

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE TITÂNIA DOPADAS COM TERRAS
RARAS DOTADAS DE ATIVIDADE ÓPTICA E FOTOCATALÍTICA PARA A
DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES

MATHEUS SERRA DE HOLANDA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO OLIVEIRA RODRIGUES

BRASÍLIA, DF – BRASIL

2014

Sumário

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract.....	VI
Lista de Esquema	VII
Lista de Tabelas	VIII
Lista de Figuras	IX
1. INTRODUÇÃO.....	1
Processos oxidativos avançados e fotocatalise heterogênea.....	1
Óxidos metálicos semicondutores.....	6
Terras raras	11
Electrospinning ou eletrofiação	14
2. OBJETIVOS.....	18
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
Reagentes	19
Preparação das fibras.....	19
Caracterização.....	21
Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	22
Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS)	22
Área Superficial Específica.....	23
Análises térmicas	23
Difração de raios-X (DRX).....	23
Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)	24
Espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis)	24
Espectroscopia de luminescência	24
Testes fotocatalíticos	24
Fotorreator	24
Contaminante orgânico	25
Ensaio preliminares	27
Ensaio avançados	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5. CONCLUSÕES.....	49
6. PERSPECTIVAS.....	50

7.	REFERÊNCIAS	51
8.	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	55

“Quem pensa por si mesmo é livre
E ser livre é coisa muito séria
Não se pode fechar os olhos
Não se pode olhar pra trás
Sem se aprender alguma coisa pro futuro”

Renato Russo

Em memória de meu amigo Prof. Alexandre Gustavo Soares do Prado.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a toda minha grande família, sobretudo aos meus pais, por toda a paciência, apoio, força, e fé depositadas em mim.

A minha namorada, Larissa, por todo carinho, suporte, ajuda e compreensão, mesmo quando eu acreditei não merecer.

Aos meus amigos do LIMA por todos os bons momentos e conhecimentos compartilhados. Aqui cabe um agradecimento especial ao meu orientador, professor Marcelo O. Rodrigues, por aceitar o desafio de me orientar em um tema por ele desconhecido e por sempre se mostrar presente, disposto e bem humorado.

Aos professores membros da banca, pela Ao professor Leonardo G. Paterno, pela sua grande contribuição na formação dos meus conhecimentos.

Aos Quí CSI team, Rômulo, Alécio, Hernane, Jonas, Karine, Mixa, Aline e ao falecido “Zé”, pois sem vocês não seguiria na academia.

Aos meus da OCP, Renato, Jefferson, Ana, Suzana, PH, Fábio, Wenio e Tânia, aos Cabritos, Sheila, Onésio, Pinky, Zina, Pavão, Pepê, Juvenal, D2, Cavinati, Capadócia, Amigão, Vinny, Nareba, Bahia, Cuia, Mau Caráter, Buka, Flávio e, novamente, Elias, Daniel, Ítalo e Alemão, e aos Couch Potatoes, Forfy, Roxane, Raquel, Eron e Allan pelos momentos de boa amizade e de descontração.

Aos técnicos e funcionários do instituto de química pela ajuda

E, finalmente, a todos aqueles que participaram da minha vida me influenciando positiva ou negativamente, pois, sem vocês não seria o que sou hoje.

Resumo

Fibras de TiO₂ dopadas com európio e/ou cério foram produzidas através do método de electrospinning e calcinadas a 500 e a 700 °C. Análises de MEV mostraram que fibras com diâmetro médio de 294 nm foram obtidas e análises de MET mostram que, ao serem dopadas, as fibras são formadas por cristalitos de menor tamanho. Análises EDS mostram que a distribuição do dopante na fibra foi homogênea. Os difratogramas apresentam a presença de diferentes fases cristalográficas e mostram que a temperatura de 500 °C é ideal para a formação da fase anatase, ativa para fotocatalise, e que, para a formação dessa fase, é ideal uma baixa porcentagem do dopante e um dopante de menor raio iônico. As fibras dopadas com európio apresentam picos de excitação e de emissão característicos. Os testes de fotocatalise revelaram que as fibras dopadas apresentam um maior poder de degradação dos poluentes orgânicos.

Abstract

TiO₂ fibers doped with europium and/or cerium were produced by electrospinning method and calcined at 500 °C and 700 °C. SEM analysis showed that fibers with average diameter of 294 nm were obtained and TEM analysis showed that, by being doped, the fibers are formed by smaller crystallites. EDS analysis pointed out that a homogeneous distribution of the dopant on the fibers was achieved. The difratogramas presented different crystallographic phases and showed that the temperature of 500 ° C is ideal for the formation of anatase phase, active for photocatalysis, and that, for the formation of this phase is ideal a low percentage of doping and a smaller ionic radius doping. Europium doped fibers present excitation and emission characteristic signals. Photocatalysis tests revealed that the doped fibers have greater power of degradation of inorganic pollutants.

Lista de Esquemas

Esquema 1. Geração de radicais pelos íons de Ln ³⁺ após a transferência de carga do TiO ₂ . ¹²	11
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 1: Massas dos sais usados para a produção das fibras dopadas.....	20
Tabela 2: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das fibras	32
Tabela 3: Porcentagem das fases rutilo e anatase nas fibras dopadas e calcinadas e diferentes proporções e temperaturas.....	37
Tabela 4: Valores de energia da banda proibida (EBP) das fibras e suas médias e desvios.....	40
Tabela 5: Porcentagem de corante degradado ao final dos testes fotocatalíticos usando as fibras dopadas	44
Tabela 6: Teores de CO e Cl (em pm) nas soluções de verde malaquita após os testes fotocatalíticos.....	45
Tabela 7: Teores iniciais e finais das solução de verde malaquita nos testes de fotocatalise.....	46
Tabela 8: Média, desvio padrão e porcentual degradado das soluções de verde malaquita.....	46
Tabela 9: Teores de carbono orgânico e inorgânicos das soluções de verde malaquita antes e depois da incidência de luz no sistema.....	47
Tabela 10: Média e desvio padrão dos teores de carbono orgânico e inorgânico das soluções de verde malaquita.....	47

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema demonstrativo dos tipos de materiais em condutores, sendo um semiconductor caracterizado pela ausência de uma BP, um isolante caracterizado pela presença de uma BP de mais de 3 eV e um semiconductor caracterizado pela presença de uma BP de até 3 eV	3
Figura 2. Diversos processos envolvidos no processo de fotocatalise. ¹³	4
Figura 3. Formas cristalográficas do TiO ₂ , onde (A) anatase, (B) rutilo e (C) brookita. ²⁴	6
Figura 4: Célula unitária de TiO ₂ nas fases Rutilo e anatase e suas densidade, EBP, parâmetros de retículo. ²⁶	7
Figura 5: Transições eletrônicas originando processos de fotoluminescência. 13	
Figura 6: Funcionamento geral de um sistema de Electrospinning. ⁴⁴	15
Figura 7: Sistema de electrospinning completo (A), bomba infusora usada para controlar o fluxo de vazão da solução (B) e fonte de alta tensão (C).	21
Figura 8: Imagens do fotorreator onde se vê a) a montagem geral, b) reator para lâmpada de 400 W de uso externo (para postes de iluminação pública) e c) a lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W usada em iluminação pública na qual o bulbo contendo o filtro de radiação UV foi retirado.....	25
Figura 9: Estrutura do verde malaquita.	26
Figura 10: Espectro de absorção do verde malaquita com comprimento máximo de absorção em 615 nm.....	26

Figura 11: Imagens de MEV mostrando a morfologia das fibras produzidas pelo método de ES em diferentes magnificações. Em A, as fibras são observadas em um aumento de 250 vezes. Em B o aumento é de 4000 vezes. Em C e D o aumento é de 10000 vezes.	28
Figura 12: Distribuição de diâmetro das fibras	29
Figura 13: Imagens de MET das fibras de titânia pura, em A e C, e dopadas com 1% de Eu ³⁺ em B e D, mostrando o tamanho dos cristalitos e as distâncias interplanares.....	30
Figura 14: Isoterma de adsorção/dessorção das fibras.....	31
Figura 15: Espectro de EDS das fibras dopadas com 1% de cério.....	32
Figura 16: Gráficos das análises de termogravimetria (TGA) e sua derivada (DrTGA) e das análises térmicas diferenciais (DTA) de fibras dopadas, em A, e não dopadas, em B.	33
Figura 17: Difratogramas das fibras de titânia calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.....	34
Figura 18: Difratogramas das fibras de titânia dopadas com Eu calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.	35
Figura 19: Difratogramas das fibras de titânia dopadas com Ce calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.....	35
Figura 20: Difratogramas das fibras de titânia dopadas com Eu e Ce calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.....	36
Figura 21: Espectros na região do infravermelho das fibras não calcinadas (A), calcinadas a 500 °C (B) e calcinadas a 700 °C (C).....	39
Figura 22: Espectro ultravioleta visível das fibras não dopadas de TiO ₂	40
Figura 23: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 1%....	42

Figura 24: Degradação do VM quando exposto a luz UV sem o uso de catalisador, catalisada por fibras de titânia não dopadas calcinadas a 500°C e catalisada por fibras de titânia não dopadas calcinadas a 700°C	43
Figura 25: Espectro de EDS das fibras dopadas com 3% de cério.....	55
Figura 26: Espectro de EDS das fibras dopadas com 5% de cério.....	55
Figura 27: Espectro de EDS das fibras dopadas com 1% de európio.....	55
Figura 28: Espectro de EDS das fibras dopadas com 3% de európio.....	56
Figura 29: Espectro de EDS das fibras dopadas com 5% de európio.....	56
Figura 30: Espectro de EDS das fibras dopadas com 1% de európio e 1% de cério.	57
Figura 31: Espectro de EDS das fibras dopadas com 3% de európio e 1% de cério.	57
Figura 32: Espectro de EDS das fibras dopadas com 5% de európio e 1% de cério.	58
Figura 33: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu calcinadas a 500°C	58
Figura 34: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu calcinadas a 700°C	59
Figura 35: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Ce calcinadas a 500°C	59
Figura 36: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Ce calcinadas a 700°C	60
Figura 37: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu e Ce calcinadas a 500°C.....	60

Figura 38: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu e Ce calcinadas a 700°C.....	61
Figura 39: Espectro ultravioleta visível das fibras de TiO ₂ dopadas com Eu..	61
Figura 40: Espectro ultravioleta visível das fibras de TiO ₂ dopadas com Ce..	62
Figura 41: Espectro ultravioleta visível das fibras de TiO ₂ dopadas com Ce..	62
Figura 42: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 1%....	63
Figura 43: e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 3%.	63
Figura 44: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 5%....	64
Figura 45: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 1% e Ce 1%.....	64
Figura 46: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 3% e Ce 1%.....	65
Figura 47: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 5% e Ce 1%.....	65
Figura 48: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu em diferentes proporções calcinadas a 500°C.	66
Figura 49: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu em diferentes proporções calcinadas a 700°C	66
Figura 50: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Ce em diferentes proporções calcinadas a 500°C.	67

Figura 51: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Ce em diferentes proporções calcinadas a 700°C.	67
Figura 52: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu e Ce em diferentes proporções calcinadas a 500°C.	68
Figura 53: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu e Ce em diferentes proporções calcinadas a 700°C.	68

Lista de siglas e abreviaturas

POA – Processos oxidativos avançados

FH – Fotocatálise heterogênea

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

BP – Banda proibida

HOMO - Mais alto orbital molecular ocupado

LUMO – Mais baixo orbital molecular ocupado

$\text{OH}\cdot$ – Radical hidroxila

O_2^- - íon superóxido

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

OMS – Óxidos metálicos semicondutores

TiO_2 – Dióxido de titânio

E_{BP} – Energia da banda proibida

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

WO_3 – Trióxido de tungstênio

CeO_2 – Óxido de cério (IV)

ZnO – Óxido de zinco

Nb_2O_5 – Pentóxido de Nióbio

S_0 – Estado singleto fundamental

S_1 – Estado singleto excitado

TR – Terras raras

T_1 – Estado tripleto excitado

Ln^{3+} - Íon de terra rara

ES – Electrospinning

PVP – Polivinilpirrolidona

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

BET – Método de Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda

DRX – Difração de raios-X

TGA – Termogravimetria

DTA – Análise térmica diferencial

IV – Espectroscopia vibracional no infravermelho

ATR – Refletância total atenuada

UV/Vis – Espectroscopia no ultravioleta visível

VM – Verde Malaquita

CO – Carbono orgânico

CI – Carbono inorgânico

DrTGA – Derivada da curva de termogravimetria.

