Cu/TiO₂/SrTiO₃ Heterojunction. **ACS Applied Energy Materials**, [S.I.], v.6, n.7, p.4007–4015, 2023.

GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, [S.I.], v.23, p.71–78, 2000.

GUO, E.; YIN, L. Nitrogen doped TiO₂-Cu x O core-shell mesoporous spherical hybrids for high-performance dye-sensitized solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.I.], v.17, n.1, p.563–574, 2015.

GUO, G. et al. Azo dye decolorization by a halotolerant consortium under microaerophilic conditions. **Chemosphere**, [S.I.], v.244, p.125510, 2020.

HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical reviews**, [S.I.], v.110, n.11, p.6595–6663, 2010.

HAO, N. H.; GYAWALI, G.; LEE, S. W. Rapid synthesis of TiO₂ nanotubes via microwave-assisted hydrothermal method. **J. Ceram. Process. Res.**, [S.I.], v.17, p.409–413, 2016.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese journal of applied physics**, [S.I.], v.44, n.12R, p.8269, 2005.

HAYES, W.; STONEHAM, A. M. **Defects and defect processes in nonmetallic solids**. [S.I.]: Courier Corporation, 2012.

HUMELNICU, D. et al. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores. **Journal of hazardous materials**, [S.I.], v.381, p.120980, 2020.

IACOMI, P.; MAURIN, G. ResponZIF structures: zeolitic imidazolate frameworks as stimuli-responsive materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.I.], v.13, n.43, p.50602–50642, 2021.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, [S.I.], v.3, n.1, p.189–218, 2013.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, [S.I.], v.27, n.12, p.1393–1405, 1992.

KUMAR, V. et al. Assessment of heavy-metal pollution in three different Indian water bodies by combination of multivariate analysis and water pollution indices. **Human and ecological risk assessment: an international journal**, [S.I.], v.26, n.1, p.1–16, 2020.

KUMARI, P.; PANDE, S.; FAGERIA, P. Facile synthesis of ZnO/ZnS hollow nanorods via Kirkendall effect with enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.I.], p.1–18, 2023.

LAGHRIB, F.; BAKASSE, M.; LAHRICH, S.; EL MHAMMEDI, M. A. Advanced oxidation processes: photo-electro-Fenton remediation process for wastewater contaminated by organic azo dyes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [S.I.], v.101, n.15, p.2947–2962, 2021.

LANG, P. F. Calculation of the Fermi energy and bulk modulus of metals. **Bulletin of Materials Science**, [S.I.], v.45, n.3, p.1–7, 2022.

LEONG, K. H.; CHU, H. Y.; IBRAHIM, S.; SARAVANAN, P. Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [S.I.], v.6, n.1, p.428–437, 2015.

LI, Z. et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.I.], v.538, p.28–35, 2018.

LIM, P. F. et al. Amalgamation of N-graphene quantum dots with nanocubic like TiO₂: an insight study of sunlight sensitive photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.I.], v.26, p.3455–3464, 2019.

LONKAR, S. P.; PILLAI, V. V.; ALHASSAN, S. M. Facile and scalable production of heterostructured ZnS-ZnO/Graphene nano-photocatalysts for environmental remediation. **Scientific reports**, [S.I.], v.8, n.1, p.13401, 2018.

LOW, J. et al. Direct evidence and enhancement of surface plasmon resonance effect on Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic CO₂ reduction. **Applied Surface Science**, [S.I.], v.434, p.423–432, 2018.

MALEKSHAHI BYRANVAND, M.; NEMATI KHARAT, A.; FATHOLAHI, L.; MALEKSHAHI BEIRANVAND, Z. A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods. **Journal of nanostructures**, [S.I.], v.3, n.1, p.1–9, 2013.

MAMEDOV, S. Structural characterization of TiO₂ nanopowders by Raman spectroscopy. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, [S.I.], v.1806, p.1–6, 2015.

