**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**

**REGIONAL CATALÃO**

**UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL FÍSICA E QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

# DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA UTILIZANDO O $TiO_2$:Ce EM UM SISTEMA CONJUGADO DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICO/FOTOCATALÍTICO.

**Claudio Roberto de Souza**

**Bolsista FAPEG**

**Catalão – GO**

**2015**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**

**REGIONAL CATALÃO**

**UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL FÍSICA E QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

# DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA UTILIZANDO O $TiO_2$:Ce EM UM SISTEMA CONJUGADO DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICO/FOTOCATALÍTICO.

**Claudio Roberto de Souza**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração de Química dos Materiais, da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior**

**Co - Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade**

**Catalão – GO**

**2015**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Souza, Claudio Roberto de
DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA UTILIZANDO O TiO2:Ce EM UM SISTEMA CONJUGADO DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICO/FOTOCATALÍTICO. [manuscrito] / Claudio Roberto de Souza. - 2015.
VI, 52 f.

Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior; co-orientador Dr. Leonardo Santos Andrade.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão , Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2015.
Bibliografia.
Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Dióxido de titânio. 2. precursores poliméricos. 3. fotocatálise heterogênea. 4. fotoeletroquímica. 5. tartrazina. I. Godinho Junior, Mario, orient. II. Andrade, Leonardo Santos, co-orient. III. Título.

UFG - CAC
química

Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

UFG

*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado do candidato* **Cláudio Roberto de Souza** *realizada em 12 de junho de 2015.*

Prof. Dr. Mario Godinho Junior

Felipe Almeida La Porta

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

Dedico este trabalho,

A minha família;

Minha esposa: Kamila Pereira de Amorim

Meu filho: Pedro Manoel Amorim de Souza Borginho.

Meus pais: Maria Cleonedes da Silva Borginho e José Claudio de Souza Borginho

Amo vocês !!!!

# AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente á Deus, que nos momentos mais difíceis sempre forneceu-me forças para superar as adversidades.

À Kamila Pereira de Amorim, “minha esposa” e Pedro Manoel Amorim de Souza Borginho “ meu filho”, pelo companheirismo, apoio e por me trazerem grandes alegrias.

Aos meus pais, Maria Cleonedes da Silva Borginho, José Claudio de Souza Borginho, e meus irmãos Nayara Souza Silva e Flavio Frederico Borginho, por todo carinho, incentivo e amor incondicional.

Aos meus avôs, Manoel Ferreira da Silva, Dagmar Nunes da Silva, pelo amor, pelo incentivo, e ajuda a cumprir meus objetivos.

Aos meus familiares, Tio João Walace Rodrigues e família, Tia Cleides, e família, Tia Nilda, pelo carinho e incentivo na busca dos meus objetivos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mario Godinho Junior pela orientação, oportunidade, apoio, paciência e amizade.

Ao Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade pela coorientação e participação no projeto.

A professora Dra. Maria Rita de Cássia Santos, pela ajuda, amizade e valiosas contribuições nos trabalhos.

A FAPEG, pela bolsa concedida.

Aos meus amigos desde a graduação, Misael Pereira Noqueira, Geisel Hudson Grazziotti, Bruno Ponte Caixeta, Lya Cristina, Eloah da Paixão, Marcos Faleiros, Lidiaine Maria dos Santos pela amizade.

Aos amigos de Laboratório, Kamila Pereira de Amorim, Maria Aparecida Bezerra dos Santos, Kellem Cristina Mesquita Borges, Murilo, Paula pela amizade.

Às colegas de Laboratório Kamila Pereira de Amorim, Maria Aparecida Bezerra dos Santos, Kellem Cristina Mesquita Borges e Lidiaine Maria dos Santos, pelas discussões, ensinamento e apoio.

A todos os professores, desde o Ensino Fundamental até a Pós-Graduação, que contribuíram nesta caminhada.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar, pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os efeitos da inserção de íons Cério sobre a atividade fotocatalítica do TiO2 foram estudados neste trabalho, para isso, o corante tartrazina, um corante alimentício pertencente à classe dos azo-compostos, foi degradado. Técnicas de caracterização, como difração de raios-X (DRX), Reflectância difusa (UV-VIS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram utilizadas para compreender a relação entre a estrutura e a atividade fotocatalítica para os óxidos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, com diferentes temperaturas de calcinação. De acordo com as análises por difração de raios-X, a fase cristalina anatase foi predominante nas calcinações a temperaturas iguais e inferiores a 750 °C para os compostos sintetizados. A degradação fotocatalítica do corante Tartrazina, catalisada pelos óxidos sintetizados, foi avaliada e comparadas com a P25( fotocatalisador comercial) e o óxido de titânio não dopado. Foi observado um melhor desempenho na atividade fotocatalítica do P25, seguido pelo óxido de titânio dopado com dez por cento de cério e por fim pelo óxido de titânio não dopado, obtendo respectivamente uma eliminação da cor de 100 %; 45,92% e 33,89% em 60 min, chegando a 71,18% e 57% em 120 min respectivamente para o óxido de titânio dopado com dez por cento de cério e o óxido de titânio não dopado em reator de fluxo. Dessa forma fica evidente que a dopagem do material melhorou o desempenho fotocatalítico. Para o acoplamento das técnicas foram realizadas eletrólises em três densidades de corrente: 10; 30 e 50 mA/cm$^2$, obtendo respectivamente uma eliminação da cor de 26,25%; 37,94 % e 40,67%, neste caso, a eficiência do processo não está apenas relacionada com a remoção da cor, depende também do consumo energético, que foi de 0,26 KWh/g; 0,88 KWh/g e 1,85 KWh/g, para as densidades de corrente 10; 30 e 50 mA/cm$^2$, respectivamente, sendo que a densidade de corrente de 30 mA/cm2 foi a que apresentou maior custo benefício. Tendo otimizado os dois processos, pode-se então realizar os experimentos fotoeletroquímicos, sendo que, para todos os três catalisadores em estudo, os processos conjugados (fotoeletroquímico) obtiveram melhor desempenho frente aos processos separados, sendo obtidos respectivamente uma descoloração de 100 %; 48,82% e 39,00% em 60 min, chegando a 73,26% e 65,54% em 120 min respectivamente para o óxido de titânio dopado com dez por cento de cério e o óxido de titânio não dopado.



**Palavras chave:** Dióxido de titânio, precursores poliméricos, fotocatálise heterogênea, eletroquímica, fotoeletroquímica, degradação e tartrazina.

## ABSTRACT

The effects of inclusion of cerium ions on the photocatalytic activity of $TiO_2$ were studied in this work, so that the tartrazine dye, a food dye belongs to the class of azo compounds, it was degraded. Characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance (UV-VIS) and scanning electron microscopy (SEM) were used to understand the relationship between structure and photocatalytic activity for the oxides synthesized by the method of polymeric precursors with different temperatures of calcination. According to the analysis by X-ray diffraction, the crystalline anatase phase was predominant on calcinations at temperatures equal to and less than 750 ° C for the synthesized compounds. Photocatalytic degradation of the dye Tartrazine, catalyzed by the synthesized compounds was evaluated and compared to P25 (trade photocatalyst) and undoped titanium oxide. Best performance was observed in the photocatalytic activity of P25, followed by titanium oxide doped cerium ten percent and finally the non-doped titanium oxide, respectively obtaining an elimination of 100% color; 45.92% and 33.89% in 60 min, 71.18% and reaching 57% at 120 min respectively for the titanium oxide doped with ten percent of cerium and titanium oxide undoped flow reactor. Thus it is clear that doping the material improved photocatalytic performance. For coupling techniques were performed in three electrolysis current density: 10; 30 and 50 mA / $cm^2$, yielding an elimination of color respectively 26.25%; 37.94% to 40.67%, in this case, the process efficiency is not only related to color removal also depends on the energy consumption, which was 0.26 kWh / g; 0.88 kWh / g 1.85 kWh / g for current densities of 10; 30 and 50 mA / $cm^2$, respectively, and the current density of 30 mA / $cm^2$ showed the most money. Having optimized the two processes, one can then perform the photoelectrochemical experiments, whereas for all three catalysts studied, the combined processes (photoelectrochemical) performed better compared to the separate processes, respectively being obtained discoloration of 100%; 48.82% and 39.00% in 60 min, reaching 73.26% and 65.54% respectively for 120 min in titanium oxide doped with ten percent of cerium and titanium oxide undoped.



Keywords: Titanium dioxide, polymeric precursor, heterogeneous photocatalysis, electrochemical, photoelectrochemical, degradation and tartrazine.

# LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Estrutura química do corante alimentício tartrazina. Em destaque o grupo cromóforo. ..... 15

FIGURA 1.2. - Mecanismo geral para a fotoativação de um semicondutor ..... 20

FIGURA 1.3 - Estruturas polimorfas do $TiO_2$ ..... 22

FIGURA 3.1: Fluxograma ilustrando o processo de síntese do citrato de titânio utilizado na preparação das resinas poliméricas do $TiO_2$ ..... 29

FIGURA 3.2: Etapas envolvidas no procedimento de análise gravimétrica do citrato de titânio ..... 30

FIGURA 3.3: Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $TiO_2$ dopado ..... 31

FIGURA 3.4: Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $TiO_2$ não dopado.. ..... 32

FIGURA 3.5 - Sistema fotoquímico usado para os experimentos que envolvem a fotocatálise sem fluxo.. ..... 34

FIGURA 3.6 - Representação esquemática de um sistema conjugado para tratamento de efluentes em regime em fluxo. ..... 35

FIGURA 3.7 - Reator fotoquímico usado para os experimentos que envolvem o processo fotocatalítico em fluxo.. ..... 36

FIGURA 3.8 - Reator eletroquímico do tipo filtro-prensa. ..... 37

FIGURA 4.1 – Difratogramas do TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação. ..... 39

FIGURA 4.2 – Redução da cor em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para diferentes temperaturas de calcinação. ..... 42

FIGURA 4.3 – Redução da cor em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para diferentes concentrações de catalisador..... 44

FIGURA 4.4 - Imagens obtidas por MEV do TC-10%-450 °C ..... 45

FIGURA 4.5 – Mapeamento por EDX das amostras de TC-10%-450 °C ..... 46

FIGURA 4.6 - Imagem obtida por EDXS do TC-10%-450 °C ..... 47

FIGURA 4.7 - Difratogramas para o TC-10%-450 °C; TiO2-450 °C e P25 ..... 48

FIGURA 4.8 – Descoloração em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para fotocatálises em fluxo.. ..... 51

FIGURA 4.9 - Cálculo do band gap para as amostra de, (a) P25 e (b) TC-10%-450 °C ..... 52

FIGURA 4.10 – Descoloração pelo processo eletroquímico ..... 53

FIGURA 4.11 - Descoloração da TTZ em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para o processo fotoeletroquímico em fluxo. ..... 55

FIGURA 4.12 – Descoloração da TTZ em absorbância relativa para diferentes processos de degradação..... 56

.

# LISTAS DE TABELAS

TABELA 4.1– Tamanho médio dos cristalitos (nm) para o TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação..... 40

TABELA 4.2 – Fração da fase anatase (WA) para o TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação. ..... 41

TABELA 4.3- Porcentagem de descoloração e constantes de velocidade para os TC – 10% em diferentes temperaturas de calcinação.. ..... 43

TABELA 4.4– Tamanho médio dos cristalitos (nm) para o TC-10%-450 °C; TiO2-450 °C e P25..... 49

TABELA 4.5 – Fração da fase anatase (WA) para o TC-10%-450 °C; TiO2-450 °C e P25 .. 50

TABELA 4.6- Porcentagem de degradação, constantes de velocidade e consumo energético (CE) da reação de eletroxidação da TTZ ..... 54

TABELA 4.7– Comparação entre as constantes de velocidade para diferentes processos de degradação..... 57

# LISTAS DE ABREVEATURAS

| | |
|---|---|
| DSA® | Anodos dimensionalmente estáveis |
| TTZ | Tartrazina |
| NNI | Iniciativa Nacional de Nanotecnologia |
| TC-10%-450 °C | Dióxido de titânio dopado com 10% Cério calcinado a 450° C |
| TC-10%-550 °C | Dióxido de titânio dopado com 10% Cério calcinado a 550° C |
| TC-10-%650 °C | Dióxido de titânio dopado com 10% Cério calcinado a 650° C |
| TC-10-%650 °C | Dióxido de titânio dopado com 10% Cério calcinado a 750° C |
| TC-10-%650 °C | Dióxido de titânio dopado com 10% Cério calcinado a 850° C |
| TC-10-%650 °C | Dióxido de titânio dopado com 10% Cério calcinado a 950° C |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| DRX | Difração de Raios X |
| JECFA | Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives |
| IDA | Ingestão Diária Aceitável |
| POAs | Processos Oxidativos Avançados |
| POEAs | Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados |
| RDO | Reação de Desprendimento de Oxigênio |
| BV | Banda de valência |
| BC | Banda de condução |
| $W_A$ | Fração de fase anatase |
| TMC | Tamanha Médio do Cristalito |
| EDX | Energia Dispersiva de Raio X |
| UV-Vis | Ultravioleta visível |

# SUMÁRIO

**CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO ..... 13**

**1.1 - ASPECTOS GERAIS..... 13**

**1.2 - TARTRAZINA ..... 14**

**1.3 - MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTES ..... 16**

**1.3.1 - DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA..... 16**

**1.3.2 - DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA..... 18**

**1.3.3 - DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA ..... 20**

**1.4 - ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM CÉRIO ..... 21**

**1.4.1 - ÓXIDO DE TITÂNIO..... 21**

**1.4.2 - ELEMENTO CÉRIO E SUAS PROPRIEDADES..... 22**

**1.4.3 - SÍNTESE PELO MÉTODO DO PRECURSOR POLIMÉRICO..... 24**

**1.5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ..... 25**

**1.5.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X ..... 25**

**1.5.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... 26**

**1.5.5 – REFLECTÂNCIA ..... 26**

**CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS ..... 28**

**CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL..... 29**

**3.2 - SÍNTESES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO ..... 29**

**3.2.1 - SÍNTESES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO DOPADOS..... 29**

**3.2.2 - SÍNTESE DO ÓXIDO DE TITÂNIO NÃO DOPADO..... 31**

**3.3 - CARACTERIZAÇÃO ..... 32**

**3.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X ..... 32**

**3.3.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X..... 33**

**3.3.3 - REFLECTÂNCIA..... 33**

**3.4 - DEGRADAÇÕES DO CORANTE TARTRAZINA POR DIFERENTES PROCESSOS ..... 33**

**3.4.1 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA AUSENCIA DE FLUXO ..... 33**

**3.4.2 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO EM FLUXO ..... 35**

**3.4.3 - PROCESSO ELETROQUÍMICO ..... 36**

**3.4.4 - PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO ..... 38**

**CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 39**

**4.1 - COMPARAÇÕES ENTRE OS ÓXIDOS DE TITÂNIO DOPADOS COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO ..... 39**

**4.1.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO DOPADOS . 39**

**4.1.1.1 - TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO ..... 40**

**4.1.1.2 – ESTIMATIVA DA FASE CRISTALINA ..... 41**

**4.1.2. - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA ..... 42**

**4.1.3 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO FOCATALISADOR ..... 43**

**4.1.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X ..... 44**

**4.2 - COMPARAÇÕES ENTRE O ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO, NÃO DOPADO E P25 ..... 47**

**4.2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X ..... 47**

**4.2.1.1 - TAMANHO DO CRISTALINO ..... 49**

**4.2.1.2 – ESTIMATIVA DA FASE CRISTALINA ..... 49**

**4.2.2 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM FLUXO ..... 50**

**4.2.3 – REFLECTÂNCIA ..... 51**

**4.3 - PROCESSO ELETROQUÍMICO: VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE ..... 53**

**4.4 - PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO ..... 55**

**4.5 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO ..... 55**

**CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES ..... 58**

**CAPÍTULO 6 – REFFERÊNCIAS ..... 59**

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 - ASPECTOS GERAIS

O termo nanociência vem tendo destaque nas últimas décadas por ser muito usado não só pela comunidade acadêmica, mas também pelas redes de comunicação e até mesmo pela população leiga em geral, que espera das novas tecnologias, uma futura revolução. Apesar do grande progresso nas últimas décadas, essa ciência ainda precisa de muitos avanços, que não dependem apenas da população, mas também de incentivos e investimentos para atingir as expectativas da população. Por exemplo, nos EUA, o orçamento Federal de 2015 oferece mais de US$ 1,5 bilhões para a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia (NNI). Em particular o investimento NNI acumulado desde o ano fiscal de 2001, incluindo o pedido de 2015, totaliza agora quase US$ 21 bilhões de dólares. Investimentos cumulativos em pesquisa em saúde, segurança e meio ambiente relacionados com a nanotecnologia desde 2005 já somam quase US $ 900 milhões (NNI BUDGET, 2015).

Há esperança de que a nanotecnologia seja a tecnologia capaz de tratar os resíduos de efluentes, que cada vez poluem mais, tornando a água imprópria para o consumo humano e animais, além de toda a biota ser prejudicada. A água é um recurso indispensável para existência e bem-estar do ser humano, atualmente estima-se que apenas 0,5% da água de todo planeta terra encontra-se disponível imediatamente para o homem. Então os esforços para preservar, economizar e tratar esse bem tão valioso para suprir as necessidades básicas do ser humano é facilmente justificado (WU & ENGLEHARDT, 2015)

A remoção de poluentes orgânicos presentes na água como: corantes, herbicidas, pesticidas, resíduos de antibióticos, hormônios, dentre outros, representa hoje um grande desafio, já que o tratamento convencional, na maioria das vezes, não remove de forma eficiente esses compostos. O tratamento dos compostos orgânicos, como corantes, é de fundamental importância para não contaminar o ambiente aquático, já que uma pequena quantidade de corante em água (10-20 mg/L) é altamente visível e afeta a transparência da água (CAMASELLE *et al*., 2005).