Eu_2O_3 – Óxido de európio (III)

Ce_2O_3 – Óxido de Cério (III)

1. INTRODUÇÃO

Processos oxidativos avançados e fotocatalise heterogênea

A contaminação da água é dos desafios a serem enfrentados pela humanidade nas próximas décadas, tendo em vista a grande importância desse recurso, indispensável para a manutenção da vida no planeta e para a realização das mais diversas atividades humanas, e sua baixa disponibilidade, já que, dos 1,41 bilhões de Km³ desse recurso presentes no planeta, somente 2.000 Km³ estão facilmente acessíveis na forma de rios, lagos e lençóis freáticos superficiais.^{1,2}

Dentre os diversos métodos de descontaminação da água, os mais utilizados são a adsorção, onde o contaminante é adsorvido em um material de alta porosidade, a extração por arraste de ar e a degradação biológica, sendo que as duas primeiras não degradam o contaminante, o que pode levar a contaminação de outros ambientes, e o segundo é extremamente sensível a variações no ambiente químico.^{3,4} Os processos oxidativos avançados (POA) surgem como uma alternativa viável para a descontaminação de efluentes, já que são capazes de mineralizar ou degradar os poluentes orgânicos.³

Os POA são um grupo de processos oxidativos que utilizam temperatura e pressão ambientes e que apresentam alto poder de degradação de compostos orgânicos e de micróbios.^{5,6} Esses processos utilizam radical hidroxila (OH[•]), que

são altamente reativos, para oxidar as moléculas. ⁷ Entre esses processos, a fotocatalise heterogênea (FH) se destaca dos demais POA por não utilizar oxidantes agressivos como peróxidos e ozônio.

O processo de FH foi descoberto em 1972 por Fujishima e Honda, que observaram a clivagem fotoinduzida da água em uma célula foto-eletróquímica possuindo um ânodo de TiO_2 .⁸ Entretanto, somente com os trabalhos de Pruden e Ollis, em 1983, esse processo passou a ser aplicado na degradação de contaminantes orgânicos.^{9,10}

Segundo a teoria de bandas, um semicondutor é um material caracterizado pela presença de uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC) separadas entre si. Essas bandas são formadas quando os átomos que compõe o material interagem e os orbitais atômicos se tornam orbitais moleculares. Em uma molécula, a quantidade de átomos interagindo é bastante pequena e, por isso, os orbitais moleculares são bem isolados, mas, nos sólidos, a quantidade de átomos interagindo é extremamente grande, o que faz com que os orbitais moleculares formados pela interação entre os átomos componentes do material sejam mais abundantes e a energia que os separa seja mínima, favorecendo a formação de bandas. ¹¹

Em um condutor, a BV e a BC estão muito próximas, o que faz com que os elétrons possam circular livremente entre as bandas. Nos semicondutores a diferença energética entre as bandas é notável, mas ainda baixa quando comparada a dos materiais isolantes. O espaço que separa a BV da BC é chamado de banda proibida (BP) e, diferentemente das outras duas bandas, não é formada por orbitais. A Figura 1 diferencia os materiais condutores, isolantes e semicondutores com base na energia das bandas proibidas.

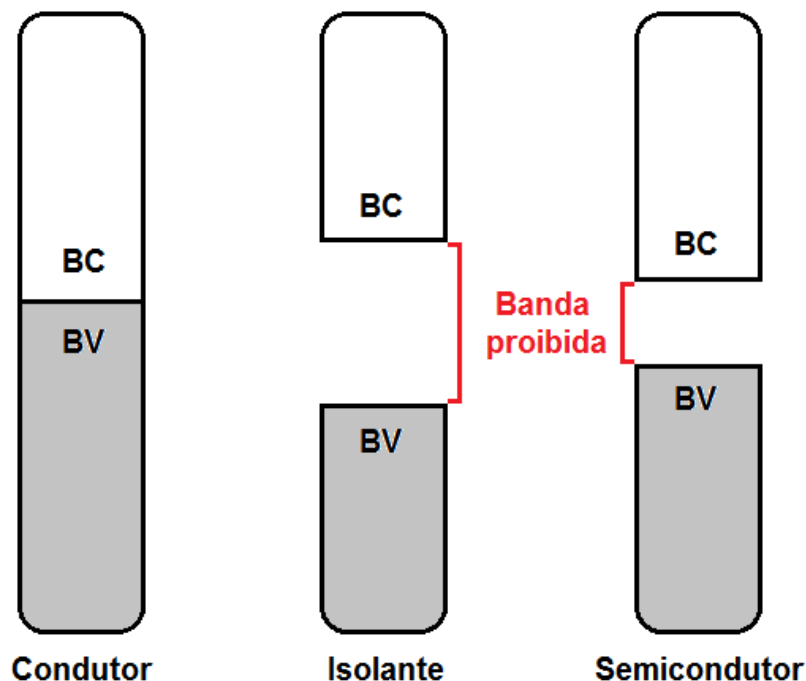


Figura 1. Esquema demonstrativo dos tipos de materiais em condutores, sendo um semicondutor caracterizado pela ausência de uma BP, um isolante caracterizado pela presença de uma BP de mais de 3 eV e um semicondutor caracterizado pela presença de uma BP de até 3 eV

A ativação do semicondutor no processo de FH ocorre quando um fóton com energia superior à da BP atinge o semicondutor, o que faz com que um elétron (e^-) da BV se excite e alcance a BC. No espaço onde antes havia um elétron, na BV, ficará uma lacuna (h^+). No entanto, também é possível que o contaminante interaja com o fóton, promovendo um elétron do mais alto orbital molecular ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) para o mais baixo orbital molecular desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO) que, em seguida será transferido para a BC do semicondutor.¹² No primeiro caso, a energia do fóton é mais alta do que no segundo, que se encontra na região do visível.

O processo de FH é um processo e de superfície onde diversas reações podem ocorrer, como mostra a Figura 2. De forma geral, a degradação direta do contaminante, que ocorre quando o mesmo reage diretamente com a superfície do semiconductor, já que esse processo acaba levando a formação de subprodutos com toxicidades superiores a do reagente de partida.¹³ Espera-se que, no processo de FH, haja a formação de radicais que levarão a mineralização do contaminante, onde mineralização pode ser entendido como um processo em que ocorrerá a oxidação total do contaminante, resultando como produtos somente CO₂ e H₂O.

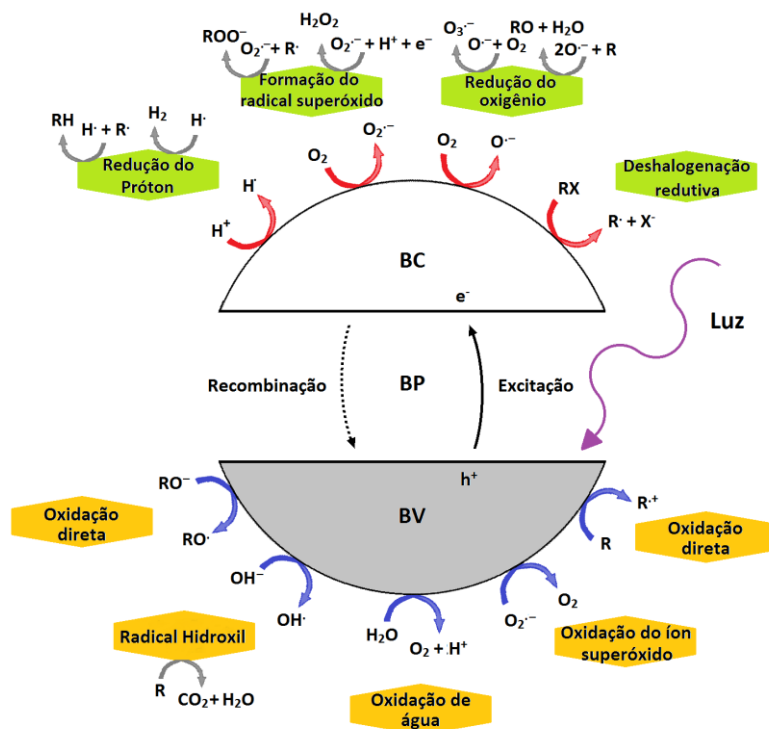


Figura 2. Diversos processos envolvidos no processo de fotocatalise.¹³

Os radicais hidroxilas (OH•) e os íons superóxidos (O₂^{•-}) originados respectivamente pela oxidação dos íons hidroxilas (OH⁻) e pela redução do

oxigênio molecular, O_2 , são as principais espécies ativas geradas.¹³ Vale salientar que os dois processos são de extrema importância para determinar se a degradação da molécula será direta ou indireta. O primeiro é a recombinação do radical hidroxila levando a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o que diminui a quantidade de radicais $OH\cdot$ atuando na degradação. O segundo processo é a quantidade de moléculas do contaminante aderidas na superfície do semicondutor, o que facilita a ação dos radicais e diminui suas possíveis recombinações. Dessa forma, é importante realizar a pré-concentração do contaminante na superfície do catalisador.¹⁴ Um último ponto a ser abordado aqui é a questão da superfície de contato do material, pois, sendo um processo de superfície, quanto maior a área superficial do material, maior será a quantidade de radicais sendo formados e, conseqüentemente, a eficiência do catalisador.

A recombinação elétron/lacuna, onde o elétron excitado retorna a seu estado fundamental, é um dos maiores limitantes da atividade do catalisador, pelo fato de o mesmo competir com os processos de formação dos radicais, tanto na degradação direta quanto na indireta.¹⁵⁻¹⁸ E, por fim, considerando que esse é um processo de superfície, deve-se ressaltar que a velocidade de formação dos radicais é dependente diretamente da área superficial do catalisador.

Vários óxidos metálicos semicondutores (OMS) podem ser utilizados como fotocatalisadores por possuírem uma BP com energia adequada, alta capacidade de reutilização sem perda considerável na atividade catalítica, baixo custo, bom aproveitamento do espectro solar e serem inócuos.^{19,20}

Óxidos metálicos semicondutores

O dióxido de titânio (TiO_2), ou titânia, é o semicondutor mais utilizado nessa área de aplicação tecnológica, mesmo não possuindo todas as características citadas anteriormente.^{3,21} O TiO_2 é um pó branco existente nas formas cristalográficas anatase, rutilo e brookita, Figura 3, sendo que a fase rutilo é considerada por muitos autores como inativa para FH, mas trabalhos recentes mostram que, dependendo do método e das condições de preparo,^{22,23} e a fase brookita é pouquíssimo comum, o que faz com que a forma anatase seja a mais utilizada para este propósito.¹⁶

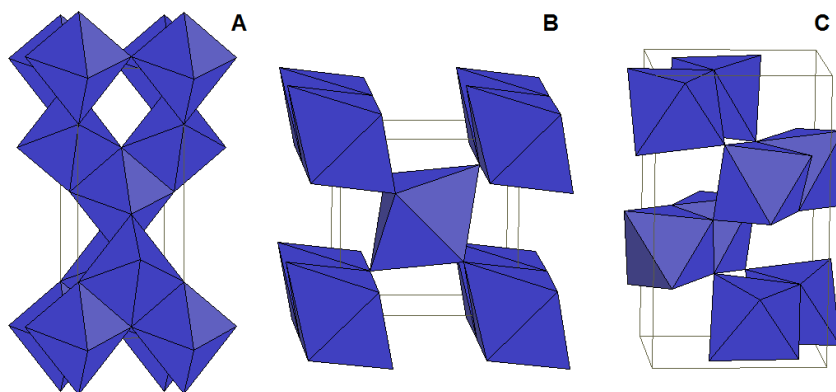


Figura 3. Formas cristalográficas do TiO_2 , onde (A) anatase, (B) rutilo e (C) brookita.²⁴

Existem diferenças na estrutura dos retículos cristalinos que fazem com que as fases anatase e rutilo tenham diferentes densidades e diferenças nas bandas. A célula unitária da fase anatase possui um octaedro extremamente distorcido com o Ti^{4+} como átomo central realizando seis ligações com átomos de oxigênio. Já na fase rutilo, o octaedro de Ti^{4+} também é formado, mas com

uma distorção ortorrômbica, o que faz com que essa fase possua uma maior simetria em relação à fase anatase.²⁵ A Figura 4 mostra os retículos cristalinos das fases rutilo e anatase. Na fase anatase, a distância entre os átomos de titânio é maior e o tamanho da ligação Ti-O é menor quando comparados à fase rutilo.²⁵ Com isso em mente, é possível afirmar que a densidade da fase anatase é menor que a da fase rutilo e que a energia da banda proibida (E_{BP}) (3,0 - 3,1 eV) da fase rutilo é menor do que a da fase anatase (3,2 - 3,3 eV).²⁵ A transição da fase anatase para a fase rutilo se dá na faixa de 700 a 900 °C.²⁵