MARAGATHA, J.; RAJENDRAN, S.; ENDO, T.; KARUPPUCHAMY, S. Microwave synthesis of metal doped TiO₂ for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.I.], v.28, n.7, p.5281–5287, 2017.

MARINHO, J. Z. et al. Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico. , [S.l.], 2013.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, [S.l.], v.40, p.561–571, 2017.

MEACOCK, G.; TAYLOR, K. A.; KNOWLES, M. J.; HIMONIDES, A. The improved whitening of minced cod flesh using dispersed titanium dioxide. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [S.l.], v.73, n.2, p.221–225, 1997.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, [S.l.], v.32, p.188–197, 2009.

MINGMONGKOL, Y. et al. Enhanced Photocatalytic and Photokilling Activities of Cu-Doped TiO₂ Nanoparticles. **Nanomaterials**, [S.l.], v.12, n.7, p.1198, 2022.

MOMA, J.; BALOYI, J. Modified titanium dioxide for photocatalytic applications. **Photocatalysts-Applications and Attributes**, [S.l.], v.18, p.10–5772, 2019.

MORA, N. D.; LUCAS, J.; MARAN, M. Apostila de materiais elétricos. **Universidade estadual do oeste do Paraná-Unioeste. Foz do iguaçu**, [S.l.], 2010.

MORETTI, E. et al. Photocatalytic performance of Cu-doped titania thin films under UV light irradiation. **Applied Surface Science**, [S.l.], v.553, p.149535, 2021.

MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of theoretical and applied physics**, [S.l.], v.6, p.1–8, 2012.

MUGUNDAN, S. et al. Sol-gel synthesized barium doped TiO₂ nanoparticles for solar photocatalytic application. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.l.], v.139, p.109340, 2022.

MURUGAN, A. V.; SAMUEL, V.; RAVI, V. Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, [S.l.], v.60, n.4, p.479–480, 2006.

NATEQ, M. H.; CECCATO, R. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanocrystalline particles with enhanced surface area through the reverse micelle approach. **Advances in Materials Science and Engineering**, [S.l.], v.2019, 2019.

NATH, D.; SINGH, F.; DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v.239, p.122021, 2020.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, [S.l.], v.21, p.69–72, 1998.

OCAKOGLU, K. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.l.], v.148, p.362–368, 2015.

OLIVEIRA, F. M. d.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. d. Avaliação de processo adsorativo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.l.], v.23, 2018.

PAVASUPREE, S.; JITPUTTI, J.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO₂ nanopowders. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v.43, n.1, p.149–157, 2008.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental science & technology**, [S.l.], v.17, n.10, p.628–631, 1983.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of catalysis**, [S.l.], v.82, n.2, p.404–417, 1983.

PUMA, G. L.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; COLLIN, J. G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. **Journal of hazardous Materials**, [S.l.], v.157, n.2-3, p.209–219, 2008.

QURESHI, A. A. et al. Strategic design of Cu/TiO₂-based photoanode and rGO-Fe₃O₄-based counter electrode for optimized plasmonic dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**, [S.l.], v.109, p.110267, 2020.

QUYEN, V. T. et al. Copper doped titanium dioxide as a low-cost visible light photocatalyst for water splitting. **Solar Energy**, [S.l.], v.218, p.150–156, 2021.

RAFIQ, A. et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v.97, p.111–128, 2021.

RAGURAM, T.; RAJNI, K. Synthesis and characterisation of Cu-Doped TiO₂ nanoparticles for DSSC and photocatalytic applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v.47, n.7, p.4674–4689, 2022.

RAORANE, D. V.; CHAVAN, P. S.; PEDNEKAR, S. R.; CHAUGHULE, R. S. Green and rapid synthesis of copper-doped TiO₂ nanoparticles with increased photocatalytic activity. **Adv. Chem. Sci**, [S.l.], v.6, p.13–20, 2017.