## 1.2 - TARTRAZINA

Até inicio de 2015, aditivos de cor natural e sintéticos foram usados para colorir não só alimentos, mas também, medicamentos e cosméticos. Basicamente a cor está diretamente relacionada com a aceitação do produto alimentício por parte do consumidor, já que é a primeira qualidade sensorial pela qual os alimentos são julgados. É muito utilizado então para induzir a sensação, não só de cor, mas também de textura do alimento, aroma e sabor. Desta forma, o apetite pode ser estimulado ou inibido pela aparência do alimento. Por isso o setor alimentício está adicionando cada vez mais substâncias coloridas para agradar os olhos do consumidor (OSTROSKI *et al*., 2005; AMIN *et al*., 2010)

A classe dos corantes artificiais é inofensiva à saúde desde que obedeça aos percentuais máximos de ingestão diária aceitável recomendada pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos) e/ou Codex Alimentarius. Pela legislação atual através das resoluções n. 382 e 388 da ANVISA, no Brasil é permitido o uso de 11 corantes artificiais (amaranto, vermelho de eritrosina, vermelho 40, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul de indigotina e azul brilhante, azorrubina, verde rápido e azul patente V). Dentre os corantes apresentados, é importante ressaltar que o amarelo tartrazina apresenta algumas reações adversas, como alergias, entre outras (ANVISA, 1999).

Na Figura 1.1 é mostrada a estrutura da tartrazina. Em particular, a Tartrazina pertence a família dos azocorantes, e está presente em vários alimentos, (amarelo alimentício) como batatas fritas com sabor (doritos, nacho, etc.), algodão doce, bebidas como cerveja, cereais (flocos de milho), misturas para bolo, molhos, sopas, sorvetes, doces, compotas, geléia, marzipã e goma de mascar. Este também está presente em produtos não alimentares, como sabonetes, cosméticos, alguns produtos de cabelo como xampus. Encontra-se também a tartrazina em vitaminas, antiácidos, medicamentos e cápsulas medicinais.

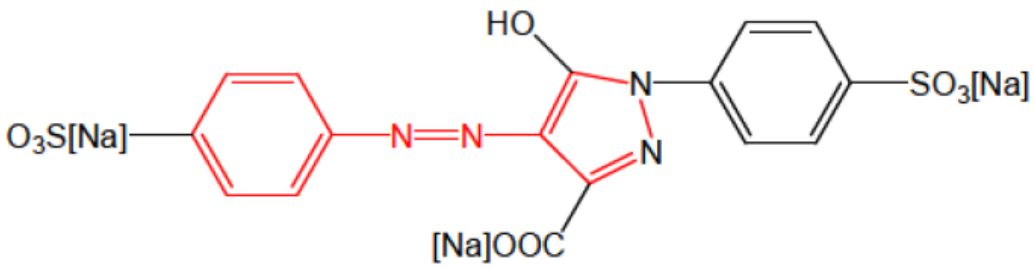


FIGURA 1.1 - Estrutura química do corante alimentício tartrazina. Em destaque o grupo cromóforo (SANTOS, 2013).

O corante tartrazina foi avaliado toxicologicamente pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – JECFA, grupo de especialistas que avalia a segurança de uso de aditivos para o Codex Alimentarius, com enfoque em análise de risco. O JECFA determinou a Ingestão Diária Aceitável (IDA) numérica de 7,5 $mg.kg^{-1}$ de peso corpóreo para Tartrazina (ANVISA, 2007)

Estudos realizados desde a década de 70 nos Estados Unidos e na Europa mostraram casos de reações alérgicas ao corante tartrazina, como bronquite asma, náusea, rinite, urtcária, broncoespasmos, eczema e dor de cabeça. A incidência de sensibilidade à tartrazina é baixa (3,8% nos Estados Unidos), mas mesmo assim foi necessário informar a presença da substância nos rótulos desses produtos, para que as reações alérgicas não sejam confundidas com efeitos colaterais ao principio ativo do medicamento. Desde a década de 80, tanto para drogas de uso oral quanto para alimentos, também é necessário informar a presença da tartrazina no rótulo dos produtos, para que consumidores alérgicos possam evitá-la.

Por outro lado, no Brasil, a legislação permite o uso do corante Tartrazina, desde que siga corretamente as recomendações da resolução n. 340, de 13 de dezembro de 2002, onde fica resolvido que todos os fabricantes devem obrigatoriamente declarar na rotulagem, na lista de ingredientes, o nome do corante Tartrazina por extenso (ANVISA, 2002).

Sendo assim, devido a estrutura química complexa da Tartrazina, estes efluentes apresentam elevada resistência frente a processos de biodegradação, dificultando a

remoção de cor sendo necessário desenvolver alternativas adequadas ao tratamento deste tipo de poluente (ARAUJO, *et al.* , 2006; VIANNA *et al.* , 2008). Entre os métodos de tratamento destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) e os processos oxidativo eletroquímicos avançados ( POEAs).

## 1.3 - MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTES

Entre as tecnologias avançadas disponíveis para o tratamento de efluentes, com características diversas tem se mostrado bastante eficientes, e podem promover a completa mineralização de compostos orgânicos, ou seja, através da decomposição dos poluentes em produtos não-tóxicos, como $CO_2$, $H_2O$ e sais inorgânicos. Esses processos por sua vez, envolvem a geração dos radicais hidroxila, que são majoritariamente os responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos (ASGHAR, 2015; BOKARE, 2014, MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009).

Processos avançados de oxidação (POAs e POEAs) para a degradação de corantes compreendem uma série de métodos bem sucedidos, descritos na literatura, como ozonização (GAO *et al*., 2012; CHU *et al*., 2007), fotocatálise solar (ZHANG *et al*., 2006; GUO *et al*, 2011), fotocatálise, (AGUEDACH *et al*., 2008; CHIANG AND LIN, 2013), oxidação eletroquímica (BENSALAH, *et al*., 2009; TAVARES *et al*., 2012; PANIZZA & CERISOLA, 2009), fotoeletroquímico com catalisador suportado (NEELAVANNAN & AHMED BASHA, 2008; KUSMIEREK & CHRZESCIJANSKA, 2015), Eletrofenton (RUIZ *et al*., 2011) e fotoeletrofenton (PERALTA-HERNANDEZ *et al*., 2008). Embora estes processos usem diferentes sistemas de reação, todos são caracterizados por uma característica química semelhante, o uso do radical hidroxila como agente oxidante, sendo este altamente reativo, com potencial redox de 2,80 eV (KRISHNAKUMAR & SWAMINATHAN, 2011).

### 1.3.1 - DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA

O primeiro passo no mecanismo de oxidação anódica de moléculas orgânicas em eletrodo de óxidos metálicos é a formação de radicais hidroxila (●OH) provenientes da descarga eletroquímica da água, os quais são os principais responsáveis pela combustão de compostos orgânicos. Neste processo, a formação do ●OH, são produzidos

eletroquimicamente a partir da oxidação da água que está sendo tratada. Os processos de oxidação eletroquímica podem ser classificados em dois tipos: aqueles que ocorrem na superfície do eletrodo, conhecido como oxidação direta, e aqueles que ocorrem devido à ação de moléculas formadas no anodo, conhecido como oxidação indireta (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009).

Segundo a abordagem descrita por COMNINELLIS (1994), há dois modelos de mecanismo de oxidação eletroquímica, que diferem segundo a classificação do anodo envolvido no processo, sendo estes chamados de "anodos ativos" e "anodos não ativos"'. PELEGRINO *et al.* (2002) propuseram um mecanismo de oxidação eletroquímica sendo usado como anodo o DSA® (anodo dimencionalmente estável). Neste mecanismo o primeiro passo é a adsorção física do ●OH sobre a superfície do anodo (Equação 1)

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(\bullet OH) + H^+ + e^- \qquad \text{(Equação 1)}$$

Em um primeiro percurso da reação, espécies de $MO_{x+1}$ são formadas a partir de radicais hidroxila nos pontos ativos do revestimento $MO_x$, onde $MO_x$ é o óxido em seu estado normal (superfície do anodo) de acordo com a Equação 2:

$$MO_x(\bullet OH) + H^+ + e^- \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \qquad \text{(Equação 2)}$$

Em seguida, esta espécie adsorvida quimicamente, oxida as moléculas orgânicas de acordo com a Equação 3:

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO \qquad \text{(Equação 3)}$$

A espécie $MO_{x+1}$ também é responsável pela reação de desprendimento de oxigênio (RDO), um processo competitivo ao processo de oxidação de compostos orgânicos, mostrado na Equação 4:

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + ½\ O_2 \qquad \text{(Equação 4)}$$

Um segundo caminho possível da reação, o composto orgânico é mineralizado, Equação 5:

$$[MO_x(\bullet OH)]_y + R \rightarrow 2yCO_2 + 2yH^+ + 2ye^- + yMO_x \qquad \text{(Equação 5)}$$

Os Anodos Dimensionalmente Estáveis (da sigla inglesa Dimentionally Stable Anodes, DSA®), são eletrodos de óxidos metálicos depositados sobre um substrato metálico. Dentre os substratos mais utilizados na fabricação dos DSA®, o titânio (Ti) tem um grande papel, pois apresenta alta resistência mecânica, baixa densidade e resistência a corrosão. Além do titânio, também existem vários outros substratos metálicos que podem ser utilizados, tais como o Zr, Nb e Ta (GOMES, 2009). Os óxidos industriais mais comuns são formados por $RuO_2$ e $TiO_2$ ($Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$) onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica (MALPASS *et al*., 2009).

Trabalhos relatam a degradação eletroquímica como processo eficiente para a descoloração de efluentes, sendo usado como anodo o DSA® (CATANHO *et al*., 2006; SOCHA *et al*, 2007; PELEGRINI *et al*, 1999; TAVARES *et al*, 2012).

## 1.3.2 - DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatálise é usada não só para tratamento de efluentes com características diversas, mas também na síntese fotocatalítica, conversão de energia e produção fotocatalítica de hidrogênio (HOFFMANN *et al*., 1995; OLIVEIRA *et al*., 2012). Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea é promissora para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos e efluentes industriais. Ela foi descoberta no inicio dos anos 70 em um trabalho de FUJISHIMA & HONDA (1972), onde observaram a clivagem fotoinduzida da água em uma célula fotoeletroquímica possuindo um ânodo de $TiO_2$.

Porém com os trabalhos de PRUDEN e OLLIS (1983), a fotocatálise passou a chamar a atenção da comunidade científica por ser aplicada na degradação de contaminantes orgânicos. Desde então, a fotocatálise utilizando $TiO_2$ tem atraído grande atenção por causa de suas inúmeras aplicações (AUGUGLIARO *et al*., 2007; MACHADO, MIRANDA, *et al*., 2003; DUARTE, MACHADO, *et al*., 2005; FUJISHIMA *et al*., 2008; MACHADO, FRANÇA, 2010; OLIVEIRA, MACHADO *et al*., 2011; MACHADO *et al*., 2012; MACHADO, PATROCÍNIO *et al*., 2013).

Para que um semicondutor possa ser usado no processo de fotocatálise heterogênea solar, deve apresentar bandas de absorção no UV entre 320 e 400. O $TiO_2$

destaca-se pois é muito abundante, apresenta baixa toxidade, insolúvel em água, barato, estabilidade quanto a corrosão química e à fotocorrosão, apresenta boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, apresenta fotoatividade e fotoestabilidade, inércia química e biológica, etc (OLIVEIRA *et al*., 2012; MACHADO *et al*., 2012; ZIOLLI & JARDIM, 1998; FUJISHIMA & RAO, 1997; KHATAEE *et al*., 2011).

Os materiais semicondutores possuem duas regiões: a banda de valência (BV), região de baixa energia (estados ligantes), e a banda de condução (BC), região de alta energia (estados antiligantes) e estados de energia mais elevada, desocupados (virtuais). (DAVIS *et al*., 1994; OLIVEIRA & SILVEIRA, 2011). Quando um fotocatalisador é irradiado com radiação ultravioleta, com energia maior que a sua energia do "bandgap", os elétrons são exitados para BC formando assim, buracos na BV. Para o $TiO_2$, a energia de gap é de 3,2 eV, o que corresponde à radiação ultravioleta ($\lambda < 380$ nm)..

Assim a atividade fotocatalítica de um semicondutor depende da taxa de recombinação dos pares elétron/buraco (HOFFMANN, MARTIN *et al*., 1995; NI *et al*., 2011; MACHADO, PATROCÍNIO *et al*., 2013). Quanto menor a taxa de recombinação, melhor efeito fotocatalítico apresenta o fotocatalisador.

Quando o semicondutor é irradiado com energia igual ou superior a do seu "band-gap", ocorre a excitação dos elétrons da BV para a BC o que forma um par elétron/buraco em sua superfície (FIGURA 1.2). O buraco tende a oxidar água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxila ( .OH), radicais esses que são agentes altamente oxidantes. Já o elétron excitado para a banda de condução, tende a reagir com oxigênio ($O_2$), formando espécies de oxigênio reativas como o peróxido e ânions superóxidos.

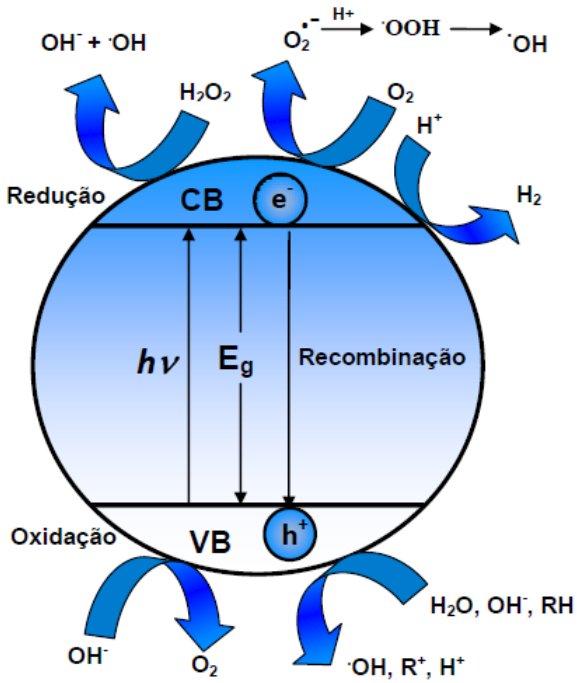


FIGURA 1.2- Mecanismo geral para a fotoativação de um semicondutor. Fonte: (MACHADO *et al*., 2012).

A fotocatálise pode gerar substâncias termodinamicamente mais estáveis, se realizada em poluentes orgânicos, ou seja, transformando os resíduos orgânicos em dióxido de carbono e água, mineralizando e assim eliminando o poluente (FILHO, 2007; FRANÇA, 2010; OLIVEIRA *et al*., 2012).

## 1.3.3 - DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA

Um dos principais inconvenientes dos tratamentos eletroquímicos é o possível elevado custo energético, o qual pode ser reduzido pelo uso de tratamentos conjugados, diminuindo assim o custo energético final. Trabalhos relatam a conjugação das técnicas eletroquímica e fotocatálise, onde o fotocatalisador encontra-se suportado na superfície do eletrodo, em geral na forma de filme (Neelavannan & Ahmed Basha, 2008; KUSMIEREK & CHRZESCIJANSKA, 2015). Outro modo de conjugação das técnicas é proposto, quando o fotocatalisador está em suspensão no efluente a ser tratado, e acoplado a esse sistema, o reator eletroquímico.

Entretanto, nesse processo pode ocorrer a passivação do filme fotoativo, o que diminui a eficiência do processo. Outra desvantagem é que para se depositar o filme de forma homogênea e para se obter reprodutibilidade dos filmes, são necessários equipamentos de alto custo. Algumas técnicas descritas na literatura para a deposição de catalisadores em forma de filme são: laser pulsado (FERNANDES, *et al*., 2015), deposição de vapor químico (CHENG, *et al*., 2012 ), deposição de camada atômica (SHU, *et al*., 2015).

O fato de o catalisador estar em suspensão proporciona uma maior área superficial de contato, que também garante uma melhor eficiência do processo (AUGUGLIARO *et al*, 2006). Dessa forma é indispensável a síntese de novos fotocatalisadores que tenham a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco baixa, para que se obtenha melhor eficiência.

## 1.4 - ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM CÉRIO

### 1.4.1 - ÓXIDO DE TITÂNIO

O óxido de titânio tem sido pesquisado nas últimas décadas por muitos grupos com focos de pesquisa diferentes, devido seu grande potencial de aplicação, como purificação de ar e água, sensores de gás, células fotoelétricas, pigmentos brancos, camadas ópticas entre outros. Devido apresentar baixa toxidade, boa estabilidade química é um material de baixo custo que é promissor para aplicações no tratamento de compostos orgânicos, já que possui características como grande área superficial, partículas com forma esférica e distribuição uniforme de tamanho e ausência de porosidade interna. (ORENDORZ, A., *et. al*., 2007).

O $TiO_2$ possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita (FIGURA 1.3), sendo obtidas predominantemente com o aumento da temperatura do tratamento térmico, respectivamente.