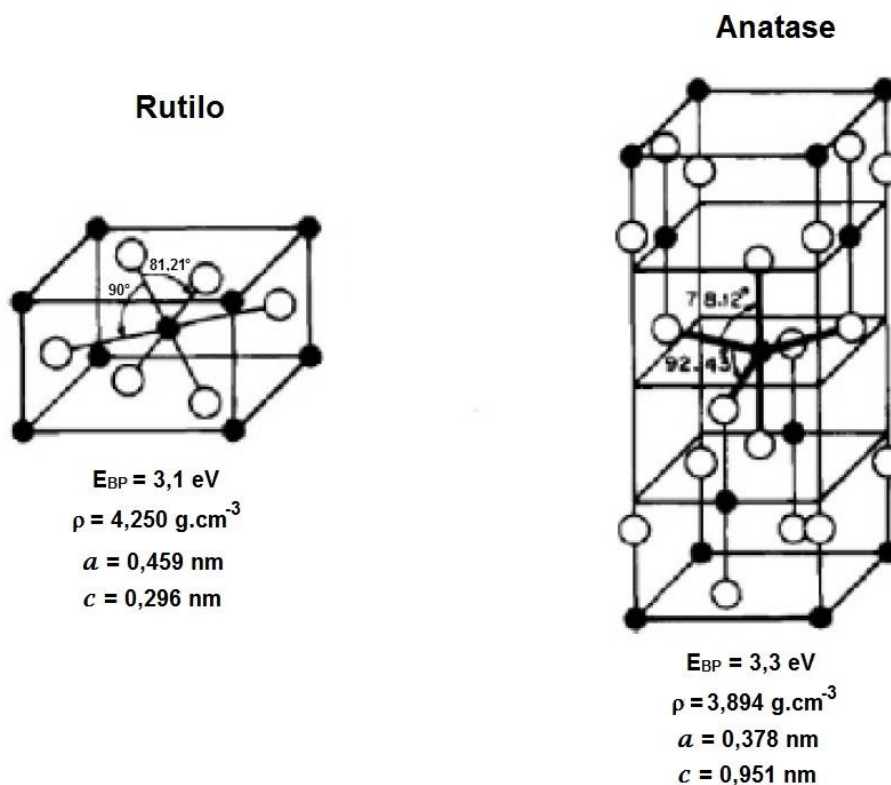


Figura 4: Célula unitária de TiO_2 nas fases Rutilo e anatase e suas densidade, E_{BP} , parâmetros de retículo.²⁶

Entre as vantagens de uso desse material como sensibilizador no processo de oxidação/redução mediado pela luz estão o baixo custo, a não

toxicidade e a BP para a fase anatase, ideal para essa aplicação. Por outro lado, existem alguns problemas que impedem o uso direto desse material na recuperação de efluentes.^{19,27}

Em contato com a água, esse material forma um hidrócoloide extremamente estável, o que dificulta a sua aplicação sem um tratamento prévio.²⁰ Nesse aspecto, podem ser criadas nanoestruturas que facilitam a remoção do material ou a imobilização do material em superfícies de forma que não seja necessário realizar a filtração e a reutilização do material seja propícia.

O grande problema desse material, no entanto, reside no fato de que, embora sua BP tenha a energia ideal para promover a formação dos radicais hidroxila e oxigênio extremamente reativos, os fótons com energia necessária para excitar elétrons da BV para a BC possuem comprimentos de onda característico da região do ultravioleta, que corresponde a menos de 3% do espectro solar. Em virtude disso, pode-se observar um encarecimento na aplicação dessa tecnologia por causa da necessidade de utilização de lâmpadas especiais e da utilização de quartzo, já que este material não gera interferências ou diminui a intensidade da luz ultravioleta (UV).

Em virtude dos problemas apresentados para esta aplicação tecnológica da titânia, diversos estudos com outros materiais foram iniciados. O trióxido de tungstênio (WO_3) é um pó amarelo que vem chamando bastante atenção nos últimos tempos devido a sua fácil aplicação, estabilidade e forte absorção de luz na região do UV próximo e visível (Vis), isso devido a sua E_{BP} de 2,6 eV.^{28,29} Este material, no entanto, pode causar irritação nos olhos, pele, no trato respiratório ou no trato digestório, o que torna sua utilização menos prática quando comparada ao TiO_2 .³⁰

O óxido de cério (IV) (CeO_2) é mais um OMS que pode ser utilizado para substituir o TiO_2 na FH. Este material apresenta uma BP de 2,94 eV, dando-lhe a capacidade de absorver luz em comprimentos de onda na região do visível.³¹ Outra vantagem desse material é que, pelo fato de pertencer ao grupo dos lantanídeos, ele possui o orbital f disponível, o que faz com que a sua capacidade de interagir com moléculas orgânicas seja superior a do TiO_2 , aumentando a atividade fotocatalítica.³¹⁻³³ Para a aplicação em FH, esse material geralmente sofre modelagens para que sejam formadas nanoestruturas, que, assim como na titânia, servirão para facilitar a separação e a reutilização.

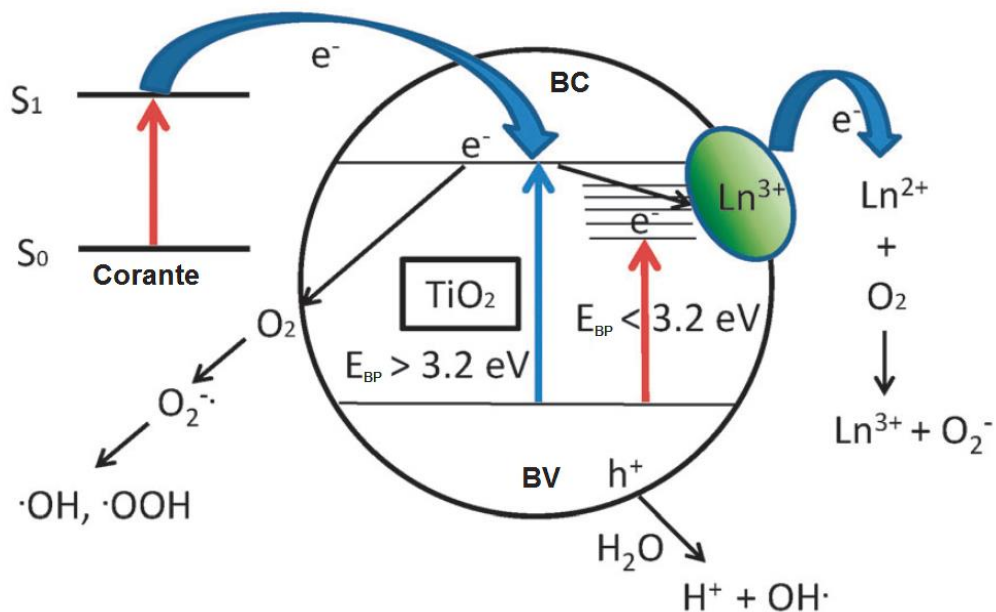
O óxido de zinco (ZnO) é outro material que apresenta grandes vantagens na FH. Ele também apresenta baixo custo, energia da BP é semelhante a do TiO_2 , 3,2 eV, e ainda apresenta aproveitamento um pouco maior do espectro solar.³⁴ Além disso, esse material é mais barato do que o TiO_2 . O ZnO é visto por alguns autores como um possível substituinte para o uso do TiO_2 pois, por possui um mecanismo de ação semelhante aos do TiO_2 e mostrou desempenho superior em algumas aplicações.^{34,35} O óxido de zinco, apesar de ser insolúvel, também forma um hidróxido estável, assim como a titânia, o que também dificulta reutilização.¹⁹

Outro OMS que pode ser utilizado na FH é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), um pó, também branco, insolúvel em água que, ao contrário do ZnO e do TiO_2 , não forma dispersão coloidal em água. Esse material possui uma BP maior do que o óxido de zinco e que o TiO_2 , fazendo com que a ativação desse material tenha de ser realizada com luz com comprimento de onda menor que para o TiO_2 .¹⁹

Como desvantagem desses substitutos em relação à titânia pode-se apresentar o preço desses materiais, que podem chegar a custar vinte vezes mais, e a toxicidade, pois muitos desses óxidos podem causar irritações ou são suspeitos de serem carcinogênicos.

Os problemas da aplicação da titânia no processo de FH podem ser resolvidos por diversos métodos, proporcionando a esse material o uso ainda extremamente vantajoso em relação aos outros OMS apresentados.

Entre os métodos usados para que haja um melhor aproveitamento da luz solar pelos materiais de TiO_2 estão a modificação da superfície da titânia com corantes e a dopagem. O primeiro método usa os corantes ancorados na superfície do semicondutor para absorver os fótons mais facilmente, sendo que esses fazem com que o elétron saia de um estado singleto fundamental S_0 para um estado singleto excitado S_1 quando o fóton for absorvido. O elétron é então transferido diretamente para a BC do semicondutor, onde os radicais serão gerados, como pode ser observado no Esquema 1.¹² Esse método tem como desvantagem o fato de que o corante ancorado na superfície do semicondutor também poder ser atacado pelos radicais, o que pode diminuir a atividade catalítica durante o processo.



Esquema 1. Geração de radicais pelos íons de Ln³⁺ após a transferência de carga do TiO₂.¹²

Já no segundo método são adicionados outros materiais, que possuam menor E_{BP} , juntamente com a titânia durante o processo de síntese. Por possuir menor E_{BP} , o dopante absorve energia mais facilmente, como ilustrado no Esquema 1.¹² A dopagem do TiO₂ pode ser feita com óxidos de elementos de transição externa ou interna e tem como principais vantagens o aumento na atividade fotocatalítica e o controle na transição anatase-rutilo durante a calcinação.³²

Terras raras

As terras raras (TR) são um grupo de elementos relativamente abundantes na superfície do planeta e que englobam os lantanídeos, o escândio e o ítrio. Esses elementos se complexam facilmente com bases de Lewis através da interação destas com os orbitais d, no caso do escândio e do ítrio, e f, no caso

dos lantanídeos, como já foi mostrado antes. Além disso, quelatos desses elementos possuem propriedades de luminescência singulares, por apresentarem bandas de emissão estreitas, monocromáticas e facilmente reconhecíveis.^{36,37}

Essas propriedades fazem com que as terras raras sejam ótimos dopantes no TiO₂ para a aplicação em FH, devido ao fato de esses materiais ajudarem na capacidade de adsorção dos poluentes na superfície do semicondutor e levarem o material a um desvio para o vermelho no espectro de absorção, resultado da diminuição da E_{BP} , o que aumenta a atividade fotocatalítica no espectro visível.^{14,32,33} Em adição, a dopagem da matriz de titânia com esses íons pode diminuir a taxa de recombinação elétron/lacuna, diminuindo a concorrência com a formação de radicais.

Uma das propriedades mais importantes das terras raras é a fotoluminescência. Esse processo é um reflexo das transições eletrônicas geradas após a interação da luz com a matéria. O que ocorre é que, após o processo de absorção, o elétron sai do estado singleto fundamental (S_0) para um estado singleto excitado (S_1). Aqui podem ocorrer decaimentos não radiativos, perda de energia através da liberação de calor, fazendo com que diferentes níveis fiquem povoados. Nesse ponto, duas coisas podem ocorrer: 1) pode ocorrer um decaimento do estado S_1 para o estado S_0 com a emissão de luz em um processo extremamente rápido chamado de fluorescência, ou 2) pode ocorrer o chamado cruzamento intersistema, no qual o elétron passa do estado S_1 para o estado tripleto excitado (T_1), sendo que, para que isso ocorra, o elétron deve passar por uma inversão no spin, o que é caracterizado como uma transição proibida, mas que acabam ocorrendo devido a efeitos quânticos.

Com a inversão do spin, o processo de decaimento de volta para o estado singleto fundamental se torna lento, podendo perdurar por horas, ou mesmo dias. Esse processo é chamado de fosforescência.³⁸ A Figura 5 esquematiza a ocorrência desse processo.