REDA, S.; KHAIRY, M.; MOUSA, M. Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO₂ nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel process. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v.13, n.1, p.86–95, 2020.

RIEMKE, F. C. **SrTiO₃@ Nb₂O₅ produzido por síntese solvotérmica assistida por micro-ondas para degradação de corantes têxteis**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Pelotas.

RUIZ-SANTOYO, V. et al. Use of Nanostructured Photocatalysts for Dye Degradation: A Review. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, [S.l.], v.66, n.3, p.367–393, 2022.

SAHA, P.; BHASKARA RAO, K. Immobilization as a powerful bioremediation tool for abatement of dye pollution: A review. **Environmental Reviews**, [S.l.], v.29, n.2, p.277–299, 2021.

SAHU, M.; BISWAS, P. Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor. **Nanoscale research letters**, [S.l.], v.6, p.1–14, 2011.

SANAD, M. F.; SHALAN, A. E.; BAZID, S. M.; ABDELBASIR, S. M. Pollutant degradation of different organic dyes using the photocatalytic activity of ZnO@ ZnS nanocomposite materials. **Journal of environmental chemical engineering**, [S.l.], v.6, n.4, p.3981–3990, 2018.

SANTANA, L. S. d. et al. Estudo da formação dos defeitos no monossilicato de cádmio, CdSiO₃, através da modelagem computacional. , [S.l.], 2012.

SANTOS, P. B. Estudo da fotodegradação dos corantes reactive black 5, azul de metileno e cristal violeta por irradiação no visível utilizando catalisadores plasmônicos híbridos nanoestruturados. , [S.l.], 2020.

SANTOS, R. D. S. et al. Modelagem computacional dos defeitos substitucionais na hidroxiapatita. , [S.l.], 2014.

SAROHA, A.; GHOSH, A. Biosorption of Safranin O dye by SawDust. In: ADVANCES IN WATER POLLUTION MONITORING AND CONTROL: SELECT PROCEEDINGS FROM HSFEA 2018, 2020. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2020. p.97–105.

SEKIYA, T. et al. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.], v.62, n.4, p.717–721, 2001.

SHEIKH, A.; SONI, K.; LAKSHMI, N. Study of structural and electrochemical properties of Ilmenite (FeTiO₃) doped TiO₂. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v.49, p.1857–1860, 2022.

SILVA, B. G. C. et al. Obtenção de α -Fe₂O₃ e α -Fe₂O₃/MWCNTs nanoestruturados e avaliação das suas propriedades eletroquímicas. , [S.l.], 2019.

SIMÕES, A. et al. Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por microondas. **Cerâmica**, [S.l.], v.58, p.444–447, 2012.

SOKOIDANTO, H.; TAUFIK, A.; SALEH, R. Structural and optical study of Cu-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by co-precipitation method. In: JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, 2020. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2020. v.1442, n.1, p.012008.

SUWONDO, K. P.; APRILITA, N. H.; WAHYUNI, E. T. Enhancement of TiO₂ photocatalytic activity under visible light by doping with Cu from electroplating wastewater. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [S.l.], v.135, n.1, p.479–497, 2022.

TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v.5, n.8, p.721–729, 1970.

TEIXEIRA, Y. N. et al. Removal of Methylene Blue from a synthetic effluent by ionic flocculation. **Heliyon**, [S.l.], v.8, n.10, p.e10868, 2022.

THAMBILIYAGODAGE, C.; MIRIHANA, S. Photocatalytic activity of Fe and Cu co-doped TiO₂ nanoparticles under visible light. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S.l.], v.99, n.1, p.109–121, 2021.

ÜCKER, C. L. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb₂O₅ synthesized with different niobium precursors: factorial design of experiments. **Ceramics International**, [S.l.], v.47, n.14, p.20570–20578, 2021.

ÜCKER, C. L. et al. Influence of Nb₂O₅ crystal structure on photocatalytic efficiency. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v.764, p.138271, 2021.