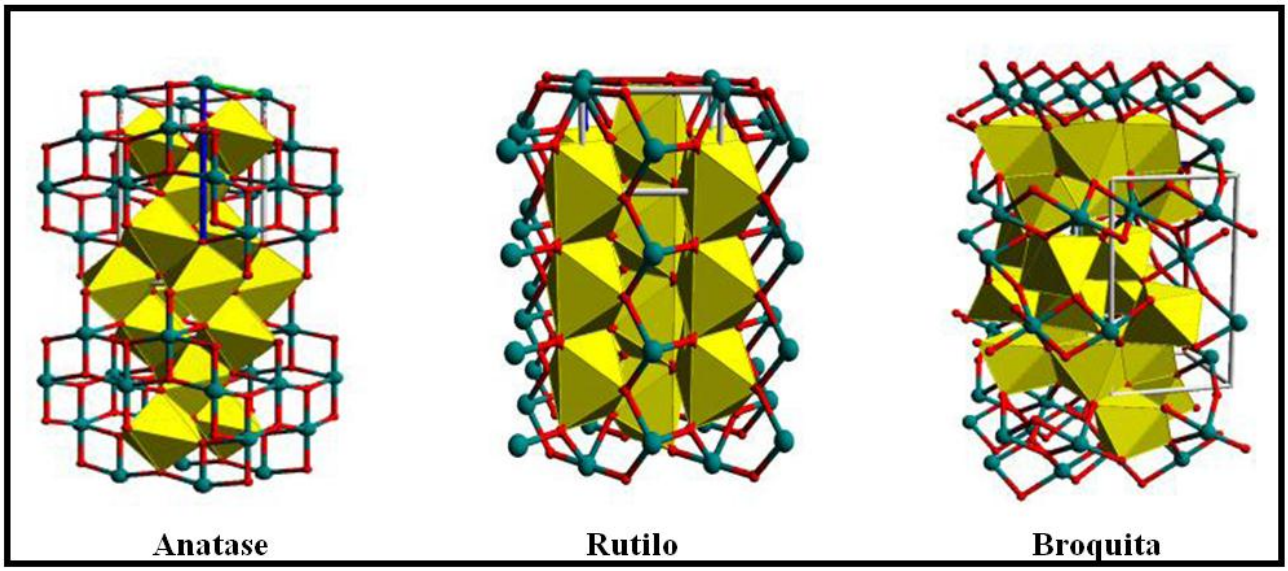


FIGURA 1.3 - Estruturas polimorfas do $TiO_2$ (SANTOS, 2013).

Devido a sua alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron-buraco  a estrutura anatase é a forma cristalina com as melhores propriedades fotocatalíticas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Na natureza o $TiO_2$ é encontrado principalmente sob a forma do mineral *Ilmenita* (WU *et al*., 2010*)*, que pode ser processado industrialmente por dois processos químicos diferentes: o da via por sulfato e o da via por cloreto, resultando em diferentes alcóxidos produzidos, que por hidrólise são convertidos a óxido de titânio.

A mistura de anatase e rutilo, na proporção de 70:30, conhecida como P-25 da Degussa, mostra-se muito eficiente na degradação e mineralização de compostos orgânicos, devido a maior fotoatividade da forma alotrópica anatase. Entretanto, com intuito de aumentar a absorção do comprimento de onda para a faixa do espectro visível, modificações como a dopagem, tem sido realizadas (LIMA *et al*, 2014).

## 1.4.2 - ELEMENTO CÉRIO E SUAS PROPRIEDADES

Os terras-raras são elementos caracterizados pela configuração eletrônica 4fn, com n variando de 0 a 14. A distribuição eletrônica dos elementos terras-raras é realizada da seguinte forma: durante a construção eletrônica dos elementos do sexto período, completa o orbital mais externo $6s^2$ ( elemento 56 Ba) consequentemente, os níveis 5d e 4f ficam mais estáveis.

Assim, os elementos terras-raras tem o preenchimento de seus orbitais 4f, mantendo-se a configuração externa dos orbitais $6s^2$ $5d^1$, ou $6s^2$ inalterada. Esse orbital 4f se encontra dois níveis abaixo da camada mais externa, esses metais são os de transição interna (ABRÃO, 1994). As camadas mais externas que participam das ligações químicas ( 5d e 6s), consequentemente, mesmo que incompletos, os orbitais 4f não participam de ligações com outros átomos e/ou moléculas, por estarem blindados pelos orbitais mais externos.

O elemento Cério é o mais abundante entre os terras raras, com 60 ppm na crosta terrestre. É encontrado em grandes porcentagem nos minerais bastinasita ( 65 a 70%) e monasita ( 49 a 74%) que suprem a maior parte da demanda mundial desse elemento. Se considerar a porcentagem de lantanídeos na bastinasita e monasita como 100%, aproximadamente 49 e 47% é a quantidade de $CeO_2$ respectivamente. (FERREIRA, 2013).

O cério é um elemento eletropositivo, possui potencial de ionização baixo ( 3,49 KJ/ mol), para remoção dos três primeiros elétrons, consequentemente, suas interações são predominantemente iônicas. Esse elemento possui dois estados de oxidação ( III e IV), sendo o trivalente o mais estável. As propriedades do $Ce^{3+}$ são semelhantes as dos outros íons lantanídeos com mesmo estado de oxidação, com exceção da sua fácil oxidação para $Ce^{4+}$ e instabilidade em ar e água. Os sais de Cério trivalente, geralmente, são mais estáveis que os tetravalentes, e são mais utilizados para compostos de Cério. O Cério também se difere dos demais elementos terras-raras porque o estado de oxidação (IV) também é estável, devido a configuração eletrônica ser semelhante à de um gás nobre ( [ Xe] 4f0). É estável em solução aquosa, provavelmente por efeitos cinéticos, mesmo possuindo potencial padrão de redução de aproximadamente 1,6V ( podendo ter pequenas variações, dependendo do meio e do ânion presente).

O óxido de cério é usado como aditivo no processo de craqueamento de petróleo, removendo SOx. Também é usado como catalisadores de três vias em exaustão automotiva, diminuindo os níveis de emissão de poluentes como CO, NOx e hidrocarbonetos. Este elemento possui alto potencial para reações de oxi-redução, sendo uma das principais propriedades. O óxido de cério, em reações reversíveis de oxidação e redução, pode armazenar e liberar oxigênio podendo apresentar sob condições oxidantes $Ce^{4+}$ ($CeO_2$) ou sob condições redutoras $Ce^{3+}$ ( $Ce_2O_3$) (FERREIRA, 2013).

Tendo em vista que a maior desvantagem para o uso de óxidos metálicos, como o $TiO_2$ em fotocatálise é a alta energia de band-gap na região do UV, a dopagem do material com cério tem se mostrado uma ferramenta importante para melhorar a atividade fotocatalítica do mesmo (PADMINI & MIRANDA, 2013; MATĚJOVÁ, *et al*, 2014).

### 1.4.3 - SÍNTESE PELO MÉTODO DO PRECURSOR POLIMÉRICO

Este método apresenta várias vantagens, além do controle estequiométrico, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais nanométricos, facilidade de inserção dos dopantes desejados, temperaturas requeridas mais baixas do que no método convencional (mistura de óxidos sólidos), baixo custo, já que não necessita de aparelhagem sofisticada para sua realização e obtenção de pós com alta pureza (FIGUEIREDO, 2007; GODINHO, 2007).

A rota de síntese dos precursores poliméricos é uma variante do processo sol-gel, na qual a reação de formação é não hidrolítica e gera um polímero, que, após calcinação ou outro método de eliminação do material orgânico, forma o óxido de interesse (Ribeiro et al., 2009). Este método consiste primeiramente na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico (usualmente o ácido cítrico) e cátions dissolvidos na forma de sais em uma solução aquosa. O complexo formado é misturado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (80 a 110ºC) até a obtenção de uma solução transparente. Um novo aquecimento (150 a 250°C) provoca a reação de condensação com formação de uma molécula de água. Se o aquecimento persistir, ocorre a poliesterificação, e o excesso de água é removido, resultando em uma resina polimérica sólida (MOURÃO, *et al.*, 2009).

A grande quantidade de material orgânico presente nos precursores durante a síntese é uma desvantagem deste método, estando presente a fase orgânica e a fase inorgânica de interesse, com isso se faz necessário à eliminação da parte orgânica através de um tratamento térmico adequado, obtendo-se a fase cerâmica desejada (GODINHO, 2007; FIGUEIREDO, 2007).

## 1.5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 1.5.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X (DRX) é de fundamental importância no estudo das propriedades estruturais de materiais. Consiste numa técnica utilizada, por exemplo, para acompanhar a formação e/ou a evolução das fases de determinado material, sua composição e a evolução da ordem a longo alcance.

Através dessa técnica é possível determinar a identidade química de determinado material cristalino desconhecido porque o padrão de DRX é único para cada material. Comparando o padrão de raios X obtido para o material desconhecido, com os padrões de amostras conhecidas e obtendo-se uma concordância exata, a composição do material desconhecido é então determinada.

A posição máxima dos picos de um difratograma pode ser determinada considerando-se que os raios X são difratados pelos planos cristalinos do cristal, isto é, cada pico corresponde à difração por um plano cristalino (CALLISTER, 2008).

O tamanho dos cristais podem ser determinados com base nos dados da difração de raios X e pela equação de Scherrer, que relaciona o tamanho dos cristais com a largura a meia altura dos picos de difração, mostrada na Equação 6 :

$$t = \frac{0{,}9\,\lambda}{(\sqrt{\beta m^2 - \beta s^2})\cos\theta} \qquad \text{Equação 6}$$

onde, t é o tamanho dos cristais; βm e βs a largura em radianos dos picos de difração medidos a meia altura da amostra teste e do padrão e λ o comprimento de onda do feixe de raio X do equipamento.

A partir dos difratogramas obtidos por DRX, é possível estimar também a fração da fase anatase ($W_A$), a partir da correlação entre as intensidades de contagem da radiação dos picos de difração nos planos <101> ($I_A$) da fase anatase e <110> ($I_R$) da fase rutilo, a partir da Equação (MARDARE, *et al.*, 2000).

$$W_A = \frac{1}{1 + 1{,}265\ (I_R / I_A)} \times 100\% \qquad \text{Equação 7}$$

## 1.5.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite observar e caracterizar diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los, permitindo observar sua morfologia e organização estrutural. O MEV apresenta uma escala de observação variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm) (BORGES, 2014).

A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta em uma série de radiações emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, etc. Estas radiações quando captadas vão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) (CALLISTER, 2008).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

A MEV consiste basicamente em uma coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), na unidade de varredura, da câmara de amostra, no sistema de detectores e no sistema de visualização da imagem. O sistema de demagnificação é utilizado para redução do diâmetro do feixe eletrônico.

## 1.5.5 – REFLECTÂNCIA

Quando incide luz sobre uma amostra sólida utilizando um espectrofotômetro de reflectância, pode ocorrer reflexão especular, ou seja, a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções. A intensidade da luz espalhada no material é comparada a uma referência que não absorve e a razão entre a luz

espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda (NOWAK *et al*., 2009; SANTOS, 2013).

O caminho óptico de amostras em pó não pode ser determinado, logo, a absorbância é comumente expressa em unidades arbitrárias e é calculada como – log (R/100), onde R/100 é a porcentagem de reflectância. A partir das curvas de absorbância pode-se calcular as energias de band gap, utilizando o método de TAUC (WOOD & TAUC, 1972), Equação 8.

$$E\alpha = (E - Eg)^{1/n} \qquad \text{Equação 8}$$

Onde: E = Energia; Eg = Energia do gap óptico; α = absorvância; n = coeficiente experimental.

# CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de $TiO_2$ dopado com terra-rara produzido pelo método dos precursores poliméricos, bem como sua aplicação em um sistema conjugado dos processos eletroquímico/fotocatálise heterogênea para o tratamento de efluentes orgânicos contendo o corante alimentício tartrazina.

# CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

## 3.2 - SÍNTESES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO

### 3.2.1 - SÍNTESES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO DOPADOS

Para a obtenção das resinas poliméricas a base de Titânio, foi preparado o citrato de titânio. Conforme mostra o fluxograma apresentado na FIGURA 3.1, utilizou-se o isopropóxido de titânio como fonte de íons titânio, e o ácido cítrico como agente quelante, obedecendo a relação de 1 mol de íons metálicos para 3 mols de ácido cítrico. Para isso, o titânio, na forma de isopropóxido de titânio foi solubilizado em uma solução aquosa de ácido cítrico, a aproximadamente 50 °C, sob agitação constante. A solução resultante foi mantida a uma temperatura de 90 °C até a solução ficar incolor, o que demonstra a completa solubilização do isopropóxido de titânio.

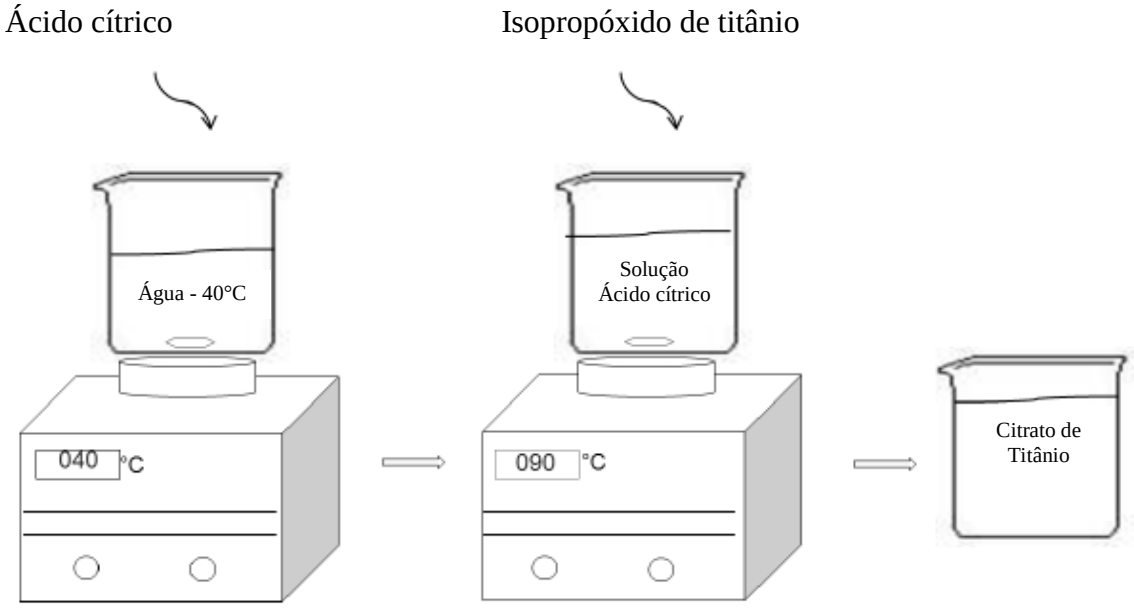


FIGURA 3.1: Fluxograma ilustrando o processo de síntese do citrato de titânio utilizado na preparação das resinas poliméricas do $TiO_2$. Adaptado pelo autor (PARANHOS, 2014)

A porcentagem em massa de Titânia na solução de citrato de titânio foi determinada por análise gravimétrica. Esse processo consistiu em calcinar massas conhecidas da solução do citrato de titânio a 900°C por 2 h em cadinhos de alumina, em fornos do tipo mufla, sendo em seguida, após o resfriamento, o pó resultante ($TiO_2$) é pesado novamente. A massa final (massa após queima, M2) corresponde a quantidade em massa de $TiO_2$ presente

naquela massa inicial do citrato (M1). A M2 é transformada em quantidade de matéria utilizando a relação (N = m/MM). Ao dividir N por M1 determina-se o número de mols por unidade de massa do citrato (FIGURA 3.2 ). Utilizaram-se três massas diferentes de solução e uma média foi feita considerando o número de mols por massa de citrato (em g) obtido para cada uma das soluções analisadas.

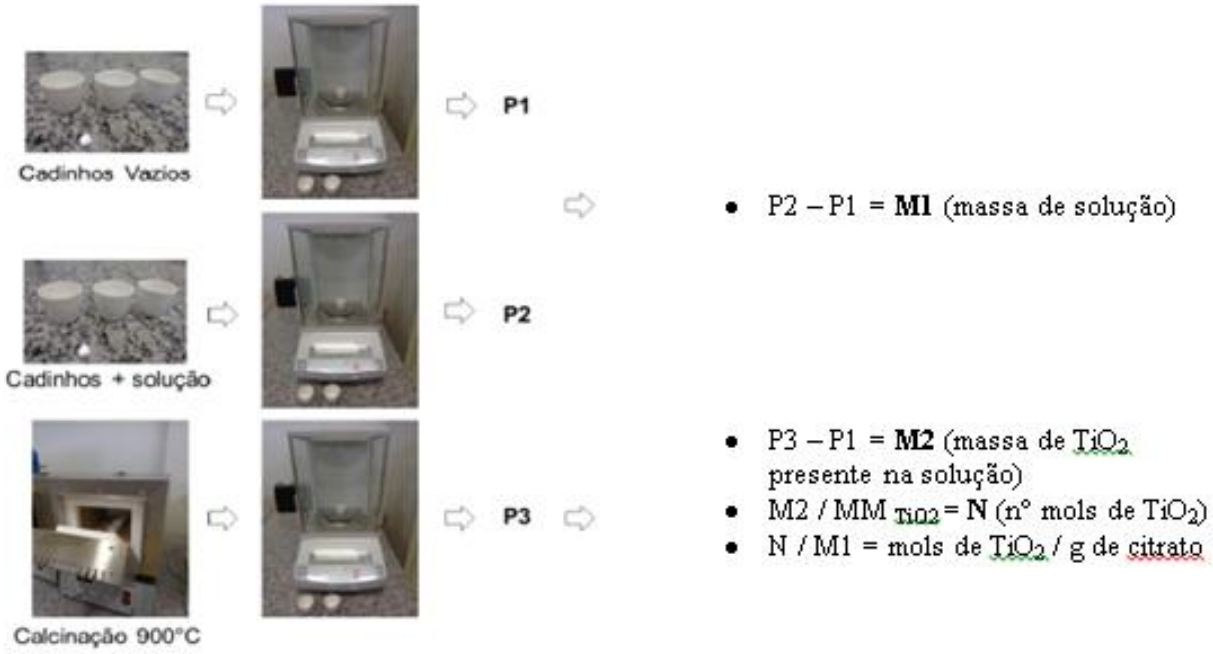


FIGURA 3.2: Etapas envolvidas no procedimento de análise gravimétrica do citrato de titânio. Adaptado pelo autor (PARANHOS, 2014).