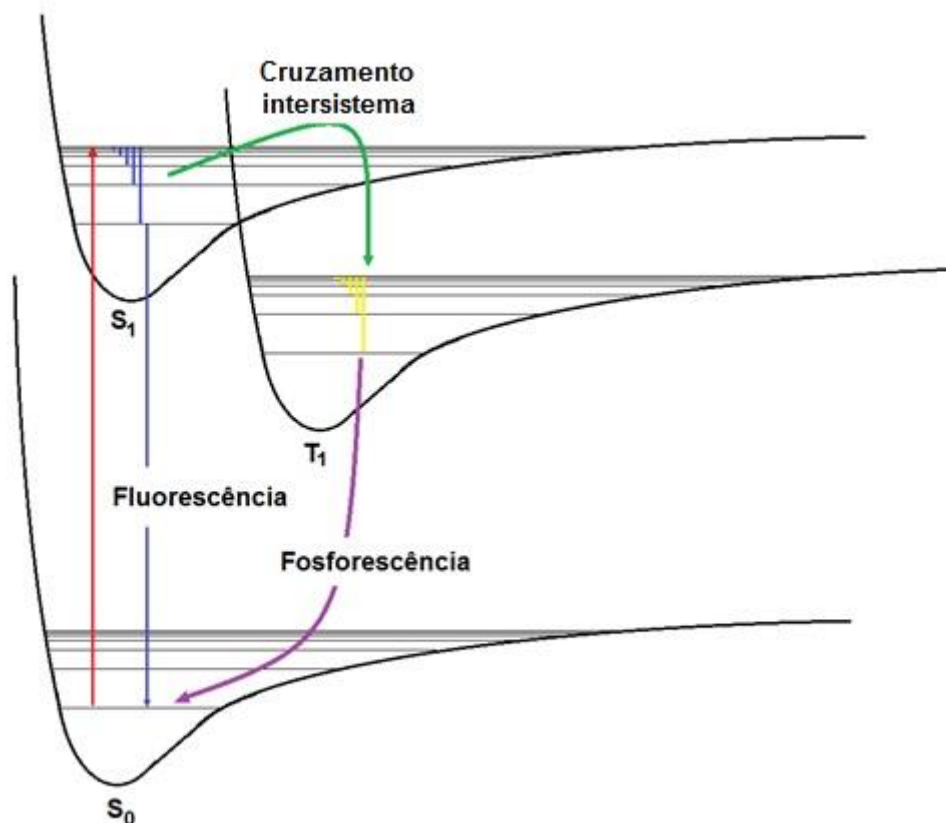


Figura 5: Transições eletrônicas originando processos de fotoluminescência.

A excitação direta dos íons de TR não produz fotoluminescência pronunciada devido ao fato de as transições $f - f$ serem proibidas. Em alguns casos a fotoluminescência pode ser intensificada através do efeito antena, onde uma matriz absorve luz, levando elétrons para o estado excitado, depois os relaxa para os estados superficiais e, por último, transfere a energia para o campo cristalino dos íons de TR presentes nos cristalitos de titânia.³⁹

Outra vantagem da dopagem de semicondutores com terras raras para a utilização em FH é a maior eficiência na separação de cargas, minimizando o processo de recombinação elétron/lacuna. Essa maior separação se dá pela transferência do elétron da BC do TiO₂ para a BC do íons de terras raras (Ln³⁺), que irá levar a formação dos radicais, como também pode ser observado no Esquema 1.¹²

Entre as diferentes formas de se produzir materiais de TiO₂ dopados com TR, o electrospinning se destaca por ser capaz de gerar materiais com uma excelente distribuição de dopante na estrutura e por modelar a estrutura de TiO₂ de forma a se evitar a formação de hidrocoloide, o que facilita a remoção do fotocatalisador após a reação.³⁹

Electrospinning ou eletrofiação

O processo de electrospinning (ES) surgiu no começo do século XX, mas somente começou a chamar atenção dos pesquisadores recentemente.⁴⁰ Esse processo foi desenvolvido com o auxílio de estudos sobre o comportamento de fluidos quando submetidos a campos elétricos, iniciados no século XVIII. Diversas patentes foram registradas com o intuito de se desenvolver diferentes esquemas de montagem de sistemas.⁴⁰

Esse processo pode ser extremamente desvantajoso quando se considera que os processos de fiação convencionais são muito mais produtivos (200 – 1500 m.min⁻¹) em relação ao ES (30 m.min⁻¹).⁴⁰ No entanto, deve-se ser considerado que, diferente dos métodos convencionais, o ES tem grande

facilidade na geração de fibras submicrométricas.⁴⁰ Outra vantagem desse método é a possibilidade de formação de fibras de camada dupla e fibras porosas.⁴⁰⁻⁴²

O ES é um processo simples que utiliza alta tensão e baixa corrente para produzir fibras de uma série de materiais, como polímeros, compósitos, semicondutores e cerâmicas.⁴⁰ No processo, uma fonte de alta tensão é conectada a ponta de uma agulha metálica acoplada a uma seringa contendo uma solução polimérica com viscosidade adequada. Quando alta tensão é aplicada a solução fica carregada e sofre uma forte atração pela placa coletora, que também se encontra conectada a fonte de alta tensão. A solução polimérica carregada é acelerada e se estica, fazendo com que a gotícula que permanece na ponta da agulha assume um formato cônico, conhecido como cone de Taylor.⁴³ A solução ejetada da ponta da agulha é projetada em direção à placa coletora e, nesse trajeto, o solvente se evapora e o polímero retorna ao estado sólido. A Figura 6 mostra o funcionamento geral do ES.

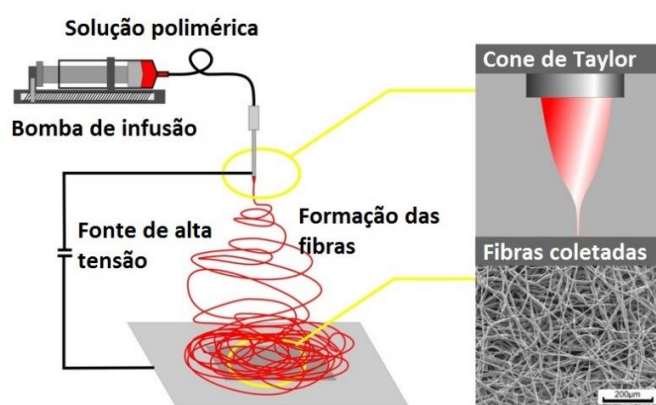


Figura 6: Funcionamento geral de um sistema de Electrospinning. ⁴⁴

Vários fatores podem atuar sobre o método de produção das fibras alterando seu comprimento, espessura, porosidade e outras características morfológicas das fibras. Entre os fatores mais importantes estão a distância entre o coletor e a ponta da agulha, a tensão aplicada e a viscosidade da solução.^{40,41,45,46} A distância do coletor à ponta da agulha determina a quantidade de fibras que será coletada e está diretamente associada à tensão que deve ser aplicada. Esta tensão determina a velocidade com que a solução será projetada para fora da seringa e qual será a espessura da fibra. Já em relação à viscosidade da solução é importante notar que, dependendo da viscosidade, a solução formará um spray, ao invés de fibras, ou a solução não será ejetada e uma gotícula da mesma se solidificará na ponta da agulha.⁴⁷ O solvente utilizado deve sempre ter baixa viscosidade, sendo que a utilização de um co-solvente de menor volatilidade pode levar a formação de fibras com maior porosidade ou mesmo de nanotubos.⁴²

O ES pode ser usado como um método de modelagem para a aquisição de nanofibras de titânia e de titânia/TR. Em geral, para a realização desse processo utiliza-se uma solução alcoólica de polivinilpirolidona (PVP) misturada com um percussor organometálico de titânio, ácido acético e um sal de TR. Nesse caso se faz necessário calcinar o material após o preparo das fibras para que todo o material orgânico seja decomposto e somente reste a estrutura de titânia.⁴⁶ Outra vantagem de se utilizar esse método é que, para realizar a dopagem, só é necessário adicionar um sal de TR solúvel na solução preparada.

No processo de calcinação, onde as fases da titânia são formadas, é necessário controlar a temperatura, tendo em vista que, caso o processo seja conduzido em altas temperaturas, pode ocorrer à formação de fibras com altas

quantidades da fase rutilo.^{25,26} Levando isso em consideração, pode-se ressaltar a outra vantagem da dopagem, pois a presença de íons de terra rara na estrutura faz com que uma quantidade maior de defeitos sejam formados e esses defeitos tendem a fazer com que uma menor quantidade da fase rutilo seja formada, o que faz com que as fibras possuam uma atividade fotocatalítica superior.

A produção de materiais submicrométricos e nanométricos tem diversas vantagens, como uma maior facilidade na remoção do catalisador após a reação, maior facilidade no processo de dopagem, incremento na capacidade adsortiva, entre outros. No entanto, ao se produzir materiais com tamanhos diminutos, efeitos de confinamento quântico podem ser observados, o que faz com que a energia da BP aumente. O confinamento quântico é um processo se dá pelo processo de “desconstrução” das bandas, pois, ao se reduzir o tamanho do material, reduz-se a quantidade de átomos interagindo para a formação da banda.²⁵ O aumento na energia da BP pode ser extremamente prejudicial para atividade fotocatalítica, mas pode ser contornada usando-se materiais dopados.²⁵

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação de fibras submicrométricas de titânia e de titânia dopada com Eu e Ce para aplicação em FH e com propriedades luminescentes.

Além disso, o trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

1. Estudar a viabilidade do método de ES para a formação de fibras submicrométricas e/ou nanométricas.
2. Avaliar a influência da dopagem na formação de diferentes fases cristalográficas da titânia quando submetidos a diferentes temperaturas.
3. Avaliar a atividade luminescente das fibras titânia dopadas com Eu e Eu/Ce em diferentes proporções e avaliar a existência do efeito antena para essa matriz.
4. Realizar o estudo da atividade fotocatalítica das fibras de titânia dopadas na degradação/mineralização do corante verde malaquita (VM).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Reagentes

Os reagentes álcool etílico absoluto P.A. (Dinâmica Química Contemporânea LTDA.), verde malaquita P.A. (Vetec), isopropóxido de titânio 97,0% (Aldrich), ácido acético glacial P.A. (Vetec), nitrato de cério 99,0% (BDH), cloreto de európio 99,0% (Aldrich) e PVP (Aldrich) foram usados sem tratamento prévio.

Preparação das fibras

Em um balão de reação de 50 mL foram adicionados 2 mL de ácido acético, 2 mL de isopropóxido de titânio, 5 mL de etanol e 1,5 g de polivinilpirrolidona (PVP). O balão foi colocado sobre uma chapa de agitação com o intuito de se obter uma solução homogênea após a solubilização do polímero.

Foram preparadas outras soluções, usando o mesmo método de preparo da solução anterior, mas adicionando-se os dopantes na forma de sais solúveis, no caso foram usados $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e EuCl_3 , sendo que as massas do adicionada de cada um deles foi colocada na Tabela 1. O intuito foi de se adicionar diferentes massas para que, ao final, fossem obtidas fibras contendo 1, 3 e 5% de Ce (mol/mol), 1, 3 e 5% de Eu (mol/mol) e fibras contendo uma misturas de 1% de Ce com 1, 3 e 5% de Eu.

Tabela 1: Massas dos sais usados para a produção das fibras dopadas.

Porcentagem do dopante	Massa (g)	Porcentagem do dopante	Massa (g)
Eu 1%	0,0223	Ce 5%	0,1423
Eu 3%	0,6660	Eu 1% e Ce 1%	0,0219 e 0,0282
Eu 5%	0,1104	Eu 3% e Ce 1%	0,0663 e 0,0285
Ce 1%	0,0284	Eu 5% e Ce 1%	0,1102 e 0,0281
Ce 3%	0,0856	—	—

As soluções preparadas foram colocadas em seringa, com uma agulha de 0,80 x 30 mm acoplada à ponta. A seringa contendo a solução foi conectada a uma fonte a alta tensão onde, no polo negativo, estava conectada uma placa de alumínio na qual a fibras seriam coletadas. A distância entre a placa e a ponta da agulha era de aproximadamente 5 cm e a tensão aplicada foi de 10 kV. O fluxo de vazão foi controlado por uma bomba de infusão modelo NE-1000 da New Era Pump Systems Inc. e o fluxo foi mantido a 3,5 mL h⁻¹. O sistema de ES é mostrado na Figura 7.



Figura 7: Sistema de electrospinning completo (A), bomba infusora usada para controlar o fluxo de vazão da solução (B) e fonte de alta tensão (C).

Após a fiação por ES, as fibras foram calcinadas a 500 e a 700 °C por 24 horas com o objetivo de eliminar toda a parte orgânica da estrutura da fibra e forçar a formação de óxidos, em especial do TiO₂.

Caracterização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microfibras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM – 6610 da Thermo Scientific. As amostras foram depositadas em fitas de carbono e fixadas nos porta-amostras. Em seguida as amostras

foram submetidas à metalização com ouro em um sistema para deposição de filmes de ouro Denton Vacuum Desk V. O equipamento de MEV foi operado com um feixe de elétrons de 5 kV. Após as leituras, as imagens de MEV foram tratadas com o software ImageJ, versão 1.47t, com o objetivo de se verificar o diâmetro das fibras.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras foram sonicadas em água ultrapura e em seguida depositadas em grids de cobre (Cu) revestidos com carbono 400 Mesh da TEDPELLA-USA. Após a secagem, as amostras foram analisadas usando o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) com EDS acoplado, Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo Scientific operando com a tensão de 200kV. Após as leituras, as imagens de MET foram tratadas com o software ImageJ, versão 1.47t, com o objetivo de se verificar o diâmetro das fibras.

Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM – 6610 da Thermo Scientific sendo realizado o mesmo procedimento de preparo de amostra usado para as análises de MEV. As análises foram realizadas usando-se um feixe de elétrons de 15 kV.