ÜCKER, C. L. et al. Photocatalytic performance of Al and Nb-doped TiO₂ nanoparticles prepared by microwave-assisted hydrothermal method. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [S.l.], 2022.

ÜNLÜ, B.; ÖZACAR, M. Effect of Cu and Mn amounts doped to TiO₂ on the performance of DSSCs. **Solar Energy**, [S.l.], v.196, p.448–456, 2020.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; TURKTEN, N.; KAYA, D.; BEKBOLET, M. Effect of oxidative and non-oxidative conditions on molecular size fractionation of humic acids: TiO₂ and Cu-doped TiO₂ photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], p.1–20, 2022.

VARGAS-URBANO, M. A. et al. Effect of Ethylene Glycol: Citric Acid Molar Ratio and pH on the Morphology, Vibrational, Optical and Electronic Properties of TiO₂ and CuO Powders Synthesized by Pechini Method. **Materials**, [S.l.], v.15, n.15, p.5266, 2022.

VARGAS, V. M. et al. A Polianilina no Cenário Ambiental: Uma Aborgagem Sobre Fotocatálise Heterogênea. **Química Nova**, [S.l.], v.41, p.315–325, 2018.

WANG, H. et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, [S.l.], v.43, n.2, p.178–214, 2022.

WANG, L. Q. et al. Preparation of TiO₂ nanoparticles in the solvothermal method. In: KEY ENGINEERING MATERIALS, 2011. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2011. v.474, p.1672–1677.

WANG, Y. et al. Visible-light-driven photocatalysis-assisted adsorption of azo dyes using Ag₂O. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v.585, p.124105, 2020.

WERMUTH, T. B. et al. Microwave-synthesized KNbO₃ perovskites: photocatalytic pathway on the degradation of rhodamine B. **Ceramics International**, [S.l.], v.45, n.18, p.24137–24145, 2019.

XIN, B. et al. Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, [S.l.], v.254, n.9, p.2569–2574, 2008.

YADAV, H. M. et al. Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S.l.], v.280, p.32–38, 2014.

YAO, Y.; GAO, X.; LI, Z.; MENG, X. Photocatalytic reforming for hydrogen evolution: A Review. **Catalysts**, [S.l.], v.10, n.3, p.335, 2020.

YU, J. et al. Evidence for a dual mechanism in the TiO₂/Cu_xO photocatalyst during the degradation of sulfamethazine under solar or visible light: critical issues. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S.l.], v.375, p.270–279, 2019.

ZAK, A. K.; MAJID, W. A.; ABRISHAMI, M. E.; YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, [S.l.], v.13, n.1, p.251–256, 2011.

ZHANG, H. et al. Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate. **RSC advances**, [S.l.], v.8, n.60, p.34241–34251, 2018.

ZHANG, X. et al. One-step hydrothermal synthesis of a TiO₂-Ti₃C₂T_x nanocomposite with small sized TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, [S.l.], v.43, n.14, p.11065–11070, 2017.

ZHOU, Z. H.; LI, W. K.; CHEN, Z. Q. Microwave Hydrothermal Synthesis of Nanosize TiO₂. In: KEY ENGINEERING MATERIALS, 2008. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2008. v.368, p.1461–1462.

ZHU, X.; HANG, Q. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **Micron**, [S.l.], v.44, p.21–44, 2013.

ZHU, X. et al. One-step hydrothermal synthesis and characterization of Cu-doped TiO₂ nanoparticles/nanobucks/nanorods with enhanced photocatalytic performance under simulated solar light. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.l.], v.30, n.14, p.13826–13834, 2019.

ZHU, X. et al. Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ nanomaterials with anatase/rutile/brookite triphasic structure and their photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.l.], v.32, n.16, p.21511–21524, 2021.

ZOU, Y. et al. Cu-doped TiO brookite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity. **Materials Science-Poland**, [S.l.], v.38, n.4, p.644–653, 2020.