Na síntese das resinas poliméricas dopadas com íons cério, quantidades conhecidas deste íon com concentrações pré-determinadas foram adicionadas à solução precursora. Para a síntese das resinas poliméricas do $TiO_2$ dopado com 10% de cério, determinada massa de citrato de titânio, inicialmente pesada, foi mantida sob aquecimento a 50 °C. Em seguida, o cério, na forma de citrato de cério foi adicionado obedecendo a proporção estequiométrica. Posteriormente, adicionou-se etilenoglicol obedecendo à proporção em massa de 60% de ácido cítrico e 40% de etilenoglicol, promovendo, a polimerização. A solução foi mantida sob agitação a 80-90°C para a eliminação da água e formação da resina polimérica.

Para caracterização estrutural e morfológica dos materiais sintetizados, a resina polimérica obtida foi calcinada a 350 °C, por 2 h para eliminação da matéria orgânica e formação do Puff e posteriormente calcinada a diferentes temperaturas (450; 550; 650; 750; 850 e 950 °C), por 2 h, para obtenção das fases cristalinas do material, FIGURA 3.3.

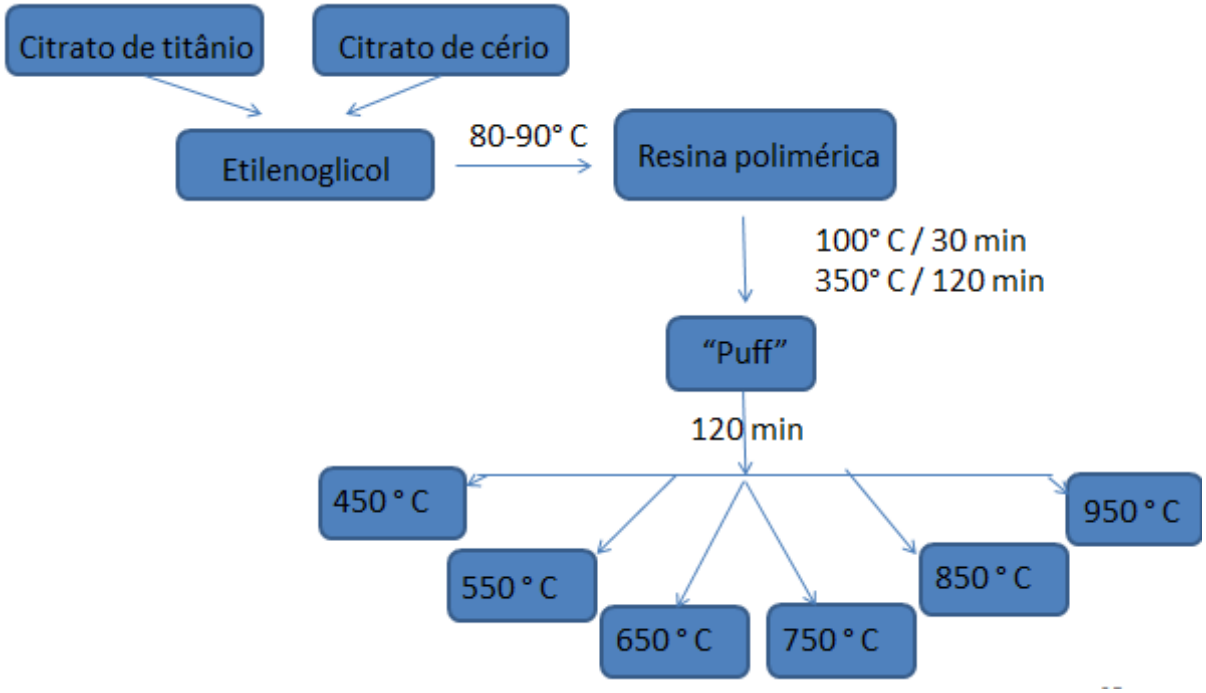


FIGURA 3.3: Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $TiO_2$ dopado.

## 3.2.2 - SÍNTESE DO ÓXIDO DE TITÂNIO

Uma vez determinada a massa de citrato de titânio inicialmente pesado (FIGURA 3.5), ele foi aquecido a 50 °C. Adicionou-se etilenoglicol obedecendo a proporção em massa de 60% de ácido cítrico e 40% de etilenoglicol e a solução resultante foi mantida sob agitação a 80-90 °C para eliminação da água e formação da resina polimérica.

Para caracterização estrutural e morfológica do material sintetizado, a resina polimérica obtida, foi calcinada a 350 °C por 2 h para eliminação da matéria orgânica e formação do Puff, e posteriormente a 450 °C, por 2 h, para obtenção da fase cristalina do material.

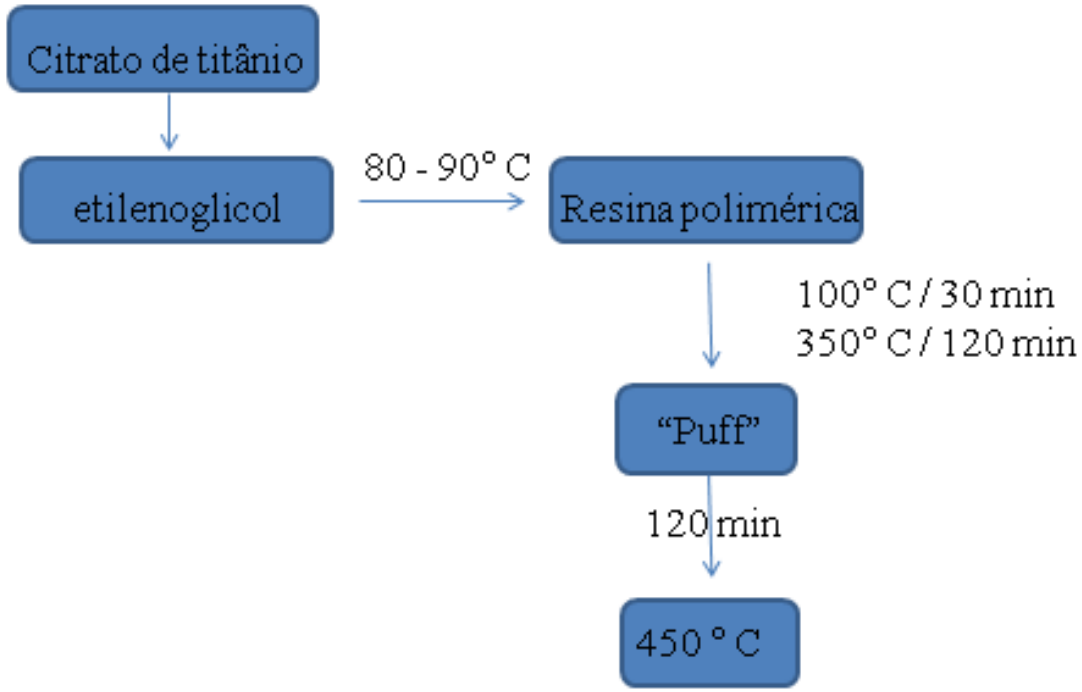


FIGURA 3.4: Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $TiO_2$ não dopado.

## 3.3 - CARACTERIZAÇÃO

### 3.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX para a análise da formação das fases dos óxidos dopados e não dopado com diferentes temperaturas de calcinação. O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer. Foi calculada também a fração da fase anatase a partir da Equação 6.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens D-5000, com radiação Cu Kα e um monocromador de LiF 100 com as amostras na forma de pó.

Esses difratogramas foram comparados com os padrões das fichas cristalográficas do arquivo ICDD nº 00-004-0477 e 01-084-1284.

### 3.3.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

As morfologias do TC-10%-450 °C foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV - FEG), através de uma lente Carl Zeiss, modelo Supra 35 VP operado a 6 kV, e energia dispersiva de raios X (EDX).

### 3.3.3 - REFLECTÂNCIA

Os espectros de reflectância difusa das amostras utilizadas no presente trabalho foram adquiridas por um espectrofotômetro Varian Cary 5G (EUA), registrados à temperatura ambiente. Esses dados foram associados ao método de TAUC (WOOD & TAUC, 1972) pode-se obter os valores dos *band gap* ópticos das amostras.

## 3.4 - DEGRADAÇÕES DO CORANTE TARTRAZINA POR DIFERENTES PROCESSOS

As soluções de efluente simulado foram preparadas em solução aquosa de $Na_2SO_4$ 0,1 $mol.L^{-1}$ (Merck), em pH natural (pH = 6,9), com concentração do corante de 25 mg/L e 100 mg/L do catalisador. Partiu-se dessa solução para todos os experimentos de degradação, exceto para o processo de degradação eletroquímica, onde não foi adicionado catalisador a solução. Os estudo referentes à degradação do corante TZZ foram realizados na ausência de fluxo, com volume de efluente simulado de 180 mL (estudo da influência das temperaturas de calcinação e variação da concentração do catalisador) e também em de fluxo, com volume de efluente simulado de 3 L (estudo da variação da densidade de corrente e comparação entre os processos de degradação, bem como dos diferentes catalisadores).

### 3.4.1 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA AUSENCIA DE FLUXO

Inicialmente foram realizados experimentos fotocatalíticos em um reator sem fluxo, a fim de escolher o melhor fotocatalisador dentre os TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação. Para isso foi usando o reator, FIGURA 3.5., sendo que os fotocatalisadores foram mantidos em suspensão por meio de agitação por barra magnética. Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HP) de 400 W, sem o bulbo protetor, com fluxo fotônico igual a $3,3 \times 10^{-6}$ Einstein/s na faixa espectral entre 292 e 815 nm (MACHADO *et al*., 2008), o volume de efluente tratado foi de 180 mL. Antes da lâmpada ser ligada, foi retirada uma alíquota de 5,0 mL, a solução foi mantida no sistema por 30 min, e então foi retirada uma nova alíquota de 5,0 mL, a fim de verificar se os catalisadores envolvidos eram catalíticos ou fotocaliticos. Após este tempo, a lâmpada foi ligada. Foram retiradas alíquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Todas as alíquotas foram retiradas com o auxilio de uma bomba peristáltica (Gilson-Minipuls) e filtradas usando membranas de PTFE com porosidade de 0,45 µm. Após isso, medidas de absorbância foram feitas em um colorímetro portátil (HACH DR/890), no comprimento de onda de 428 nm (Programa 16).

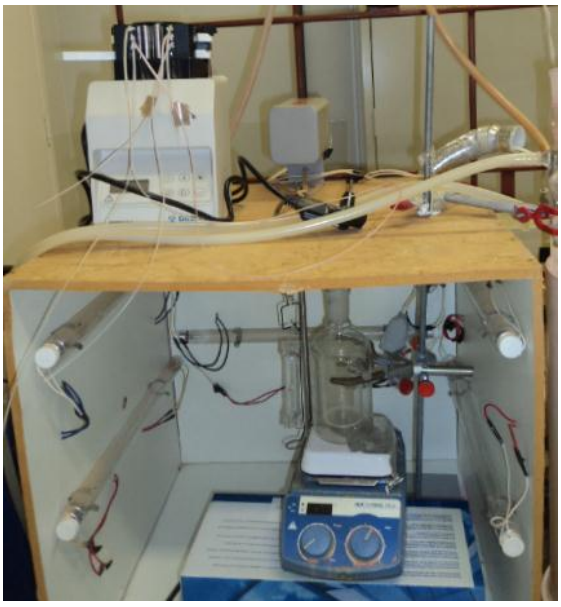

FIGURA 3.5 - Sistema fotoquímico usado para os experimentos que envolvem a fotocatálise sem fluxo.

Com o melhor fotocatalisador, foi feito o estudo da variação da concentração inicial do catalisador, partindo de 100 e 150 mg/L. O procedimento foi o mesmo descrito acima.

## 3.4.2 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO EM FLUXO

Após a escolha do melhor fotocatalisador, dentre os TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação, foram realizados experimentos para comparar a eficiência dele, frente ao material não dopado ($TiO_2$-450 °C) e o $TiO_2$ comercial (P25), já no sistema conjugado em fluxo (FIGURA 3.6).

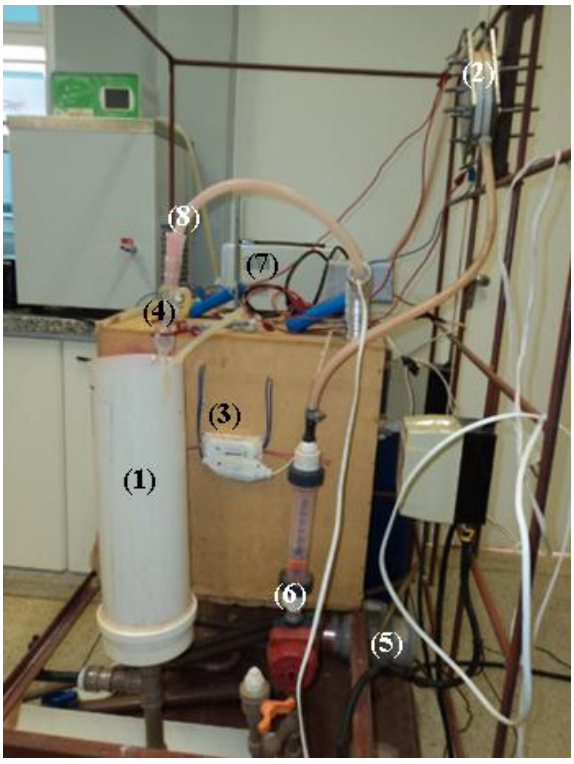


FIGURA 3.6 - Representação esquemática de um sistema conjugado para tratamento de efluentes em regime em fluxo

O efluente do reservatório a ser tratado (1), era conduzido ao reator eletroquímico (2), em seguida para o reator fotoquímico (3), passa pelo trocador de calor (4), e volta ao reservatório (1), por uma bomba de arraste magnético (5) a uma vazão de 100 L/h, controlada com auxílio de um rotâmetro (6). Finalmente, uma fonte de alimentação (7) fornecia corrente para o reator eletroquímico. As alíquotas para as medidas da descoloração do corante eram retiradas diretamente da mangueira acima do trocador de calor (8) com o auxílio de um Béquer.

FIGURA 3.7 - Reator fotoquímico usado para os experimentos que envolvem o processo fotocatalítico em fluxo.

Entretanto, em vista de verificar o efeito que o processo fotocatalítico representa, o reator eletroquímico permaneceu inativo durante estes experimentos. O reator fotoquímico usado para os experimentos que envolvem o processo fotocatalítico em fluxo (FIGURA 3.9), foi um reator anelar de vidro borossilicato com diâmetro externo de 6,68 cm, diâmetro interno de 4,44 cm, com interior oco, onde é inserida a lâmpada. Possui um volume útil de 280 mL e altura de 23 cm. Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HP) de 400 W, sem o bulbo protetor, com fluxo fotônico igual a $3{,}3 \times 10^{-6}$ Einstein/s na faixa espectral entre 292 e 815 nm (MACHADO *et al*., 2008). O volume de efluente tratado foi de 3 L. Antes da lâmpada ser ligada, foi retirada uma alíquota de 5,0 mL, a solução foi mantida no sistema por 30 min, e então foi retirada uma nova alíquota de 5,0 mL, a fim de verificar se os catalisadores envolvidos eram catalíticos ou fotocaliticos. Após este tempo, a lâmpada foi ligada. Foram retiradas alíquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Todas as alíquotas foram filtradas usando membranas de PTFE com porosidade de 0,45 µm. Após isso, medidas de absorbância foram feitas em um colorímetro portátil (HACH DR/890), no comprimento de onda de 428 nm (Programa 16).

## 3.4.3 - PROCESSO ELETROQUÍMICO

Foram realizadas eletrólises, variando a densidade de corrente de 10, 30 e 50 $mA/cm^2$, por 120 minutos sob vazão de 100 L/h e foram retiradas alíquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Essas alíquotas não foram filtradas, já que nestes experimentos não houve a adição de nenhum fotocatalisador. As medidas de absorbância

foram feitas em um colorímetro portátil (HACH DR/890), no comprimento de onda de 428 nm (Programa 16). Esses experimentos foram realizados no sistema conjugado em fluxo, já mencionado (FIGURAS 3.6 e 3.7). Entretanto, em vista de verificar o efeito que o processo eletroquímico representa, o reator fotocatalítico permaneceu inativo durante estes experimentos.

O reator eletroquímico utilizado foi o do tipo filtro-prensa (Figura 3.8). Este reator era constituído de sete peças: a primeira e última peça (Figura 3.8 (A)) consistiam de placas de aço inoxidável que, além de servirem como terminações do reator, eram responsáveis pelo papel de catodo (contra-eletrodo). As peças (C) e (D), Figura 3.8, foram confeccionadas em PVC, e são responsáveis pela entrada e saída do efluente simulado. No entanto, uma delas era responsável pela acomodação do eletrodo de DSA® ($Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$), peça (C), o qual foi utilizado como eletrodo de trabalho. Por fim, são mostradas 3 folhas de silicone que serviram como material aderente (Figura 3.8 (B)).