Área Superficial Específica

A área superficial das fibras foi determinada através de isotermas de adsorção de nitrogênio usando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), para a medição de área superficial, e de Barret, Joyner e Halenda (BJH), para a determinação do volume de poro e raio de poro, em um analisador Quantachrome Nova 2200.

Análises térmicas

Foram realizadas análises de termogravimetria (TGA) e análises térmicas diferenciais (DTA) em um DTG-60 da Shimadzu, sendo realizadas leituras na faixa de 30 à 800 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Difração de raios-X (DRX)

Estas foram analisadas em um difratômetro D8 Focus da Bruker usando ângulo de difração 2θ no intervalo de 15 a 75° e com velocidade angular de 0,1° min⁻¹. Após as leituras, os difratogramas foram analisados no software Match!, versão 2.1.3 217, com o objetivo de se reduzir a linha de base e quantificar as fases rutilo e anatase.

Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FT/IR-4100 da Jasco usando suporte para análises via refletância total atenuada (ATR)

Espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis)

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro Cary 5000 da Varian com suporte para análise de refletância difusa, que permite a análise de sólidos.

Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrofluorímetro Lumina da Thermo Scientific.

Testes fotocatalíticos

Fotorreator

Os testes fotocatalíticos foram realizados em fotorreator artesanal constituído de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W, que emite fótons na região do ultravioleta e do visível, uma caixa de madeira, um reator de iluminação pública de 400 W e ventiladores de resfriamento, como mostrado na

Figura 8. Os testes consistiram em degradação fotoassistida do corante VM em solução aquosa.



Figura 8: *Imagens do fotorreator onde se vê a) a montagem geral, b) reator para lâmpada de 400 W de uso externo (para postes de iluminação pública) e c) a lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W usada em iluminação pública na qual o bulbo contendo o filtro de radiação UV foi retirado*

Contaminante orgânico

O verde malaquita (VM), Figura 9, é um corante orgânico bastante utilizado na indústria têxtil para o tingimento de seda, lã, juta, couro, algodão e papel; bem como na indústria alimentícia para colorir alimentos.^{48,49} Testes mostram que essa substância pode levar a formação de tumores. Além disso, essa substância é altamente tóxica para alguns peixes de água fresca.⁴⁹

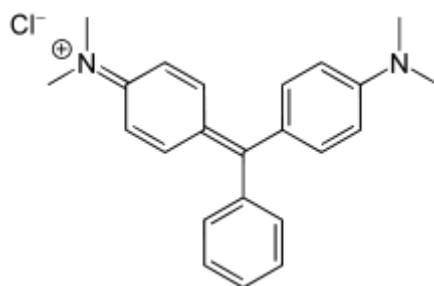


Figura 9: Estrutura do verde malaquita.

Esse corante pode facilmente ser escolhido como alvo de degradação para a avaliação da atividade dos fotocatalisadores, já que uma simples mudança de cor pode ser indicador dessa atividade. Além disso, os picos do espectro de absorção, Figura 10, desse contaminante ficam menores de acordo com a diminuição da concentração.

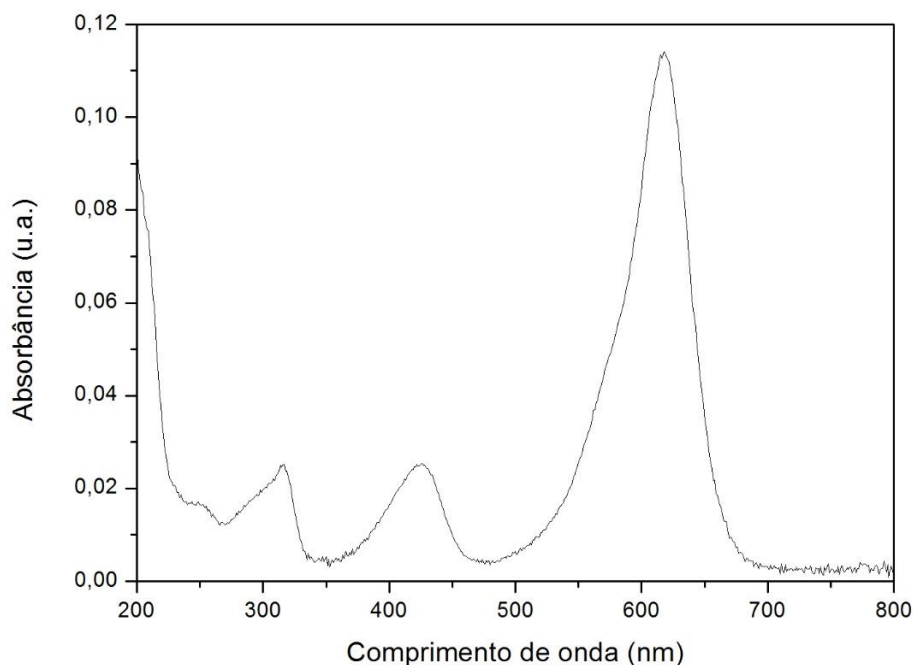


Figura 10: Espectro de absorção do verde malaquita com comprimento máximo de absorção em 615 nm.

Ensaio preliminares

A degradação de uma solução aquosa de VM a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando 1 g das fibras dopadas por litro de solução foi utilizada para o teste de degradação. Alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos, filtradas em papel filtro comum para a remoção do catalisador e analisadas por UV/Vis, em um espectrofotômetro Cary 50 Bio da Varian, pré-calibrado com uma curva de calibração variando de 1 a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, no comprimento de onda de 615 nm, previamente selecionado através do espectro de absorção do VM para acompanhar a degradação do corante.

Ao final da degradação a solução remanescente foi filtrada e foram realizadas determinações dos teores de carbono orgânico (CO) e de carbono inorgânico (CI), em um TOC-L da Shimadzu, com o objetivo de se determinar a capacidade de mineralização dos semicondutores.

Ensaio avançados

Após a realização dos testes preliminares, quatro amostras das mais promissoras foram selecionadas para a realização de estudos mais completos, onde foi realizada a degradação de soluções de VM a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ usando 1 g de catalisador para cada litro de solução. Para fins de comparação, também foi realizada a degradação usando as fibras de TiO_2 com melhor atividade fotocatalítica. Todas as degradações foram realizadas em triplicata e, ao final, as soluções foram filtradas e analisadas por espectroscopia UV/Vis e TOC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens obtidas por MEV mostram que as fibras foram sintetizadas com sucesso, como pode ser observado na Figura 11. Após a realização de medidas dos diâmetros das fibras, sendo realizadas 120 contagens de fibras dopadas e não dopadas, foi possível montar um gráfico de distribuição de diâmetro das fibras, Figura 12, e, a partir desses dados, foi possível verificar que as fibras possuem um diâmetro médio de 294 nm. Essa média é próxima à obtida por Hassan e colaboradores⁵⁰, de 250 nm, e por Kumar e colaboradores⁵¹, de 262 nm.

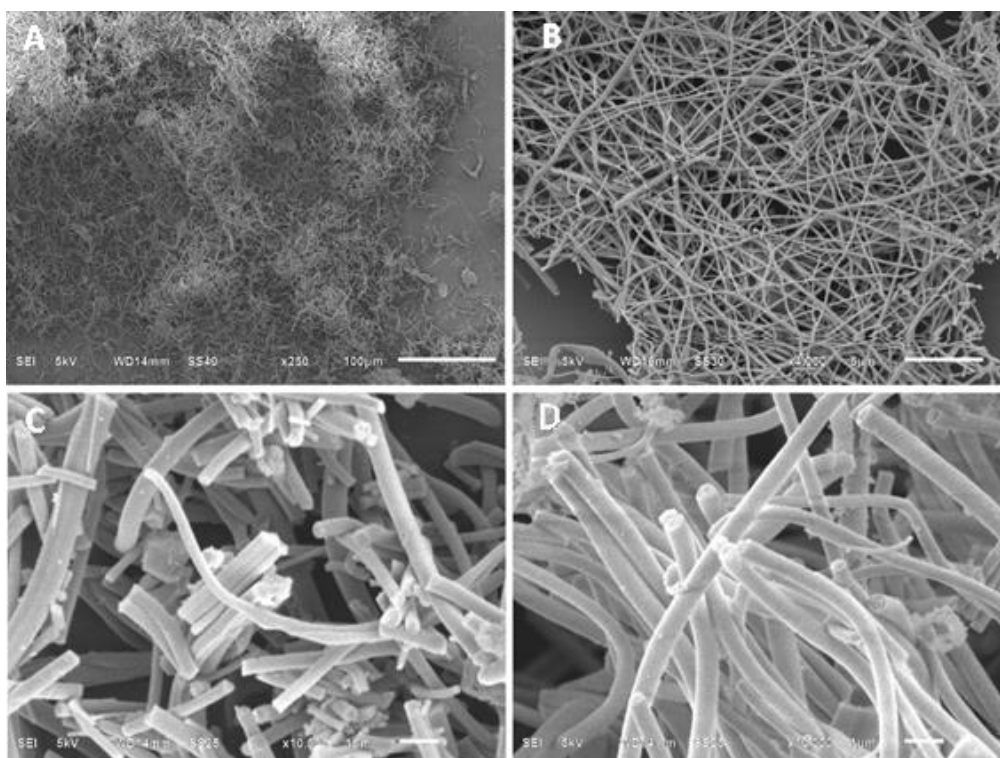


Figura 11: Imagens de MEV mostrando a morfologia das fibras produzidas pelo método de ES em diferentes magnificações. Em A, as fibras são observadas em um aumento de 250 vezes. Em B o aumento é de 4000 vezes. Em C e D o aumento é de 10000 vezes.

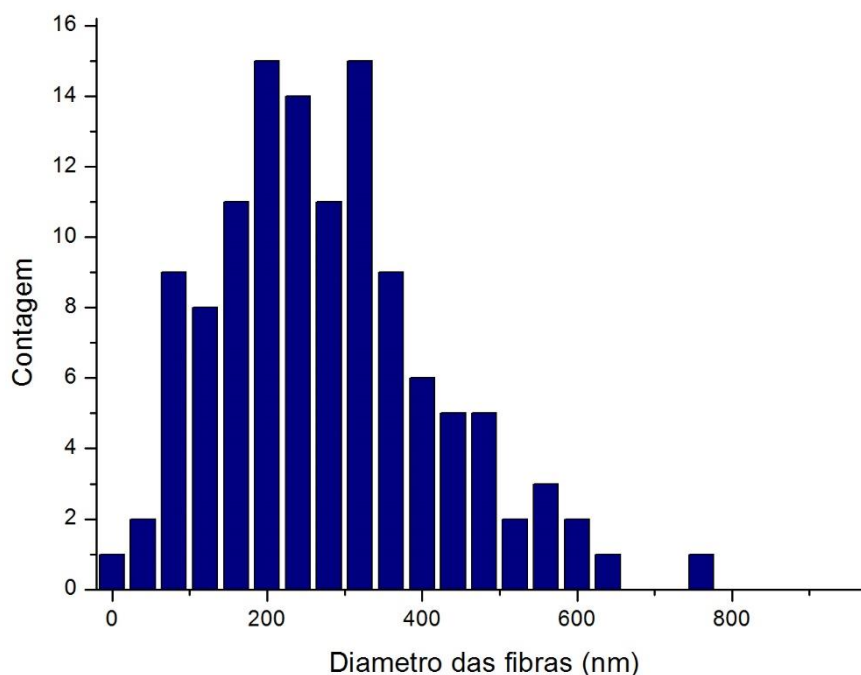


Figura 12: Distribuição de diâmetro das fibras

Já nas imagens de MET, Figura 13, é possível observar que, as fibras dopadas são formadas por cristalitos de titânia menores do que as não dopadas, Figuras 13 A e B. O tamanho menor dos cristalitos pode aumentar a área superficial fazendo com que a atividade fotocatalítica aumente. No entanto, a diminuição do tamanho dos cristalitos gera confinamento quântico, o que acaba aumentando a energia da zona proibida. Essa diminuição é consequência da diferença de tamanho de raio iônico dos dopantes, em vista que o Eu^{3+} possui um raio iônico (95 pm) e o Ce^{3+} (114 pm), muito maiores do que o Ti^{4+} , que possui raio iônico de 74,5 pm. A diferença no tamanho dos íons faz com que uma maior quantidade de defeitos superficiais seja formada, o que prejudica o crescimento dos cristalitos. A diminuição no tamanho dos cristalitos também foi relatada por Tong e colaboradores⁵² e Liang e colaboradores³³ onde foi observado reduções

de 16,4 nm para 14,3 nm com uma dopagem de 1% de Ce^{3+} e de 31,8 nm para 20,6 nm com uma dopagem de 1% Er^{3+} nas fibras de titânia.