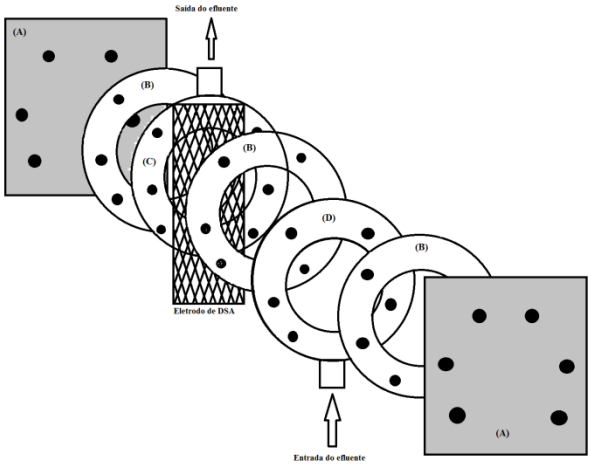


FIGURA 3.8 - Reator eletroquímico do tipo filtro-prensa: (a) placas de aço inoxidável, (b) folhas de silicone, (c) peça de PVC responsável pela entrada do efluente e também acomodação do eletrodo de DSA® e a outra peça de PVC responsável pela saída do efluente (d). O eletrodo utilizado neste trabalho possui área projetada de aproximadamente 73 $cm^2$ (incluindo os 2 lados), (NOGUEIRA, 2010).

### 3.4.4 - PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO

Após a otimização dos dois processos acima descritos, finalmente foram realizados os experimentos conjugados para a degradação da TTZ. Foram estudados o melhor fotocatalisador, dentre os TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação; o material não dopado ($TiO_2$-450 °C) e o $TiO_2$ comercial (P25), com a densidade de corrente mais eficiente, para assim verificar se houve ou não vantagem na conjugação das técnicas. Assim como nos outros procedimentos, foram retiradas alíquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Todas as alíquotas foram filtradas usando membranas de PTFE com porosidade de 0,45 µm, já que há material em suspensão. Logo após, as medidas de absorbância foram feitas em um colorímetro portátil (HACH DR/890), no comprimento de onda de 428 nm (Programa 16).

# CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 - COMPARAÇÕES ENTRE OS ÓXIDOS DE TITÂNIO DOPADOS COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO

### 4.1.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO DOPADOS

Os materiais obtidos pela síntese dos precursores poliméricos foram caracterizados DRX e obtido as características estruturais dos materiais, bem como as fases cristalinas presentes nos mesmos.

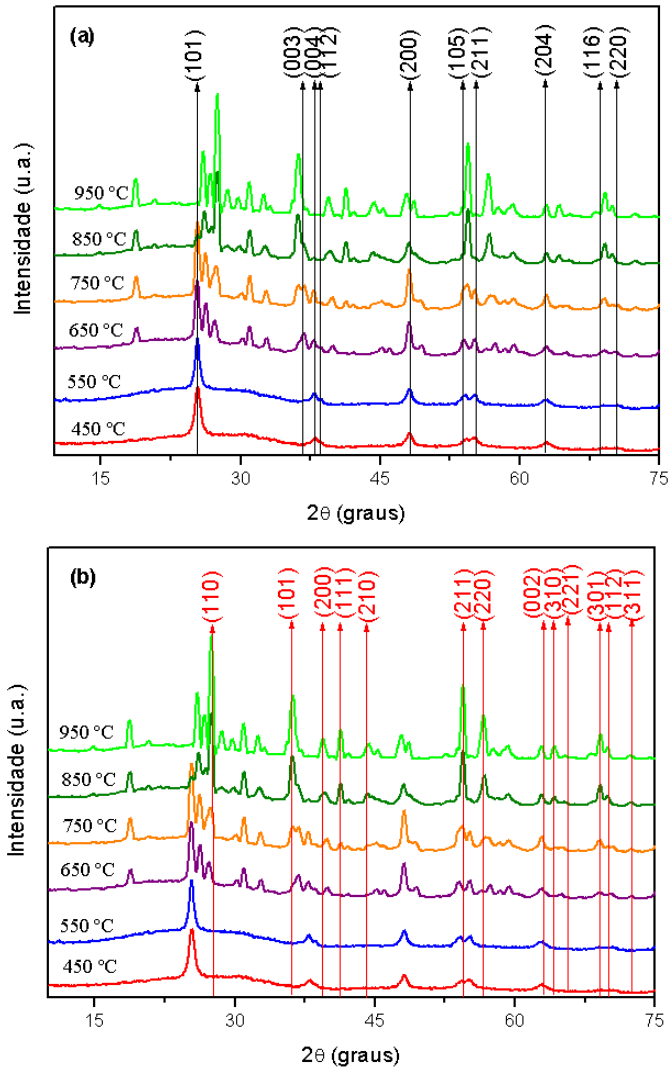


FIGURA 4.1 – Difratogramas do TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação, (a) fase anatase e (b) fase rutilo

A FIGURA 4.1a apresenta os difratogramas para os óxidos de titânio dopados com dez por cento de Cério, calcinados em diferentes temperaturas. Através dos difratogramas é possível observar que com tratamento térmico até 550°C o cério está em solução sólida na estrutura do tipo anatase do óxido de titânio, ou seja, até essa temperatura os íons cério estão dopando a fase anatase do óxido de titânio. Comparando-se os difratogramas obtidos com a ficha ICDD nº 00-004-0477 é possível concluir que através do método de síntese proposto foi possível obter a fase tetragonal do tipo anatase sem a presença de rutilo, como indicado na Figura 4.1b ( Ficha ICDD 01-084-1284). O tratamento térmico das amostras sintetizadas acima de 550°C mostram uma mudança da estrutura anatase para estrutura rutilo como aparecimento ainda de uma terceira fase (broquita, Ficha ICDD 00-016-0617). Assim é possível concluir que o método de síntese em conjunto com o tratamento térmico é essencial para obtenção da amostra monofásica, ou seja, a fase de anatase pura.

### 4.1.1.1 - TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

O tamanho médio de cristalito (TMC) foi calculado com base na equação de Scherrer (Equação 6). Para os cálculos de tamanho médio de cristalito, foi utilizada como base a largura a meia altura dos picos de difração de maior intensidade (picos de 100%) das amostras calcinadas de 450 a 750 °C, identificados na Figura 4.2, com os índices de Miller (101). e amostras calcinadas de 850 e 950 °C, identificados na Figura 4.2, com os índices de Miller (110). Os dados do padrão de sílica ($SiO_2$) foi utilizada na equação como padrão interno. O tamanho médio dos cristalitos (TMC) obtidos em nanômetros, calculados pela equação de Scherrer, são mostrados na TABELA 4.1

TABELA 4.1– Tamanho médio dos cristalitos (nm) para o TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação.

| Material | TMC (nm) |
|---|---|
| TC-10%-450 °C | 11,6 |
| TC-10%-550 °C | 15,4 |
| TC-10%-650 °C | 22,3 |
| TC-10%-750 °C | 28,1 |
| TC-10%-850 °C | 80,8 |
| TC-10%-950 °C | 102 |

A partir dos dados apresentados na TABELA 4.1 é observado um aumento significativo do tamanho médio do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação. Isso ocorre devido ao maior processo de transporte de massa pela difusão dos átomos, favorecendo assim o crescimento de grão. Nessas condições os átomos são direcionados a uma forma mais termodinamicamente estável devido a energia inserida no sistema. Esse fato está relacionado com a formação da fase rutilo e fase broquita com o aumento da temperatura de calcinação.

### 4.1.1.2 – ESTIMATIVA DA FASE CRISTALINA

A partir dos difratogramas obtidos por DRX apresentados na FIGURA 4.1, e por comparação com as fichas cristalográficas ICDD nº 00-004-0477 e nº 01-084-1284, para a fase Anatase e Rutilo do $TiO_2$, também foi estabelecida a relação de cristalinidade no material (A/R), a partir da Equação 7 (Mardare, et al., 2000). A fração de fase anatase ($W_A$) foi estimada a partir da correlação entre as intensidades de contagem da radiação dos picos de difração nos planos <101> ($I_A$) da fase anatase e <110> ($I_R$) da fase rutilo, nos difratogramas obtidos experimentalmente. A fração de fase anatase ($W_A$) obtidos em porcentagem, calculados pela Equação 7, são mostrados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 – Fração da fase anatase ($W_A$) para o TC-10% com diferentes temperaturas de calcinação.

| **Material** | **$W_A$ (%)** |
|---|---|
| TC-10%-450 °C | 100,0 |
| TC-10%-550 °C | 100,0 |
| TC-10%-650 °C | 67,7 |
| TC-10%-750 °C | 60,2 |
| TC-10%-850 °C | 17,5 |
| TC-10%-950 °C | -- |

A análise dos dados da Tabela 4.2 possibilita concluir que até a temperatura de 750°C há uma tendência termodinâmica na formação da fase anatase em relação a fase rutilo.

## 4.1.2. - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Foram realizadas fotocatálises de 180 mL de efluente simulado que continham 25 mg/L de corante tartrazina (TTZ) e 100 mg/L do catalisador em solução aquosa. Das soluções, antes da lâmpada ser ligada, foram retiradas alíquotas de 5,0 mL para a verificação se havia autodegradação. Uma segunda aliquota das soluções com o catalisador mantidas no sistema por 30 min no escuro foi retirada para verificação se o processo era somente catalisado, e após várias outras aliquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min foram retiradas a fim de verificar a atividade fotocatalítica. Para as amostras sem catalisador foi verificado que não havia autodegradação. Para as amostras com catalisador no escuro foi verificado que não há processo catalítico. Porém, para as amostras sob incidência de luz foi observado a descoloração das amostras. Assim foi investigado o efeito fotocatalítico desses materiais, sendo que para os materiais calcinados a 750, 850 e 950 °C não houve descoloração. A FIGURA 4.2 mostra os resultados de descoloração obtidos para as fotocatálises. As constantes de velocidade bem como a porcentagem de descoloração são mostrados na TABELA 4.3

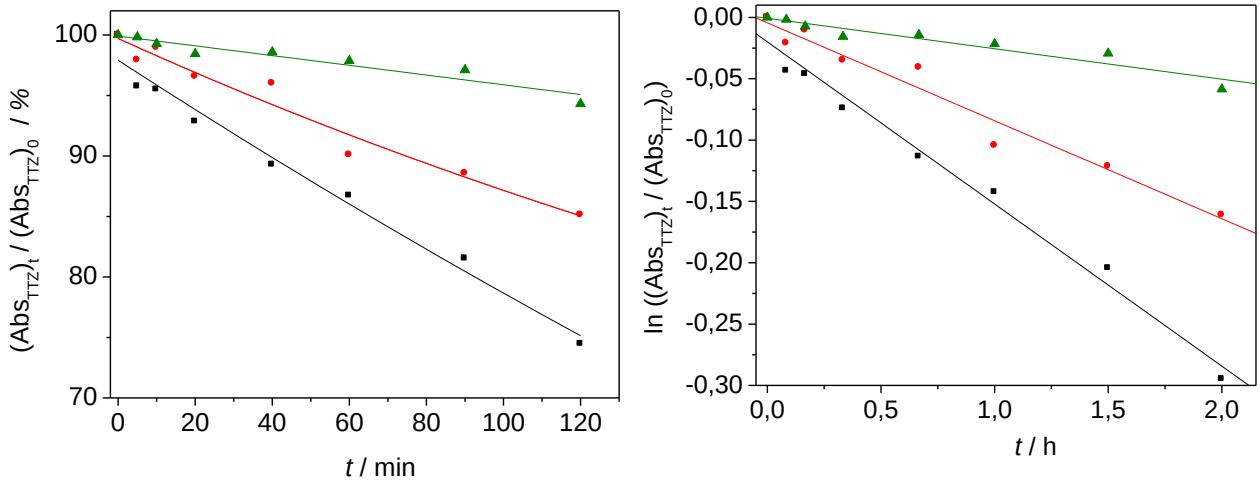


FIGURA 4.2 – Redução da cor em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para diferentes temperaturas de calcinação: (■) 450 °C, (▲) 650 °C, e (●) 550 °C.

TABELA 4.3- Porcentagem de descoloração e constantes de velocidade para os TC – 10% em diferentes temperaturas de calcinação.

| ***Fotocatalisador*** | TC-10%-450 °C | TC-10%-650 °C | TC-10%-750 °C |
|---|---|---|---|
| ***% de descoloração*** | 25,5 | 5,69 | 14,9 |
| ***k*** / $h^{-1}$ | 0,132 | 0,025 | 0,080 |

Fica evidente que o melhor material, dentre os investigados, para ser usado como fotocatalisador é o TC-10%-450 °C, ele possui o menor tamanho de cristalito e sua fase é anatase.Vale ressaltar que os resultados apresentados não são tão bons comparados com outros da literatura (SANTOS, 2013). No sistema usado (FIGURA 3.7), a lâmpada fica na lateral do reator fotoquímico e isso pode diminuir a incidência de radiação sobre o fotocatalisador.

## 4.1.3 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO FOCATALISADOR

Foram realizadas as sínteses do óxido de titânio dopado com íons cério, nas porcentagens de 1, 3, 5 e 10%, utilizando o método dos precursores poliméricos. Entretanto, em teste prévios a concentração que mostrou-se melhor foi a de 10% de cério.

Após verificado que o TC-10%-450 °C foi o melhor fotocatalisador, já que ele apresentou a maior porcentagem de descoloração e maior constante de velocidade, a concentração inicial do catalisador foi investigada. Para isso foram realizados experimentos com 100 e 150 mg/L de fotocatalisador ( FIGURA 4.3) e foram obtidas a descoloração de 25,5 e 28,8 % respectivamente. O tratamento cinético dos resultados obtidos mostrou que ambos apresentam um decaimento exponencial de pseudo 1ª ordem, uma vez que o gráfico de ln $((Abs_{TTZ})_t / (Abs_{TTZ})_0)$ em função do tempo, apresenta um dependência linear. As constantes de velocidade obtidas foram de 0,132 e 0,165 $h^{-1}$.

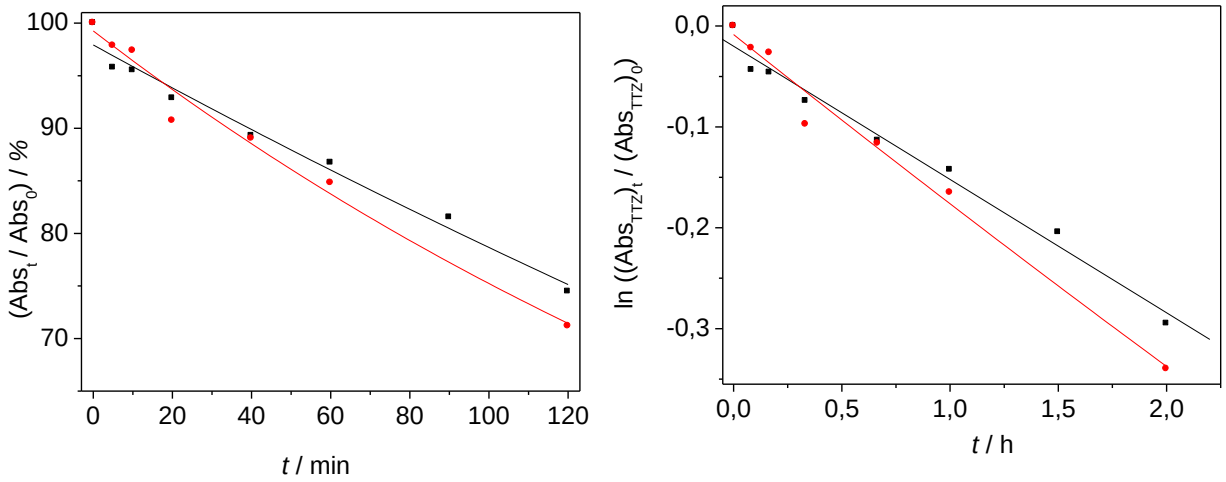


FIGURA 4.3 – Redução da cor em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para diferentes concentrações de catalisador: (■) 100 mg $L^{-1}$ e (●) 150 mg $L^{-1}$.

Com base nos resultados, optou-se por escolher a concentração de 100 mg $L^{-1}$, já que o aumento da concentração não levou a um aumento significativo na eficiência do processo. Esse resultado está de acordo com o encontrado na literatura (SANTOS, 2013).

## 4.1.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

A morfologia dos materiais sintetizados foram investigadas utilizando a técnica de microscopia Eletrônica de Varredura. Essa técnica permitiu observar a forma e o tamanho dos materiais sintetizados. Como o tamanho das partículas está relacionado a superfície de contato do catalisador com o meio reacional, as imagens de MEV são de suma importância para a discussão de regiões efetivas para o processo catalítico.

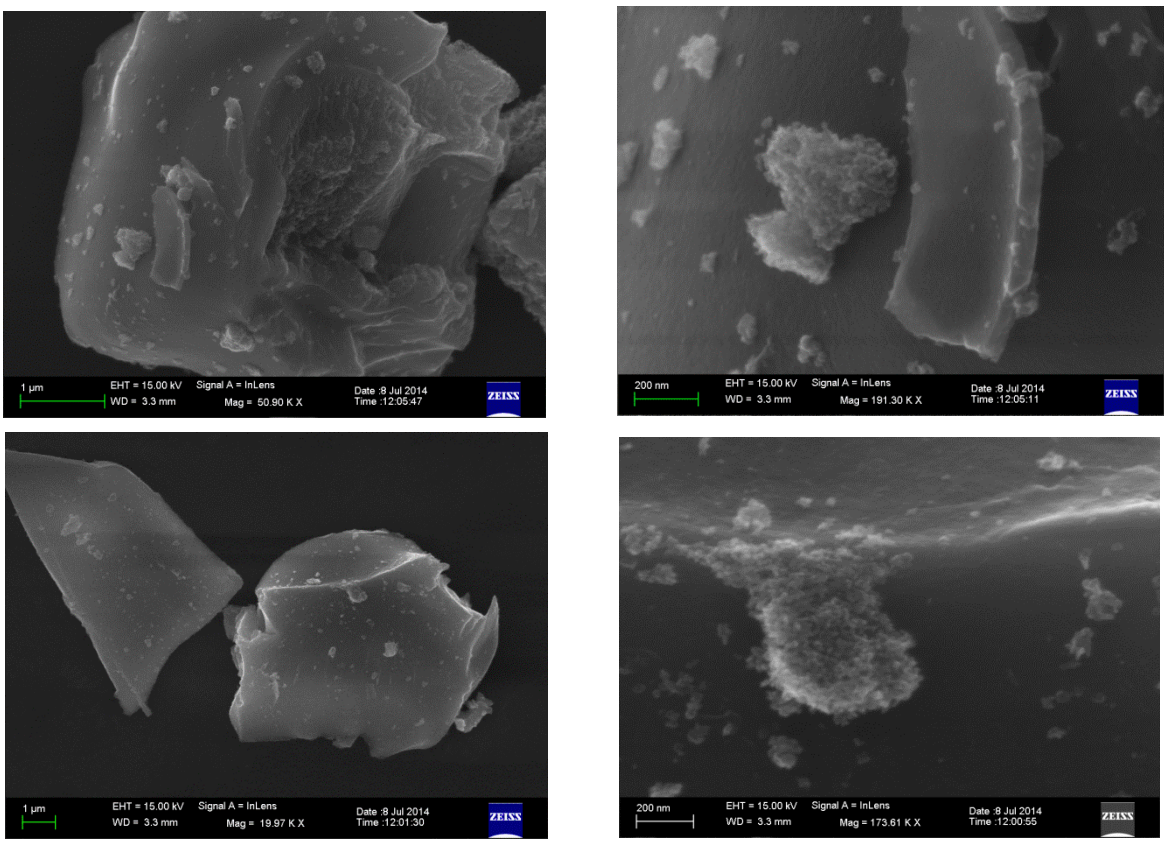


FIGURA 4.4 - Imagens obtidas por MEV do TC-10%-450 °C

As imagens da FIGURA 4.4 mostram que os materiais sintetizados são formados por partículas com diferentes tamanhos, onde é possível concluir que as partículas maiores são formadas pela sinterização das partículas menores, ou seja, as partículas maiores crescem em detrimento das menores. O crescimento de partículas é uma das desvantagens do método de síntese como exposto anteriormente. A energia utilizada no tratamento térmico faz com que haja o processo de sinterização (junção das partículas) levando a grãos com baixas áreas superficiais. Grãos grandes ou a baixa área superficial, não são de interesse em catálise, pois esse processo é essencialmente superficial. Para contornar tal problema, poderia ser realizado tratamentos térmicos com menores tempos ou uma posterior moagem das amostras. Vale ressaltar que o método proposto mostrou-se eficiente na obtenção da fase anatase pura, a qual é dificilmente obtida por outros métodos. O material possui morfologia do tipo barro-rachado. Há a presença de alguns aglomerados formados por partículas nanométricas, característicos do tipo de síntese do material (síntese por precursor polimérico).

As análise das imagens da FIGURA 4.4 deixaram dúvidas quanto as partículas menores serem formadas de óxido de cério, ou seja, houve a dúvida se as partículas menores seriam precipitados de óxido de cério expulso da rede cristalina. Assim para resolver tal dúvida foi realizado análise por EDX no próprio equipamento de MEV onde as análises mostraram que os aglomerados de partículas menores e também as partículas menores presentes na superfície das partículas maiores não são de óxido de cério sobre a superfície do $TiO_2$ e sim do material dopado. Comprovando mais uma vez que o cério está dopando o $TiO_2$.

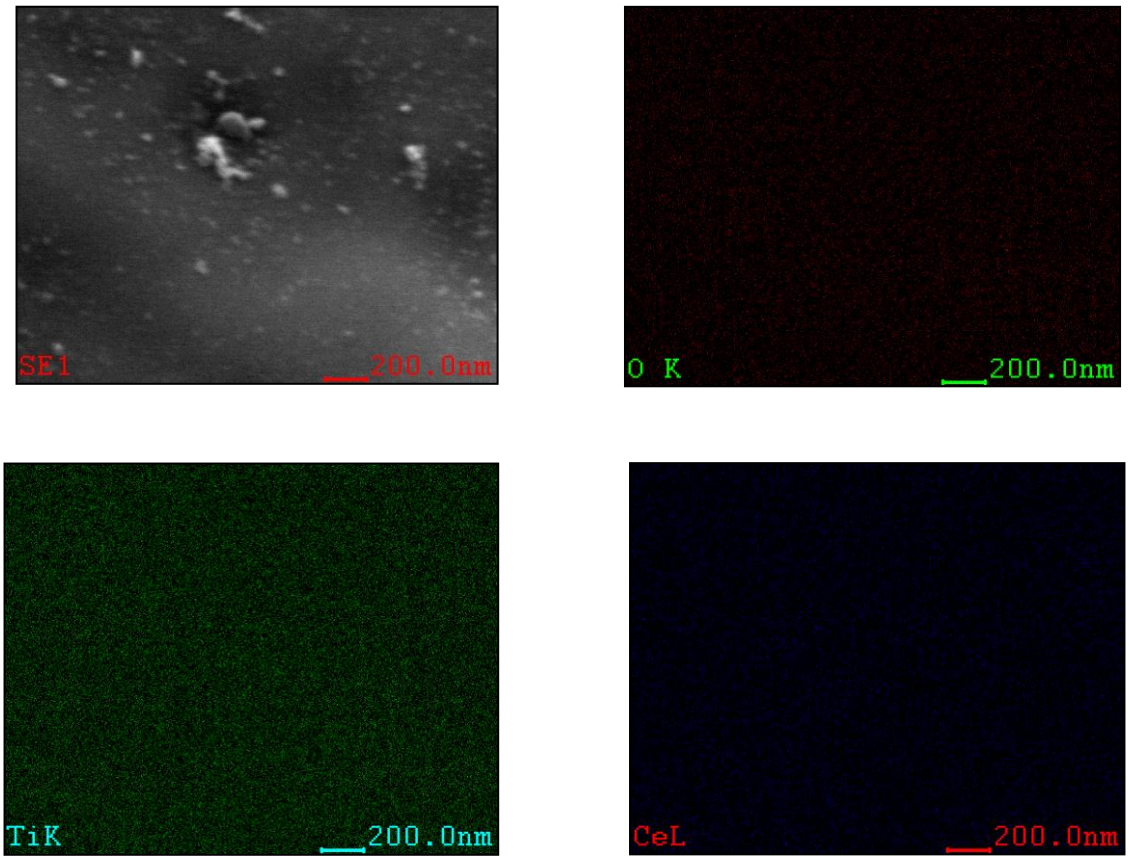


FIGURA 4.5 – Mapeamento por EDX das amostras de TC-10%-450 °C

Através do mapeamento por EDX (FIGURA 4.5) é possível observar que os íons de titânio, cério e oxigênio estão homogeneamente distribuídos por toda estrutura, evidenciando mais uma vez a formação de solução sólida.

Os resultados de EDXS, (FIGURA 4.6) indicaram picos referentes ao elemento Ce, o que indica a presença desse elemento na amostra. Então o elemento Ce entrou na rede do $TiO_2$, já que está homogeneamente distribuído pela amostra.

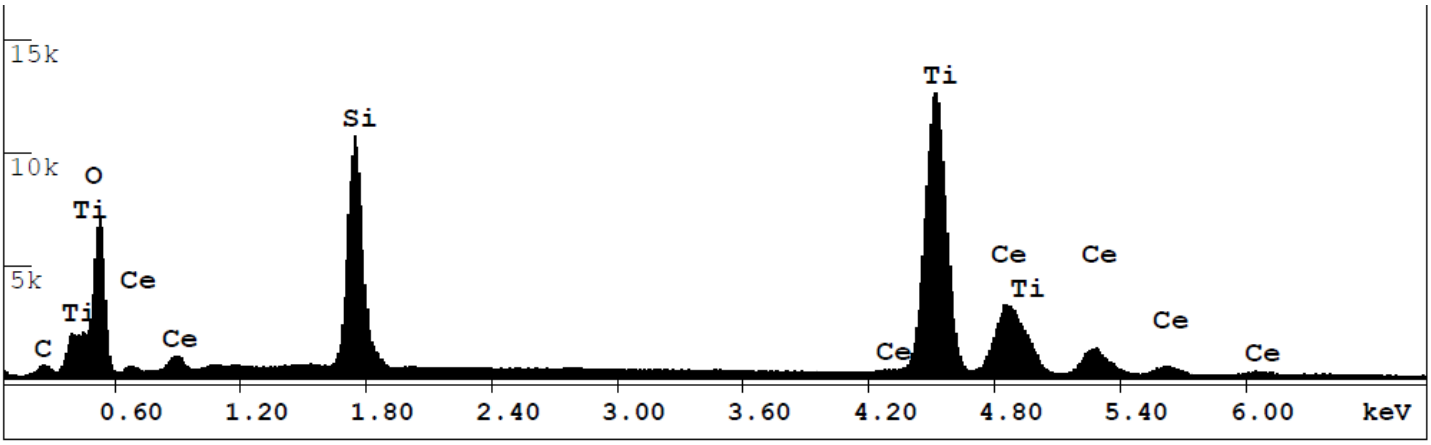


FIGURA 4.6 - Imagem obtida por EDXS do TC-10%-450 °C

## 4.2 - COMPARAÇÕES ENTRE O ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO, NÃO DOPADO E P25

### 4.2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após o TC-10%-450 °C ter sido escolhido como melhor fotocatalisador, dentre as diversas temperaturas de calcinação (FIGURA 4.2), obtidos pela síntese dos precursores poliméricos, esse material foi comparado com a P25 comercial e o $TiO_2$-450 °C puro sintetizado neste trabalho. Eles foram caracterizados por DRX (FIGURA 4.7) e através dos difratogramas, constatou-se que foram obtidos a fase na forma tetragonal do tipo anatase e rutilo, de acordo com as fichas ICDD nº 00-004-0477 e nº 01-084-1284 respectivamente.

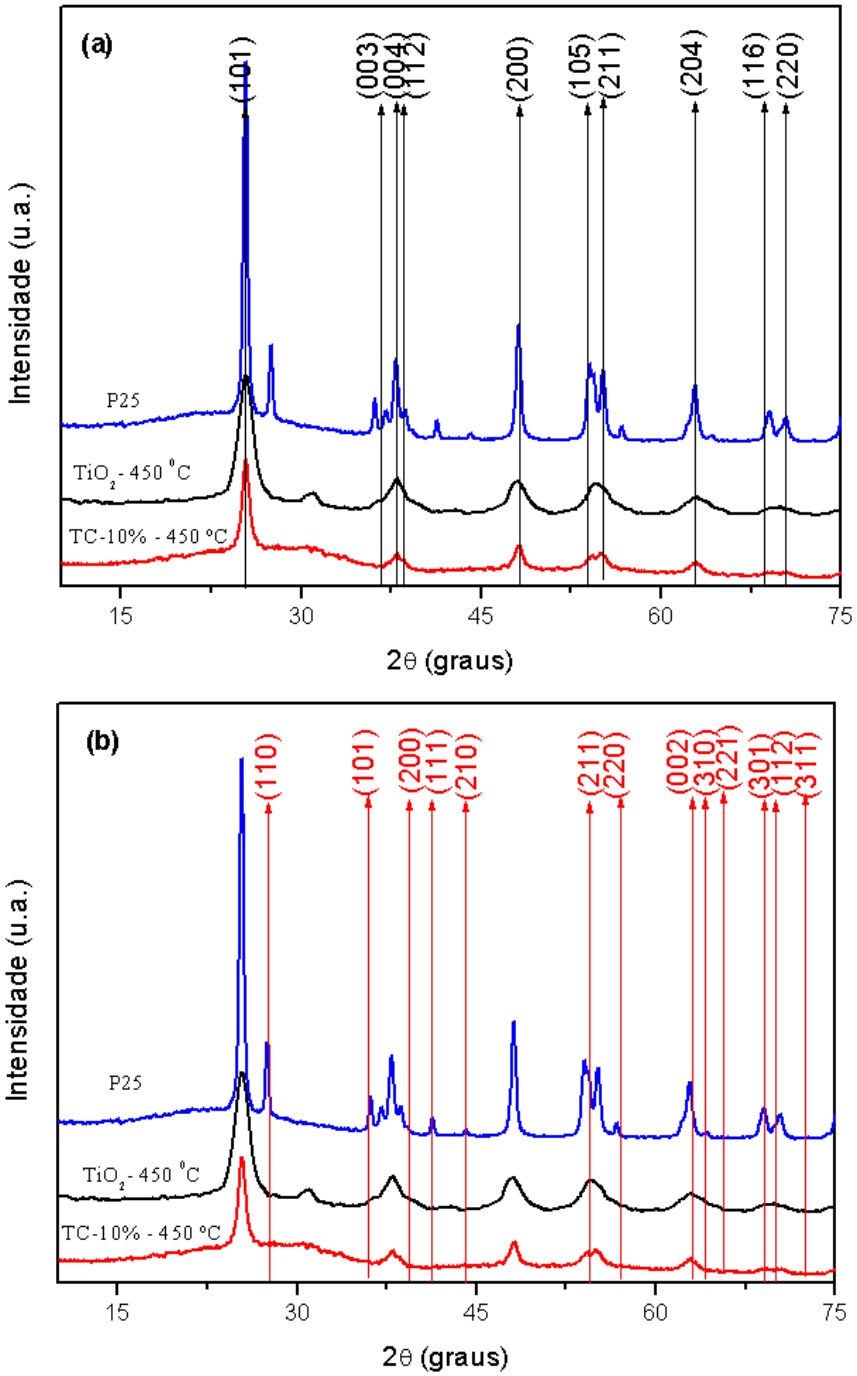


FIGURA 4.7 - Difratogramas para o TC-10%-450 °C; $TiO_2$-450 °C e P25: (a) fase anatase e (b) fase rutilo.

Pelos difratogramas da FIGURA 4.7, fica evidente que foi obtida fase cristalina do material, com picos bem definidos. Apenas a P25 apresenta picos referentes a fase rutilo, sendo que para os materiais TC-10%-450 °C e $TiO_2$-450 °C os picos são referentes a fase anatase. Interessante ressaltar que a presença do íon cério funciona como um estabilizante da fase anatase, não sendo evidenciado a presença de outra fase como no material puro.

### 4.2.1.1 - TAMANHO DO CRISTALINO

Como já descrito em 4.1.1.1, o tamanho médio de cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer (Equação 6). Para os cálculos de tamanho médio de cristalito, foram utilizados como base a largura a meia altura dos picos de difração de maior intensidade (picos de 100%) do TC-10%-450 °C; $TiO_2$-450 °C e P25 , identificados na FIGURA 4.7, com os índices de Miller (101) e (110). A amostra de padrão de sílica ($SiO_2$) foi utilizada na equação como padrão interno. O tamanho médio dos cristalitos (TMC) obtidos em nanômetros, calculados pela equação de Scherrer, são mostrados na TABELA 4.4

TABELA 4.4– Tamanho médio dos cristalitos (nm) para o TC-10%-450 °C; $TiO_2$-450 °C e P25.

| **Material** | **Tamanho Cristalito (nm)** |
|---|---|
| TC-10%-450 °C | 11,6 |
| $TiO_2$-450 °C | 5,78 |
| P25 | 22,4 |

Segundo CHENG (1995), as propriedades eletrônicas e fotocatalíticas do $TiO_2$ são melhores quando o tamanho de partícula é pequeno. Desta forma, espera-se que o $TiO_2$-450 °C apresente melhor desempenho em relação ao TC-10%-450, seguido pela P25, tomando por base apenas o tamanho do cristalito, já que espera-se que quanto menor o cristalito, maior será a área superficial.

### 4.2.1.2 – ESTIMATIVA DA FASE CRISTALINA

A partir dos difratogramas obtidos por DRX apresentados na FIGURA 4.7, e por comparação com as fichas cristalográficas ICDD nº 00-004-0477 e nº 01-084-1284, para

a fase Anatase e Rutilo do $TiO_2$, também foi estabelecida a relação de cristalinidade no material (A/R), a partir da Equação 7 (MARDARE, *et al*., 2000). A fração de fase anatase ($W_A$) foi estimada a partir da correlação entre as intensidades de contagem da radiação dos picos de difração nos planos <101> ($I_A$) da fase anatase e <110> ($I_R$) da fase rutilo, nos difratogramas obtidos experimentalmente. A fração de fase anatase ($W_A$) obtidos em porcentagem, calculados pela Equação 7, são mostrados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 – Fração da fase anatase ($W_A$) para o TC-10%-450 °C; $TiO_2$-450 °C e P25.

| **Material** | **$W_A$ (%)** |
|---|---|
| TC-10%-450 °C | 100,0 |
| $TiO_2$-450 °C | 100,0 |
| P25 | 73,9 |

Segundo HU e colaboradores (2003), a fase anatase é a forma alotrópica mais estável em tamanho nanométrico. Pela análise dos dados, verifica-se que o $TiO_2$ P25 apresenta picos relativos às estruturas anatase e rutilo (FIGURA 4.7), sendo que, segundo a literatura, esta proporção é 70:30 ( SANTOS, 2013). A proporção encontrada de aproximadamente 74:26 das fases anatase:rutilo, se aproxima do valor encontrado na literatura. Essa mistura de anatase e rutilo, mostra-se muito eficiente na degradação de compostos orgânicos, devido a maior fotoatividade da forma alotrópica anatase (LIMA *et al*, 2014). Dessa forma, espera-se que o $TiO_2$ P25 apresente melhor efeito fotocatalítico.