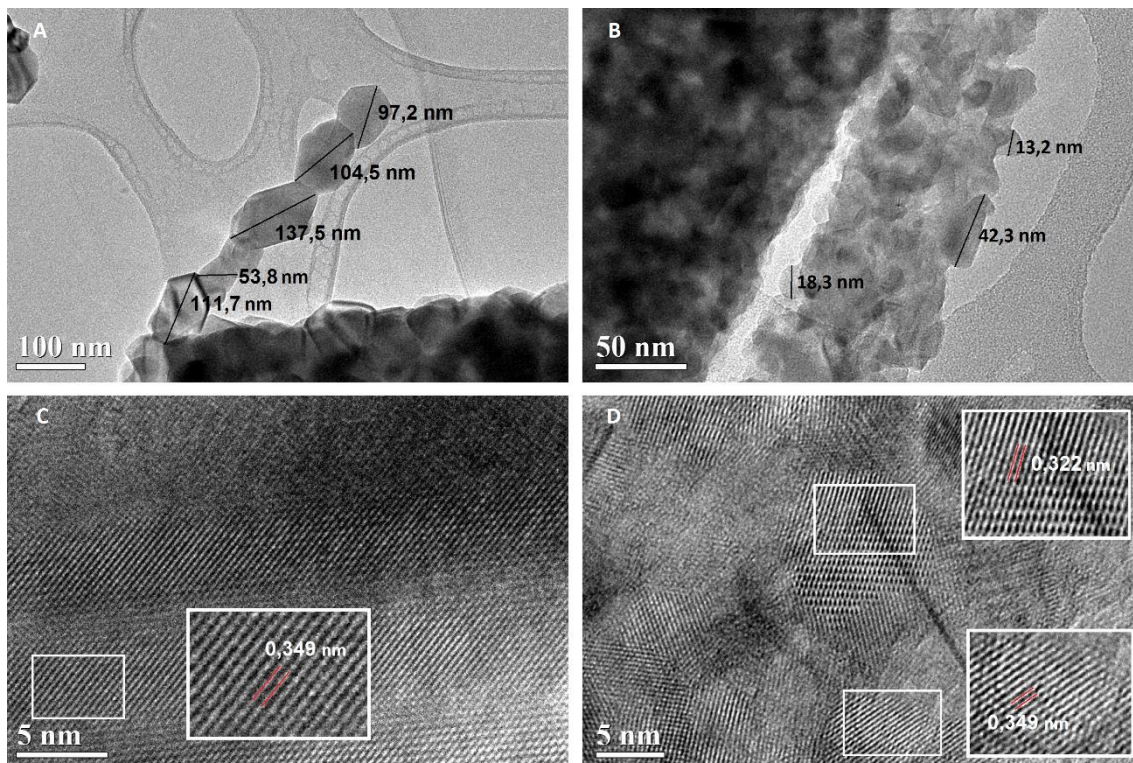


Figura 13: Imagens de MET das fibras de titânia pura, em A e C, e dopadas com 1% de Eu^{3+} em B e D, mostrando o tamanho dos cristalitos e as distâncias interplanares.

Pelas distâncias interplanares, Figura 13 C, é possível observar que na estrutura não dopada houve a formação de cristais da fase anatase, já que essa distância 0,349 nm é característica do plano cristalográfico (101) dessa fase anatase. Já as distâncias interplanares das fibras dopadas, Figura 13 D, no entanto apontam a presença das fases anatase e rutilo, 0,349 nm e 0,322 nm referentes aos planos (101) da fase anatase e (110) da fase rutilo.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , realizadas com o intuito de se determinar a área superficial e a estrutura porosa das fibras, são representadas pela Figura 14, sendo ela do tipo IV, que é característica de

materiais micro e mesoporosos, sendo que a histerese evidenciada é relativa a condensação capilar do nitrogênio.

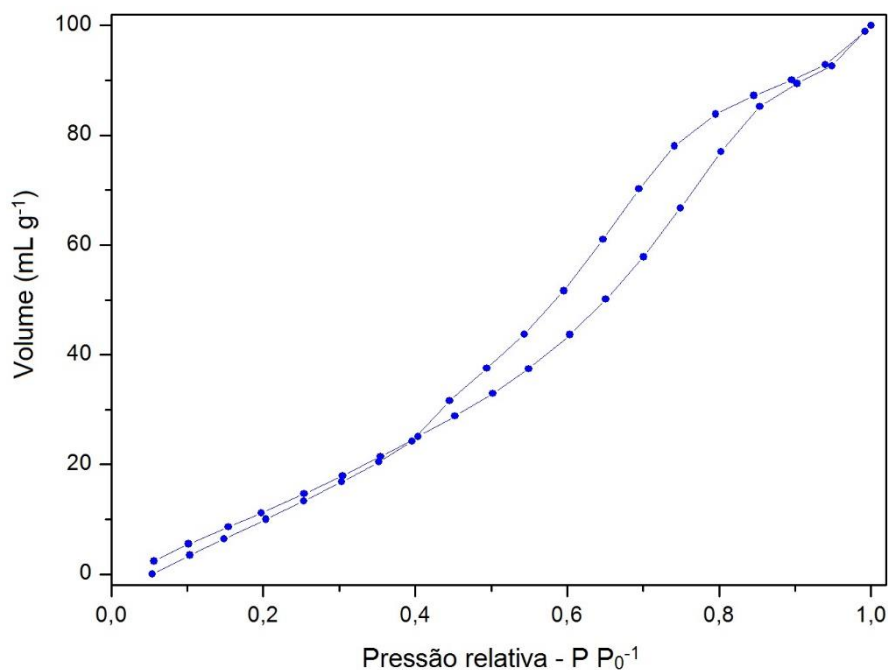


Figura 14: *Isoterma de adsorção/dessorção das fibras*

A área superficial específica, calculada pela equação de BET, o volume de poro e o raio dos poros, calculados através da equação de BJH, foram colocados na Tabela 2. É possível evidenciar que, ao realizar a dopagem, ocorre um aumento no diâmetro dos poro, o que pode estar relacionado a redução no tamanho dos cristalitos que formam a estrutura. Também é possível observar que há um aumento na área superficial, o que pode ter forte influência na atividade fotocatalítica, tendo em vista que o processo de fotocatalise é um processo de superfície.

Tabela 2: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das fibras

	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)	Volume de poro ($mL g^{-1}$)	Diâmetro de poro (nm)
TiO_2	20,59	0,17	0,18
Eu	86,43	0.14	15.26
Ce	71,16	0,07	13,33

Os espectros de EDS apontam a presença dos dopantes nas fibras, o que mostra que os mesmos não foram decompostos ou lixiviados durante o processo de síntese. A quantificação desses elementos nas fibras, no entanto não pôde ser realizada por essa técnica, pois o pico secundário dos átomos de titânio, que apresenta picos bastante intensos por estar em maior quantidade, sobrepõem-se ao pico principal do Ce em 4,9 keV, como pode ser observado na Figura 15. No entanto, a presença dos picos secundários dos elementos de TR aponta a sua presença na estrutura.

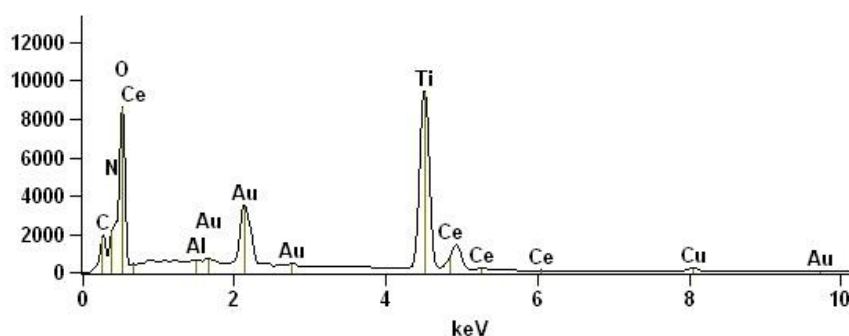


Figura 15: Espectro de EDS das fibras dopadas com 1% de cério.

Pelas análises de TGA das fibras dopadas, Figura 16 A, é possível observar que, nas fibras dopadas, há uma grande perda de massa iniciando por

volta de 200 °C, mas, por volta de 450 °C, a perda de massa se torna mais lenta e não se estabiliza em temperaturas inferiores a 750 °C, o que é mais uma confirmação da presença de resíduos de material orgânico nas fibras. Nas fibras não dopadas, Figura 16 B, no entanto, é observada uma perda de massa constante iniciando em 200 °C e somente cessando quando ocorre a total degradação do material orgânico em 620 °C, o que indica que as fibras não dopadas calcinadas à 700 °C não apresentam uma massa considerável de resíduos de material orgânico. No entanto, ainda é necessário considerar o tempo de calcinação, já que rápidas exposições a essas temperaturas podem não ser suficientes para a degradação total dos componentes orgânicos e longos períodos de calcinação podem fazer com que todo o material orgânico seja decomposto.

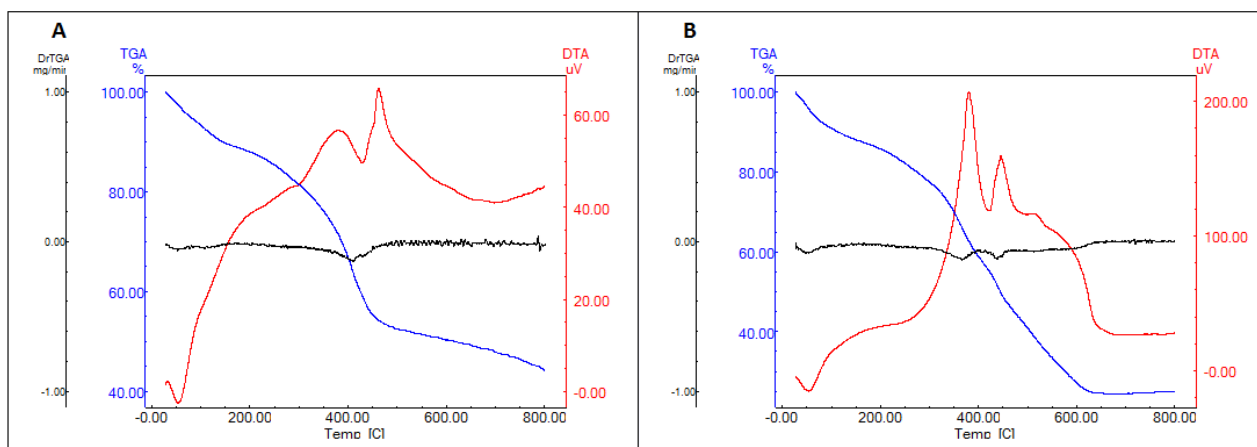


Figura 16: Gráficos das análises de termogravimetria (TGA) e sua derivada (DrTGA) e das análises térmicas diferenciais (DTA) de fibras dopadas, em A, e não dopadas, em B.

Os picos observados em 400 °C e em 500 °C no gráfico de DTA, que coincidem com os pontos de com os vales da derivada da curva de termogravimetria (DrTGA) que indicam os pontos onde ocorreram eventos, são

referentes a quebra de ligações, indicando a degradação do polímero. Pela intensidade desses picos, pode-se inferir que, nas fibras não dopadas, houve uma maior degradação, já que os picos são mais intensos. Já em relação aos vales observados logo no começo das curvas, por volta de 70 °C, são referentes a evaporação do solvente, etanol, que é mais volátil que a água.

Os difratogramas das fibras, Figura 17, 18, 19 e 20, apresentaram picos bastante largos, o que uma característica de que os cristalitos que formam a estrutura das fibras é pequeno, como também apontam as imagens de MET.

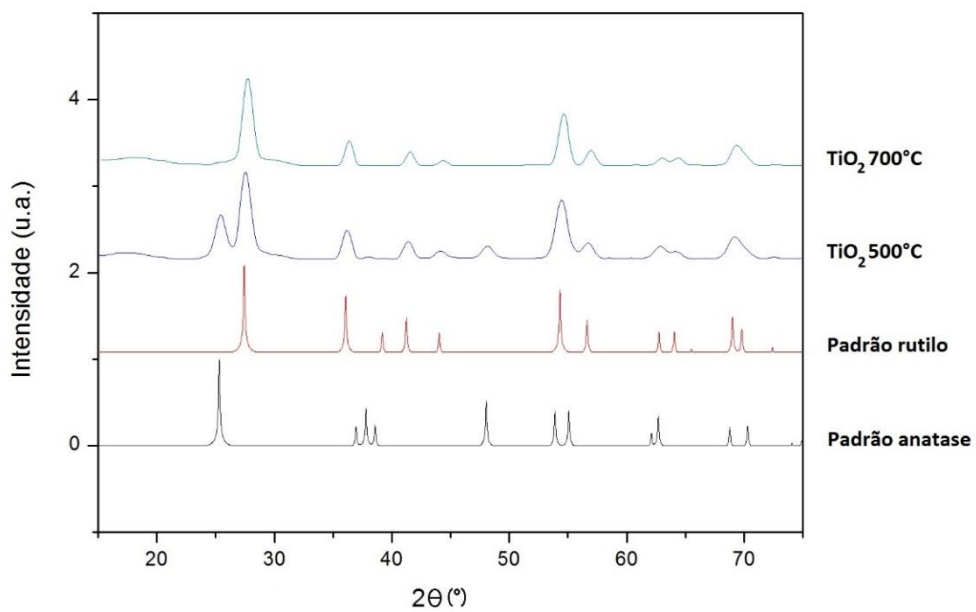


Figura 17: Difratogramas das fibras de titânia calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.