## 4.2.2 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM FLUXO

Foram realizadas fotocatálises de 3L de efluente simulado que continham 25 mg/L de corante TTZ e 100 mg/L do catalisador em solução aquosa. Foi então investigado o efeito fotocatalítico desses materiais, sendo que foi observado um melhor desempenho fotocatalítico para o P25, seguido pelo TC-10%-450°C e por fim pelo $TiO_2$-450 °C, obtendo respectivamente uma eliminação da cor de 100 %; 45,92% e 33,89% em 60 min, chegando a 71,18% e 57% em 120 min, respectivamente para o TC-10%-450°C e $TiO_2$-450 °C. A

FIGURA 4.8 mostra os resultados de descoloração obtidos para as fotocatálises. O tratamento cinético dos resultados obtidos mostrou que, ambos catalisadores apresentam um decaimento

exponencial de pseudo 1ª ordem. As constantes de velocidade calculadas foram de 3,67 $h^{-1}$; 0,626 $h^{-1}$ e 0,439 $h^{-1}$, para a P25, o TC-10%-450°C e o $TiO_2$-450 °C, respectivamente.

Dessa forma fica evidente que a dopagem do material melhorou o desempenho fotocatalítico, tanto em termos de descoloração, quanto em termos de velocidade da reação. Entretanto, não superou o P25, que apresentou valores superiores de descoloração.

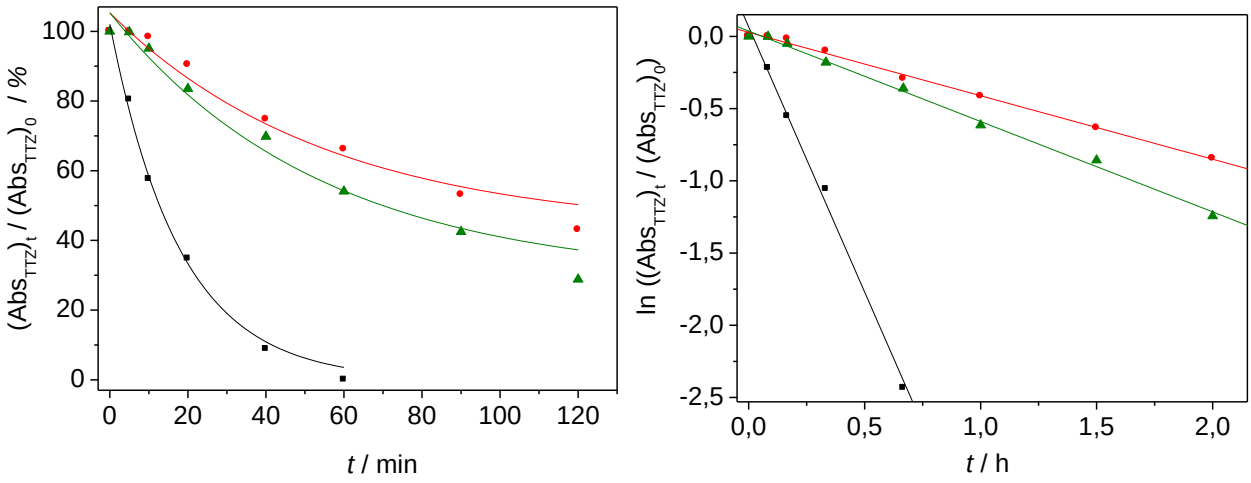


FIGURA 4.8 – Descoloração em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para fotocatálises em fluxo. (■) P25 °C, (●)$TiO_2$-450 °C, e (▲) TC-10%-450°C.

## 4.2.3 – REFLECTÂNCIA

A espectroscopia na região ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada para medir a absorbância das amostras na faixa de comprimento de onda entre 200 a 800 nm. O método de Wood e Tauc foi utilizado para o cálculo da energia de band gap. A Figura 4.9 ilustra uma relação entre absorbância e energia. Nesse gráfico é traçado uma reta tangente à região ascendente da curva de absorção, sendo que o valor do intercepto entre a extrapolação dessa reta e o eixo referente à energia fornece o valor do *band gap*.

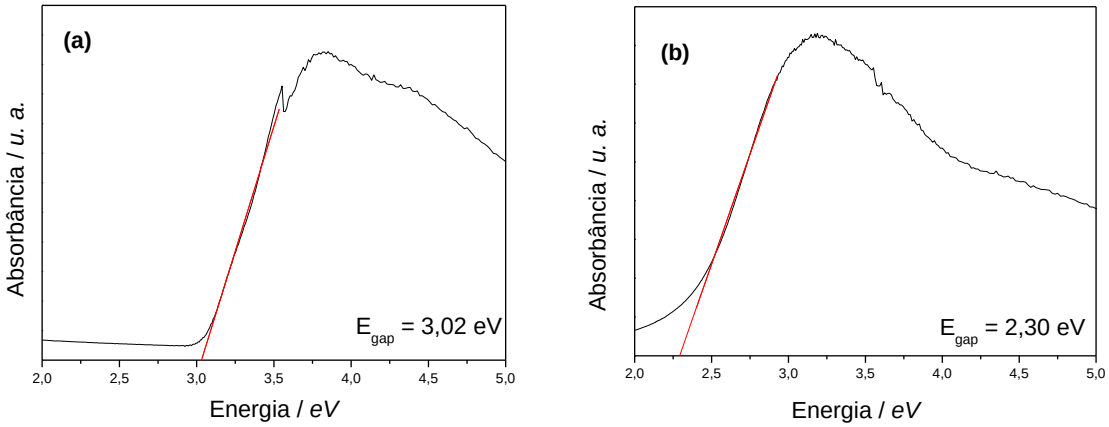


FIGURA 4.9 - Cálculo do *band gap* para as amostra de, (a) P25 e (b) TC-10%-450 °C

Segundo SANTOS, (2013), a energia de *band gap* do $TiO_2$ é de 3,2 eV. Ao dopar o material, é esperado ocorrer uma mudança no valor do *band gap*, já que podem surgir novos estados eletrônicos decorrentes da interação do dopante com a estrutura eletrônica da matriz , resultando em níveis intermediários na região do *band gap* do novo material. Assim, a transição de transferência de carga desses estados para a BC do $TiO_2$ acaba por tornar possível a excitação do semicondutor por fótons com menor energia que a do *band gap* do $TiO_2$ sem dopagem. Dessa forma, e pelos valores do *band gap* da FIGURA 4.9, pode-se estabelecer uma ordem de facilidade em formar o par elétron/buraco, sendo que o TC-10%-450 °C requer menor energia para ser excitado , seguido pela P25 e por último o $TiO_2$ sem dopagem, o que pode favorecer o processo fotocatalítico.

Entretanto, como mostrado na FIGURA 4.8, a P25 obteve melhor eficiência fotocatalítica. Vale ressaltar que dentre os três materiais, a P25 é a única que possui mistura das fases cristalina anatase / rutilo (TABELA 4.5), o que sugere que a mistura das fases favorece a fotocatálise. Outro ponto a ser destacado é a velocidade de recombinação do par elétron/buraco. Como dito anteriormente, a atividade fotocatalítica de um semicondutor depende da taxa de recombinação dos pares elétron/buraco, quanto menor a taxa de recombinação, melhor efeito fotocatalítico apresenta o fotocatalisador. Dessa forma, é possível que a dopagem do material facilite a recombinação do par elétron/buraco o que explica a superioridade da P25.

## 4.3 - PROCESSO ELETROQUÍMICO: VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE

A FIGURA 4.10 mostra os resultados obtidos para as eletrólises de 3 L de efluente sintetizado que continham 25 mg/L de corante TTZ em solução aquosa de 0,1 mol/L de $Na_2SO_4$. Os resultados da porcentagem de degradação obtidos (FIGURA 4.10 (a)), bem como as constantes de velocidade (FIGURA 4.10 (b)) e consumo energético são mostrados na TABELA 4.6.

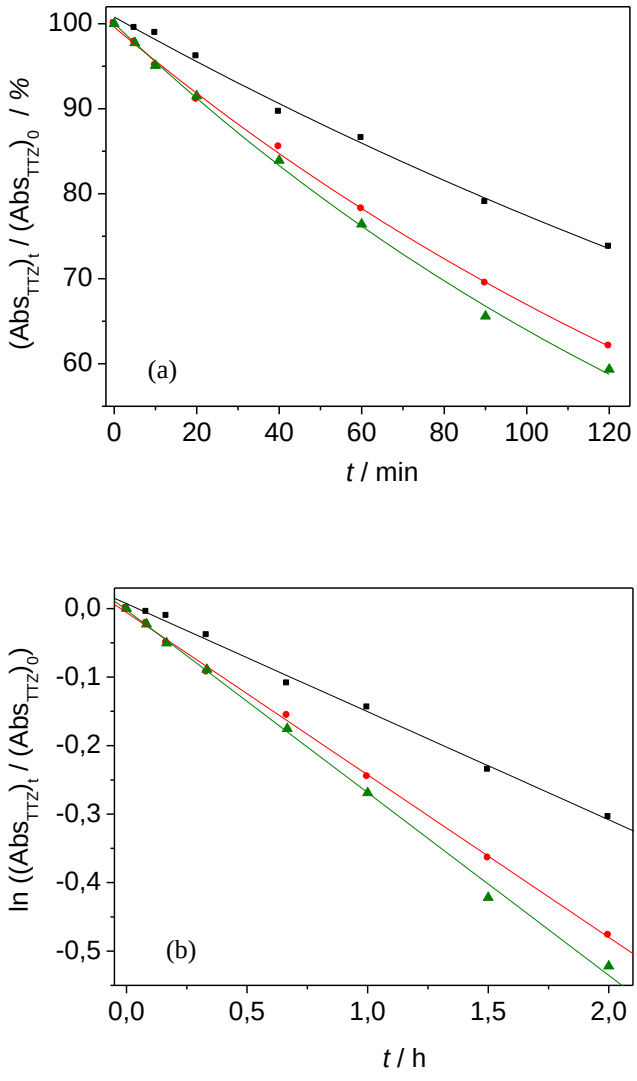


FIGURA 4.10 – Descoloração pelo processo eletroquímico, (a) Redução da cor em absorbância relativa e (b) curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração, para para diferentes intervalos de tempo: (■) 10 mA/cm$^2$, (●)30 mA/cm$^2$, e (▲)50 mA/cm$^2$.

O tratamento cinético dos resultados obtidos (FIGURA 4.10 (b)) mostrou que as eletrólises realizadas nas 3 densidades de corrente apresentam um decaimento exponencial de pseudo 1ª ordem, uma vez que o gráfico de ln $((Abs_{TTZ})_t / (Abs_{TTZ})_0)$ em função do tempo, apresenta um dependência linear para as 3 densidades de corrente investigadas. Tal informação está baseada na descrição da lei de velocidade para reações de 1ª ordem, onde:

$$- d(Abs_{TTZ}) / dt = k(Abs_{TTZ}) \rightarrow d(Abs_{TTZ}) / (Abs_{TTZ}) = - k\, dt \rightarrow \ln ((Abs_{TTZ})_t / (Abs_{TTZ})_0) = -kt$$

Um fator importante em qualquer sistema de tratamento é o gasto energético associado a cada processo. Para isto, o potencial de célula durante a eletrólise realizada em condições de fluxo foi medido e, posteriormente, por meio de sua média, calculou-se o consumo energético estimado, para se tratar 1 g do corante para as três densidades de corrente investiga, a partir da Equação 26.

$$CE = ((I \times E_{cel} \times t) / m) / 1000 \qquad \text{(Equação 26)}$$

Onde: CE = consumo energético (KWh/g)
I = Corrente utilizada durante a eletrólise, em ampéres (A);
$E_{cel}$ = média dos potenciais de célula medidos, em volts (V);
t = tempo de eletrólise, em horas (h);
m = massa de corante tratada, em gramas (g).

TABELA 4.6- Porcentagem de degradação ao final de 120 minutos, constantes de velocidade e consumo energético (CE) da reação de eletroxidação da TTZ.

| ***i*** / mA $cm^{-2}$ | 10 | 30 | 50 |
|---|---|---|---|
| ***% de degradação*** | 26,3 | 37,9 | 40,8 |
| ***k*** / $h^{-1}$ | 0,158 | 0,237 | 0,267 |
| $\boldsymbol{E_{cel}}$ / V | 3,57 | 5,72 | 7,72 |
| ***CE*** / KWh $g^{-1}$ | 0,265 | 0,881 | 1,85 |

Pela TABELA 4.6, fica evidente que a densidade de corrente que melhor atende a relação custo benefício é a de 30 mA $cm^{-2}$, já que apesar da densidade de corrente de 50 mA $cm^{-2}$ ter obtido um porcentagem de descoloração 7,11 % maior em relação a densidade de corrente de 30 mA $cm^{-2}$, o CE é 52,4% maior, sendo que a k é próxima.

## 4.4 - PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO

Após serem realizados os estudos de otimização das técnicas de degradação separadamente, foi feito o estudo da descoloração da TTZ pelo processo conjugado, para o P25; o TC-10%-450°C e o $TiO_2$-450 °C, onde foram obtidas respectivamente a descoloração de 100 %; 48,82% e 39,00% em 60 min, chegando a 73,26% e 65,54% em 120 min para o TC-10%-450°C e o $TiO_2$-450 °C respectivamente. A FIGURA 4.11 mostra os resultados de descoloração obtidos pelo processo fotoeletroquímico. O tratamento cinético dos resultados obtidos mostrou que, ambos catalisadores apresentam um decaimento exponencial de pseudo 1ª ordem. As constantes de velocidade calculadas foram de 5,37 $h^{-1}$; 0,667 $h^{-1}$ e 0,536 $h^{-1}$, para a P25, o TC-10%-450°C e o $TiO_2$-450 °C respectivamente.

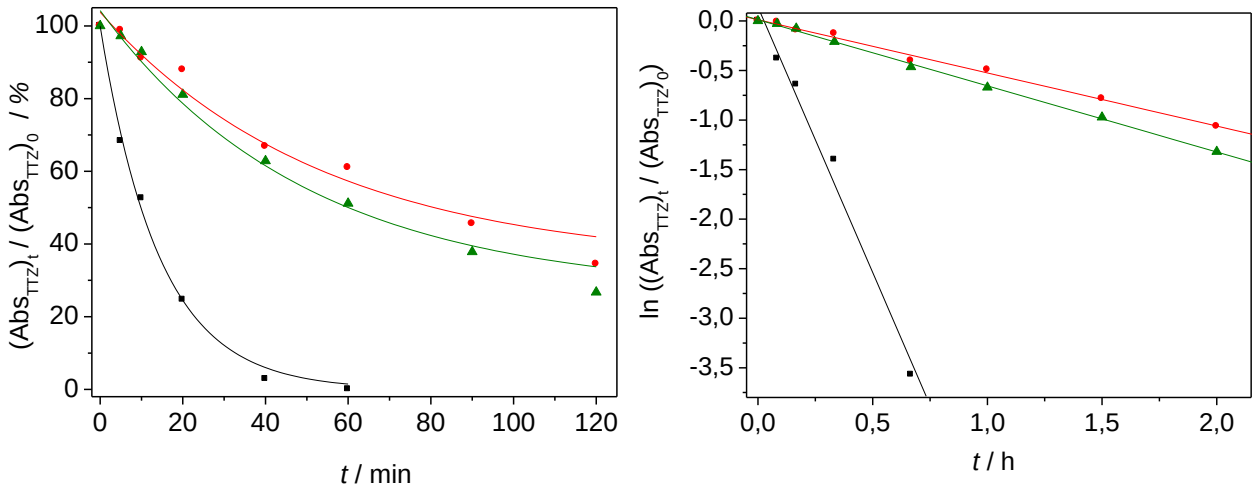


FIGURA 4.11 - Descoloração da TTZ em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para o processo fotoeletroquímico em fluxo. (■) P25 °C, (●) $TiO_2$-450 °C, e (▲) TC-10%-450°C.

## 4.5 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO

Para todos os três catalisadores em estudo, o processo conjugado (fotoeletroquímico) obteve melhor desempenho na descoloração da TTZ (FIGURA 4.12), em relação aos processos separados, como esperado.

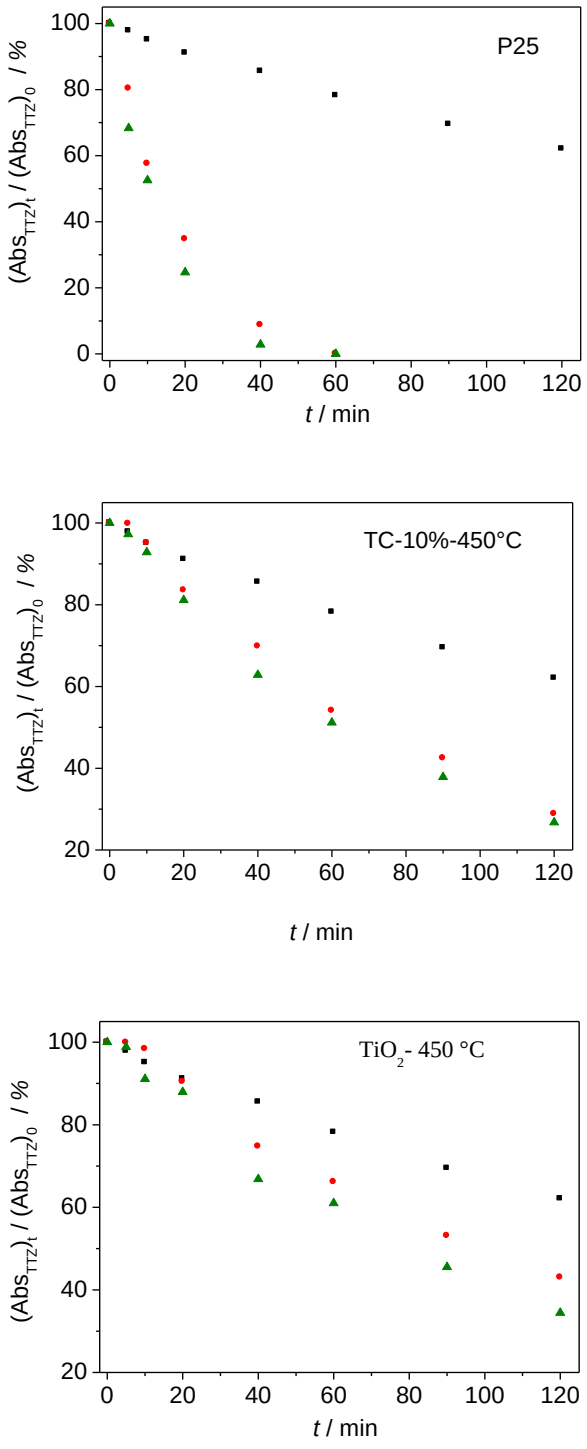


FIGURA 4.12 – Descoloração da TTZ em absorbância relativa para diferentes processos de degradação. (■) Eletroquímico, (●) Fotocatálise, e (▲) Fotoeletroquímico.

TABELA 4.7– Comparação entre as constantes de velocidade para diferentes processos de degradação.

| **Fotocatalisador** | TC-10%-450 °C | $TiO_2$-450 °C | P25 |
|---|---|---|---|
| **k / $h^{-1}$Eletroquímico** | 0,237 | 0,237 | 0,237 |
| **k / $h^{-1}$Fotocatálise** | 0,626 | 0,439 | 3,67 |
| **k / $h^{-1}$ Fotoeletroquímico** | 0,667 | 0,537 | 5,36 |

Os resultados apresentados na TABELA 4.7, mostram que as constantes de velocidade, calculadas com base na lei de velocidade, para reação de pseudo 1ª ordem comprovam esse fato. O desempenho do processo eletroquímico foi o mesmo para todos os catalisadores, já que foi usado a mesma densidade de corrente para os experimentos. Sendo assim, a fotocatálise se destacou, degradando maior porcentagem quando comparado com o processo eletroquímico.

# CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos mostrou-se eficiente para a produção de materiais nanométricos de $TiO_2$ dopados e não dopados. E o íoncério apresentou-se como bom dopante, pois forma solução sólida melhorando a eficiência do processo fotocatalítico.

Foi observado um melhor desempenho fotocatalítico para o P25, seguido pelo óxido de titânio dopado com dez por cento de cério e por fim pelo óxido de titânio não dopado, obtendo respectivamente uma eliminação da cor de 100 %; 45,92% e 33,89% em 60 min, chegando a 71,18% e 57% em 120 min respectivamente para o óxido de titânio dopado com dez por cento de cério e o óxido de titânio não dopado. Dessa forma conclui-se que a dopagem do material melhorou o desempenho fotocatalítico. Para o acoplamento das técnicas foram realizadas eletrólises em três densidades de corrente: 10; 30 e 50 $mA/cm^2$, obtendo respectivamente uma eliminação da cor de 26,25%; 37,94 % e 40,67%, neste caso, a eficiência do processo não está apenas relacionada com a remoção da cor, depende também do consumo energético, sendo que a densidade de corrente de 30 $mA/cm^2$ foi a que apresentou maior custo benefício.

Tendo otimizado os dois processos, pode-se então realizar os experimentos fotoeletroquímicos, sendo que para todos os três catalisadores em estudo, os processos conjugados (fotoeletroquímico) obtiveram melhor desempenho que os processos separados.

# CAPÍTULO 6 – REFFERÊNCIAS

AGUEDACH, A.; BROSILLON, S.; MORVAN, J. & LHADI, E. K. "Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on $TiO_2$ coated on non-woven paper with $SiO_2$ as a binder". J. Hazard. Mater. 150: 250-256, **2008**

AMIN, K. A.; HAMEID II, H. A. & ELSTTA, A. H. A. "Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats". *Food and Chemical Toxicology*, *48,: 2994-2999, **2010.***

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). "As empresas fabricantes de alimentos que contenham na sua composição o corante tartrazina (INS 102) devem obrigatoriamente declarar na rotulagem, na lista de ingredientes, o nome do corante tartrazina por extenso". Resolução RDC nº 340, de 13 de dezembro de 2002. < http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c711288047458fc598e2dc3fbc4c6735/RDC_340.pdf?MOD=AJPERES>. Acessado em: 02 de março de 2015.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). "Considerações sobre o corante amarelo tartrazina". Informe Técnico nº. 30, de 24 de julho de 2007. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/070113004bd82928bc02fdbc0f9d5b29/Informe+T%C3%A9cnico+n%C2%BA+30.pdf?MOD=AJPERES >. Acessado em: 02 de março de 2015.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução Nº. 382 a 388, de 9 de agosto de 1999. http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos_bk.htm. Acesso em: 02 de março de 2015.

ARAUJO, F. V. F.; YOLOYAMA, L. & TEIXEIRA, L. A. C. "Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H2O2/UV". Química Nova, 29: 11-14, **2006.**

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A. & DAUD, W. M. A. W. "Advanced oxidation processes for *in-situ* production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review". *Journal of Cleaner Production, 87*: *826-838, **2015**.*

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L. & SORIA, J.; "The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance". Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews,: 127-144, **2006.**

BENSALAH, N.; ALFARO, M. A. Q. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. "Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye". Chem. Eng. J., 149: 348-352, **2009**

BOKARE, A. D. & CHOI, W. "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H2O2 in advanced oxidation processes". Journal of Hazardous Materials, 275: 121–135, **2014**.

BORGES, K. C. M. "Síntese e Caracterização de Cerâmicas do Tipo BZYO e BCGO Para Uso em Células a Combustíveis". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, 2014.

CALLISTER, W. D. "Ciência Engenharia de Materiais: Uma Introdução." 7ª ed. São Paulo: LTC Editora, 2008. 750p.

CAMASELLE, C.; PAZOS, M. & SANROMÁN, M. "Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up". Chemosphere, 60: 1080-1086, **2005**.

CAMPS, E.; CASTREJÓN-SÁNCHEZ, V. H.; CAMACHO-LÓPEZ, M. & BASURTO, R. "Influence of the nitriding process on the band-gap of TiO2 thin films with phase mixture ". Thin Solid Films, 581: 54-58, **2015**.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; & MOTHEO, A. J. "Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes" Appl. Catal. B: Environ., 62: 193–200 **2006**.

CHENG, H.; ZHAO, Z.; QI, L. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Synthesis*, 03: 663–671, **1995**.

CHENG, S.; GAO, H.; REN, T.; YING, P. & LI, C. "Carbonized tantalum catalysts for catalytic chemical vapor deposition of silicon films".*Thin Solid Films, 520: 5155-5160, **2012.***

CHIANG, Y.-J. & LIN, C.-C. "Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/$SnO_2$ photocatalysts". Powder Technol., 246: 137-143, **2013**

CHU, L.-B.; XING, X.-H.; YU, A.-F.; ZHOU, Y.-N.; SUN, X.-L. & JURCIK, B.. "Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles". Chemosphere, 68: 1854-1860, **2007**

COMNINELLIS, C. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment". Electrochim.Acta, 39: 1857–1862, **1994.**

DIANA, M.; TASCA, M.; DELIBAS, M. & RUSU, G.I. "On the structural properties and optical transmittance of $TiO_2$ r.f. sputtered thin films". *Applied Surface Science, 156: 200-206, **2000**.*

ELAHMADI, M. F.; BENSALAH, N. & GADRI, A. "Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes". J. Hazard. Mater. 168: 1163-1169, **2009**.

FERNANDES, R.; PATEL, N.; EDLA, R.; BAZZANELLA, N.; KOTHARI, D. C. & MIOTELLO, A. "Ruthenium nanoparticles supported over carbon thin film catalyst synthesized by pulsed laser deposition for hydrogen production from ammonia borane". *Applied Catalysis A: General, 495*: *23-29, **2015***

FERREIRA, D. C. "Síntese e Caracterização de Nanopartículas de $CeO_{2-x}$ e Avaliação de sua Atividade Catalítica". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, 2013.

FIGUEIREDO, A. T. "Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO3:Sm." São Carlos. Programa de Pós-Graduação em química – UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 110p.

FILHO, R. B. S. "Estudo e caracterização de rotas de síntese de dioxido de titânio". *Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo*,17, **2007.**

FRANÇA, M. D. "Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatálise heterogênea, usando irradiação artificial e solar". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, **2010.**

FUJISHIMA, A. E. & HONDA, K. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". Nature, 238: 37-38, **1972**.

GAO, M.; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J. & SHAO, L. "Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: decolorization and mechanism". Chemosphere. 89: 190-197, **2012.**

GODINHO, M. J. "Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínio para uso em células combustíveis." São Carlos. Programa de Pós-Graduação em química – UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 102p.

GUO, Y.; CHENG, C,; WANG, J.; WANG, Z.; JIN, X.; KANG, K. P. & GAO, J. "Detection of reactive oxygen species (ROS) generated by $TiO_2$(R), $TiO_2$(R/A) and $TiO_2$(A) under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes". *Journal of Hazardous Materials, 192: 786-793, **2011***.

HOFFMANN,M.R.S., MARTIN, T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis" *Chemical Reviews***,** 95: 69-96, **1995.**

HU, Y.; TSAI, H.-L.; HUANG, C.-L. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles. *Science*, 23: 691–696, **2003**.

KHATAEE, A.R., ZAREI, M., ORDIKHANI-SEYEDLAR, R. "Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO2 nanoparticles combined with

homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products" *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 338: 84-91, **2011.**

KRISHNAKUMAR, B. & SWAMINATHAN, M. "Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions". *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc*., 81: 739-744, **2011**.

KUSMIEREK, E. & CHRZESCIJANSKA, E. "Application of $TiO_2$–$RuO_2$/Ti electrodes modified with $WO_3$ in electro- and photoelectrochemical oxidation of Acid Orange 7 dye". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 302*: *59-68, **2015***.

LIMA, G. G. C.; LIMA, C. A. P.; VIEIRA, F. F. & SILVA, E. M. "Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de $TiO_2$ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial". Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 9: 22–27, **2014**.

MACHADO, A.E.H., MIRANDA, J.A., SATTLER, C., OLIVEIRA, L. "Compósitos de ftalocianina de zinco e óxido de titânio, para emprego em processos fotocatalíticos e método para sua obtenção'. *Brazilian Patent, PI 03009203-3* , **2003.**

MACHADO, A.E.H., FRANCA, M.D., VELANI, V., MAGNINO, G.A., VELANI, H.M.M., FREITAS, F.S., MÜLLER, P.S., SATTLER, C., SCHMUCKER, A.'Characterization and evaluation of the efficiency of TiO2/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation". *International Journal of Photoenergy*, **2008**.

MACHADO, A.E.H., SANTOS, L.M., BORGES, K.A., BATISTA, P.S., PAIVA, V.A.B., MÜLLER JR., P.S., OLIVEIRA, D.F.M., FRANÇA, M.D. " Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion". *Solar Radiation. In Tech.Rijeka, Croatia*, **2012.**

MARDARE, D., TASCA, M., DELIBAS, M. RUSU, G. L. "On the structural properties and optical transmittance of TiO r.f. 2 sputtered thin films" *Applied Surface Science* 156: 200-206, **2000**

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & BRILLAS, E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review". Appl. Catal. B: Environ.,87: 105–145, **2009**.

MATĚJOVÁ, L.; KOČÍ, K.; RELI, M.; ČAPEK, L.; HOSPODKOVÁ, A.; PEIKERTOVÁ, P.; MATĚJ, Z.; OBALOVÁ, L.; WACH, A.; KUŚTROWSKI, P. & KOTARBA, A. "Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped $TiO_2$: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide". *Applied Catalysis B: Environmental, 152–153*: *172-183, **2014***.

MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica." Quim. Nova, 32: 2181-2190, **2009.**

NEELAVANNAN, M.G. & BASHA, C. A, " Electrochemical-assisted photocatalytic degradation of textile washwater". Sep. Purif. Technol., 61: 168-174, **2008**.

NOGUEIRA, M. P. "Degradação do corante vr141 a partir da geração eletroquímica de oxidantes a base de cloro sobre eletrodos de DSA®". Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, 2010.

NOWAK, M.; KAUCH, B. & SZPERLICH, P. "Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy". Rev. Sci. Instrum. 80: 046107 **2009.**

NNI BUDGET. "National Nanotechnology Initiative". 2015. < http://www.nano.gov/about-nni/what/funding>. Acessado em: 13 de Janeiro de 2015.

OLIVEIRA, H. G.; "Tratamento de efluentes por energia solar: Fotocatálise Heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de $TiO_2$ nanocristalino e células solares". Universidade Estadual de Campinas, 2008. Dissertação de Mestrado. 115p.

OSTROSKI, I.; BARICCATTI, R. A. & LINDINO, C. A. "Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepúsculo em refrigerantes". Acta Sci. Technol., .27:. 101-106, **2005**.

PADMINI, E. & LIMA, R. M. "Nanocatalyst from sol–sol doping of $TiO_2$ with Vanadium and Cerium and its application for 3,4 Dichloroaniline degradation using visible light". *Chemical Engineering Journal*, *232*: *249-258, **2013***.

PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Electro-Fenton degradation of synthetic dyes". Water Res., 43: 339-344, **2009.**

PARANHOS, M. M. "Desenvolvimento de Métodos Eletroquímicos para Determinação de Neurotransmissores Utilizando Eletrodos de Zircônia Nanoestruturada e Diamante Dopado com Boro". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, 2014.

PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; MEAS-VONG, Y.; RODRÍGUEZ, F. J.; CHAPMAN, T. W.; MALDONADO, M. I. & GODÍNEZ, L. A. "Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution". Dyes Pigm., 76: 656-662, **2008**.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J. & DURÁN, N. "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes". Applied Catalysis B: Environmental, 22: 83-90, **1999**.

PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A. & BERTAZZOLI, R. "Comparative study of commercial oxide eletrodes performance in eletrochemical degradation of organics in aqueous solutions". J. Braz. Chem. Society, 13: 60-65, **2002**.

RUIZ, E. J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNANDEZ-RAMÍREZ, A. & PERALTA-HERNANDEZ, J. M., "Mineralization of acid yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar

photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode". Chemosphere, 82: 495-501, **2011**

SANTOS, L. M. "Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatálise". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

SHU, T.; DANG, D.; XU, D.; CHEN, R.; LIAO, S.; HSIEH, C.; SU, A.; SONG, H. & DU, L. "High-Performance MEA Prepared by Direct Deposition of Platinum on the Gas Diffusion Layer Using an Atomic Layer Deposition Technique" .*Electrochimica Acta*, *In Press, Corrected Proof, Available online, **2015**.*

SOCHA, A.; SOCHOCKA, E.; PODSIADŁY, R. & SOKOŁOWSKA, J. "Electrochemical and photoelectrochemical treatment of C.I. Acid Violet 1".Dyes Pigments, 73: 390–393, **2007**.

TAVARES, M. G.; DA SILVA, L. V. A.; SOLANO, A. M. S.; TONHOLO, J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & ZANTA, C. L. P. S. "Electrochemical oxidation of Methyl Red using $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ and Ti/Pt anodes". Chem. Eng. J. 204-206: 141-150, **2012**.

TEIXEIRA, C. P. A. B. E W. F. JARDIM. "Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos". *Caderno temáttico*, UNICAMP, 3. **2004.**

VIANNA, V. B. E. ; TÔRRES, A. R. & AZEVEDO, E. B.; "Degradação De Corantes Ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade". Química nova,.31: 1353-1358, **2008.**

WOOD, J. & TAUC, D. L. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". Physical Review B, 5: 3144-3151, **1972**.

WU, T. & ENGLEHARDT, J. D. "Peroxone mineralization of chemical oxygen demand for direct potable water reuse: Kinetics and process control". Water Research, 73: 362-372, **2015**.

ZAINAL, Z.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIM, A. & YUSOF, N. A. "Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO2 thin films: investigation on the effect of operational parameters". J. Hazard. Mater, 118: 197-203, 2005.

ZHANG, L,; LI, J.; CHEN, Z.; TANG, Y. & YU, Y. "Preparation of Fenton reagent with $H_2O_2$ generated by solar light-illuminated nano-$Cu_2O$/MWNTs composites".
Appl. Catal. A. Gen. 299: 292-297, **2006**.