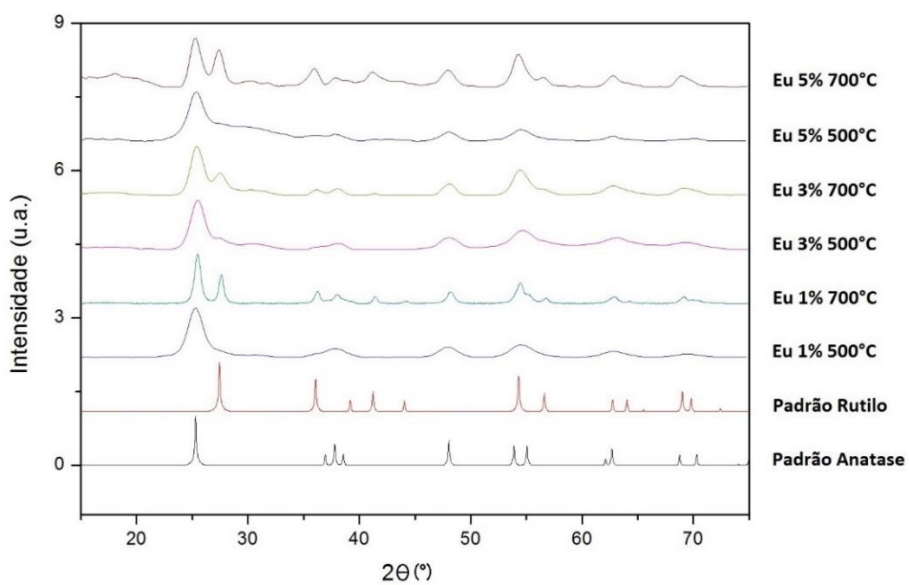


Figura 18: Difractogramas das fibras de titânia dopadas com Eu calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.

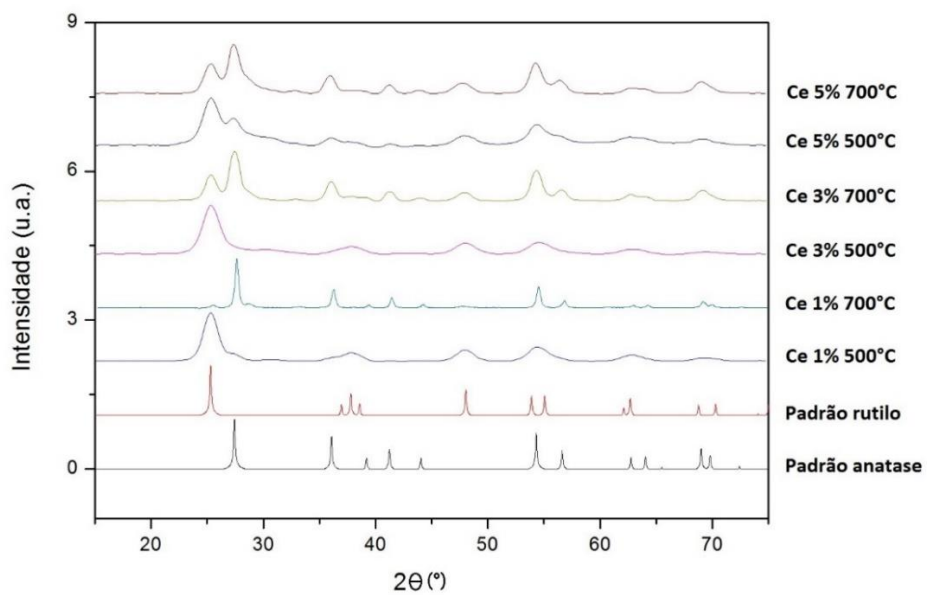


Figura 19: Difractogramas das fibras de titânia dopadas com Ce calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.

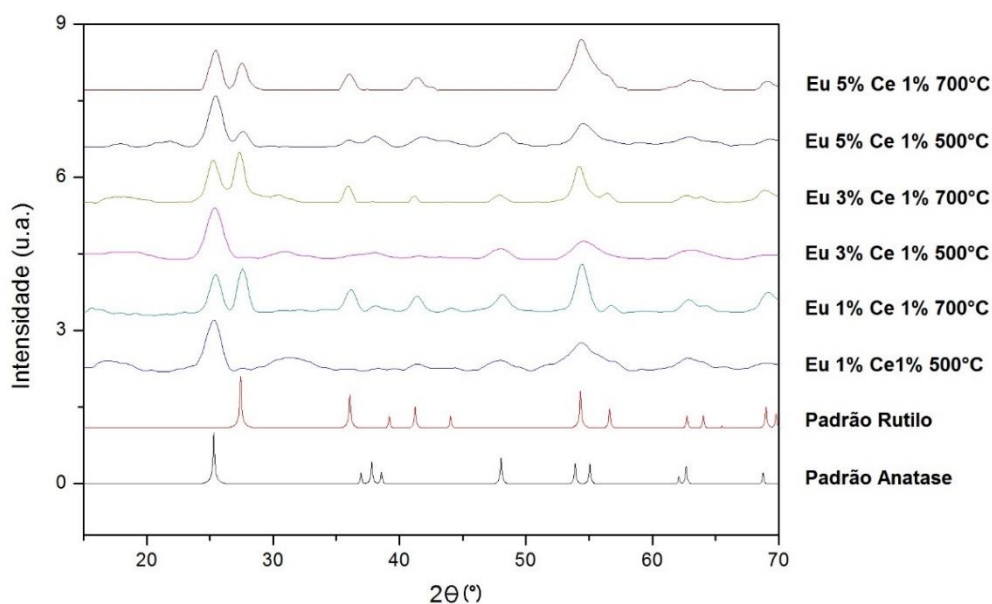


Figura 20: Difratogramas das fibras de titânia dopadas com Eu e Ce calcinadas a 500 e 700 °C e os padrões das fases rutilo e anatase.

Realizando-se o refinamento de Reitveld nos difratogramas, usando-se o software Match!, foi possível quantificar as fases rutilo e anatase. O refinamento de Reitveld quantifica as fases através de comparações entre o padrão de difração da amostra e um padrão calculado envolvendo todas as fases cristalográficas que compõe essa estrutura. A Tabela 3 mostra as porcentagens das fases rutilo e anatase encontradas nas fibras. Os difratogramas mostram as fases rutilo e anatase, confirmando o que foi observado nas imagens de MET.

Os dados da Tabela 3 apontam inicialmente que, ao serem calcinadas em temperaturas mais elevadas, as fibras apresentam uma maior quantidade da fase rutilo. No entanto, os difratogramas das fibras dopadas com TR, material suplementar, mostram que a presença desses dopantes ajuda a controlar a fase majoritária formada.

Tabela 3: Porcentagem das fases rutilo e anatase nas fibras dopadas e calcinadas e diferentes proporções e temperaturas.

Amostra	Rutilo (%)	Anatase (%)	Amostra	Rutilo (%)	Anatase (%)
TiO₂ 500°C	74,3	25,7	Ce3% 500°C	24,0	76,0
TiO₂ 700°C	87,8	12,2	Ce3% 700°C	74,3	25,7
Eu1% 500°C	7,7	92,3	Ce5% 500°C	43,3	56,7
Eu1% 700°C	50,9	49,1	Ce5% 700°C	73,1	26,9
Eu3% 500°C	29,1	70,9	Eu1% Ce1% 500°C	37,7	62,3
Eu3% 700°C	38,4	61,6	Eu1% Ce1% 700°C	69,0	31,0
Eu5% 500°C	49,2	50,8	Eu3% Ce1% 500°C	26,5	73,5
Eu5% 700°C	43,2	56,8	Eu3% Ce1% 700°C	65,7	34,3
Ce1% 500°C	8,8	91,2	Eu5% Ce1% 500°C	37,8	62,2
Ce1% 700°C	96,5	3,5	Eu5% Ce1% 700°C	67,8	32,2

Os dados da Tabela 3 apontam inicialmente que, ao serem calcinadas em temperaturas mais elevadas, as fibras apresentam uma maior quantidade da fase rutilo. No entanto, os difratogramas das fibras dopadas com TR, material suplementar, mostram que a presença desses dopantes ajuda a controlar a fase majoritária formada.

Os difratogramas mostram também que, quando calcinadas a 500 °C, as fibras apresentam uma maior quantidade da fase anatase. Também pode ser evidenciado que as fibras dopadas com Eu apresentam maior quantidade da fase anatase mesmo quando calcinadas a 700 °C. Isso também pode ser determinado pela diferença nos raios iônicos dos íons dopantes e está de acordo com observado por Hassan e colaboradores, onde o aumento da fase anatase na estrutura está relacionado ao aumento do raio iônico dos dopantes. Os

difratogramas das amostras dopadas estão disponíveis como material suplementar.

É possível inferir das análises de ATR que, quando as amostras são calcinadas, a maior parte da matéria orgânica, originária do polímero e dos solventes, se decompõe e, em alguns casos, é permitido observar uma total decomposição da matéria orgânica. Espectros na região do infravermelho das fibras de TiO_2 não dopadas são apresentados na Figura 21. É notável que nas fibras não calcinadas, Figura 21 A, a presença de uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} , gerada pela presença da ligação O-H, um pico em 1680 cm^{-1} , gerado pela carbonila do grupo amida presente no PVP, um pico em 1260 cm^{-1} , das ligações C-N, e os picos em 1520 e 1460 cm^{-1} , dos carbonos primários e secundários. Os picos na região de 2400 cm^{-1} podem ser atribuídos ao aumento da concentração de CO_2 no ambiente de análise durante a leitura da amostra. Os picos residuais presentes em diferentes posições podem ser atribuídos à formação de diferentes compostos gerados durante o processo de calcinação e que não foram eliminados como gases. Os espectros estão disponíveis como material suplementar.

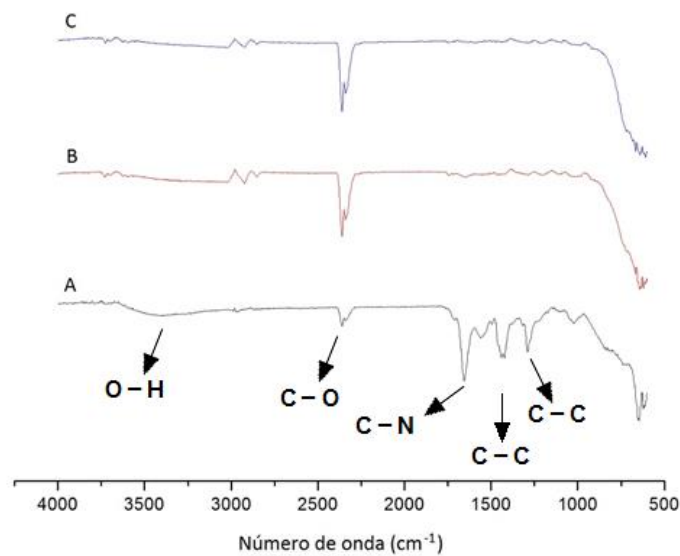


Figura 21: Espectros na região do infravermelho das fibras não calcinadas (A), calcinadas a 500 °C (B) e calcinadas a 700 °C (C).

Os espectros UV/Vis das amostras apontam um desvio para o vermelho nas fibras dopadas com Ce e com Ce/Eu, indicando que as mesmas tem uma menor E_{BP} , fazendo com que estas sejam mais sensíveis a luz solar. A E_{BP} foi estimada com base no prolongamento do ponto onde a amostra começa a absorver luz, como pode ser observado na Figura 22. A Tabela 4 mostra os valores estimados das E_{BP} , juntamente com as médias e os desvios. Os espectros foram colocados no material suplementar. As fibras dopadas com Eu apresentaram um pequeno aumento na E_{BP} quando comparadas as fibras de TiO_2 . As fibras dopadas com Ce, no entanto, apresentaram uma alta capacidade de absorção da luz visível a partir de 550 nm, região da cor verde, o que mostra uma sensibilização considerada no fotocatalisador

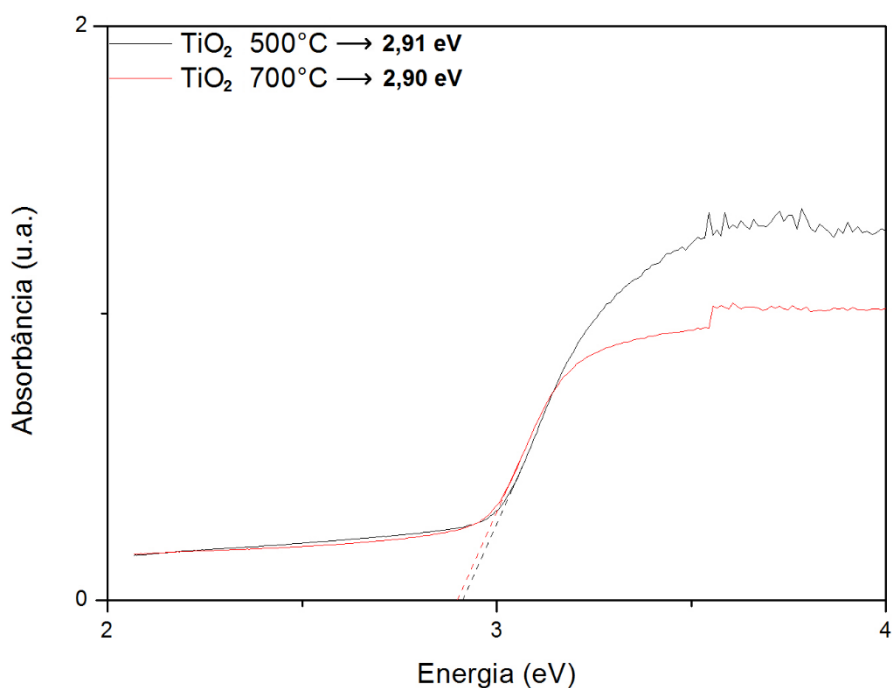


Figura 22: Espectro ultravioleta visível das fibras não dopadas de TiO_2 .

Tabela 4: Valores de energia da banda proibida (EBP) das fibras e suas médias e desvios.

Amostra	E_{BP} (eV)	Média (eV)	Desvio (eV)	Amostra	E_{BP} (eV)	Média (eV)	Desvio (eV)
TiO₂ 500°C	2,91	2,905	0,005	Ce3% 500°C	2,18	2,263	0,074
TiO₂ 700°C	2,90			Ce3% 700°C	2,30		
Eu1% 500°C	2,92	Ce5% 500°C	2,28				
Eu1% 700°C	2,88	Ce5% 700°C	2,28				
Eu3% 500°C	2,94	2,925	0,028	Eu1% Ce1% 500°C	2,81	2,563	0,160
Eu3% 700°C	2,96			Eu1% Ce1% 700°C	2,47		
Eu5% 500°C	2,90	Eu3% Ce1% 500°C	2,49				
Eu5% 700°C	2,95	Eu3% Ce1% 700°C	2,40				
Ce1% 500°C	2,16	Eu5% Ce1% 500°C	2,45				
Ce1% 700°C	2,38	Eu5% Ce1% 700°C	2,76				

A Figura 23 exibe os espectros de excitação e emissão das amostras com Eu 1% 500 °C e Eu 1% 700 °C adquiridos em temperatura ambiente monitorando a emissão do ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 615 nm e excitado em 468 nm. O espectro de excitação exibe um conjunto de linhas finas típicas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ do íon Eu^{3+} centradas em 395, 417, 468 e 534 nm respectivamente. O perfil do espectro de excitação indica que a excitação direta do íon é o processo responsável para emissão dos materiais. O espectro de emissão exibe linhas características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ em 579, 595, 615, 655 e 705 nm do íon Eu^{3+} , conforme prévios trabalhos descritos na literatura.^{53,54} O pico largo em 579 nm, atribuído a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica a presença de uma vasta distribuição de ambientes químicos em que os íons Eu^{3+} estão inseridos.⁵⁵ Além disso, esses resultados mostram que os íons Ln^{3+} não substituem os íons Ti^{4+} que ocupam sítios octaédricos, já que, caso isso estivesse ocorrendo, haveriam diferenças nos picos devido a interferências geradas pela matriz de titânia. Devido à diferença entre os raios iônicos, o trióxido de európio (Eu_2O_3) formado durante processo de calcinação permanece adsorvido na superfície dos cristalitos de TiO_2 , inibindo assim o seu crescimento.⁵⁶ Todas essas transições são características do Eu^{3+} e são condizentes com os resultados encontrados na literatura, como nos trabalhos de Lou e colaboradores.⁵⁷

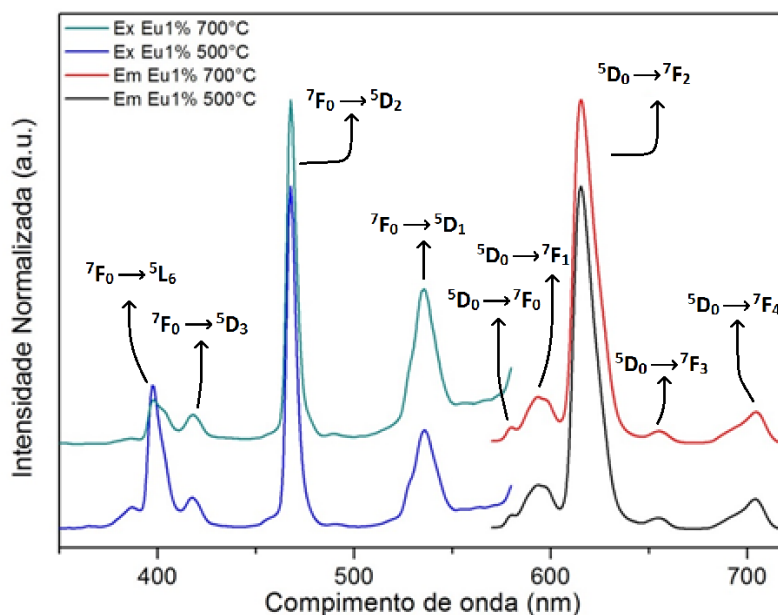


Figura 23: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 1%.

A Figura 24 mostra a diminuição da concentração da solução de corante em função do tempo de exposição dessas soluções à luz UV quando a degradação é conduzida sem catalisador e com catalisador não dopado calcinado a 500 °C ou 700 °C. É possível observar aqui que a quantidade da fase anatase na estrutura tem grandes efeitos na atividade fotocatalítica. Os testes fotocatalíticos mostram que a dopagem aumenta significativamente a atividade fotocatalítica das fibras de titânia, mesmo quando a quantidade da fase rutilo ainda é maior do que a da fase anatase, como pode ser evidenciado na Tabela 5. É possível verificar aqui o efeito da diminuição do tamanho dos cristalitos na atividade fotocatalítica, já que, em algumas amostras, a quantidade a proporção das fases rutilo/anatase é semelhante à das fibras não dopadas, mas sua atividade catalítica foi superior, chegando a degradar 20% a mais do contaminante. Além disso, maior atividade fotocatalítica das fibras dopadas com cério, mesmo quando apresentam baixas quantidades da fase anatase, pode ser

explicada pela presença dos óxidos de cério III e IV (Ce_2O_3 e CeO_2 respectivamente), pois a BP desses semicondutores é menor do que a do óxido de titânio e uma maior interação entre o semicondutor e os reagentes é possível devido a maior interação com os orbitais d e f do semicondutor. As fibras dopadas com 1% de Eu, no entanto, apresentaram um resultado diferenciado, já que a atividade foi maior quando as fibras possuíam menor quantidade da fase anatase, o que é um indicativo que a fase rutilo apresentou atividade fotocatalítica, algo que não é relatado com frequência na literatura.

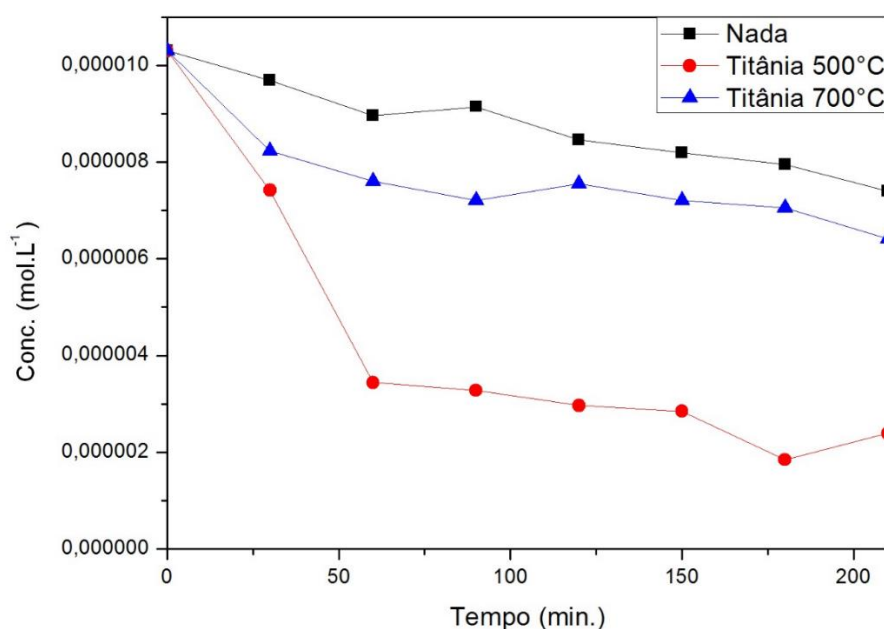


Figura 24: Degradação do VM quando exposto a luz UV sem o uso de catalisador, catalisada por fibras de titânia não dopadas calcinadas a 500°C e catalisada por fibras de titânia não dopadas calcinadas a 700°C

Tabela 5: Porcentagem de corante degradado ao final dos testes fotocatalíticos usando as fibras dopadas

Catalisador	Degradação	Catalisador	Degradação
Sem catalisador	26 %	Ce 3% 500°C	91%
TiO₂ 500°C	76 %	Ce 3% 700°C	94%
TiO₂ 700°C	36 %	Ce 5% 500°C	68%
Eu 1% 500°C	63%	Ce 5% 700°C	95%
Eu 1% 700°C	91%	Eu 1% Ce 1% 500°C	94%
Eu 3% 500°C	96%	Eu 1% Ce 1% 700°C	90%
Eu 3% 700°C	97%	Eu 3% Ce 1% 500°C	63%
Eu 5% 500°C	76%	Eu 3% Ce 1% 700°C	78%
Eu 5% 700°C	74%	Eu 5% Ce 1% 500°C	93%
Ce 1% 500°C	75%	Eu 5% Ce 1% 700°C	89%
Ce 1% 700°C	66%	—	—

É preciso ressaltar, no entanto, que vários outros fatores podem influenciar na atividade fotocatalítica de um OMS, além da composição e da área superficial do material, como, por exemplo, a intensidade e o comprimento de onda da fonte luminosa, pH, temperatura, concentração do contaminante, uso de agentes oxidantes secundários, entre outros.²⁷

As dos teores de carbono das soluções de VM após a degradação são inconclusivas, já que as variações nos teores de CI são muito baixas, ficando abaixo do limite de detecção do aparelho, o que impede qualquer conclusão quanto a essa variação, e, na maioria dos casos, houveram, na maioria dos casos, um aumento no teor de CO. Contudo, em alguns casos, foi possível

evidenciar um diminuição considerável no teor de CO, o que é um indicativo de que o material foi mineralizado com sucesso.

Tabela 6: Teores de CO e Cl (em pm) nas soluções de verde malaquita após os testes fotocatalíticos.

Amostra	CO	Cl	Amostra	CO	Cl
Teor inicial	40,07	0,199	Ce 1% 700°C	723,12	0,709
Sem catalisador	35,33	0,483	Ce 3% 500°C	5,02	1,646
TiO₂ 500°C	57,42	0,378	Ce 3% 700°C	12,98	0,493
TiO₂ 700°C	204,23	0,368	Ce 5% 500°C	14,82	0,935
Eu 1% 500°C	382,82	0,968	Ce 5% 700°C	69,48	0,491
Eu 1% 700°C	725,77	0,805	Eu 1% Ce 1% 500°C	32,38	0,320
Eu 3% 500°C	5,30	1,110	Eu 1% Ce 1% 700°C	83,16	0,474
Eu 3% 700°C	21,97	0,366	Eu 3% Ce 1% 500°C	248,73	0,3191
Eu 5% 500°C	107,35	0,226	Eu 3% Ce 1% 700°C	156,55	0,301
Eu 5% 700°C	141,73	0,552	Eu 5% Ce 1% 500°C	107,27	0,335
Ce 1% 500°C	154,8	0,589	Eu 5% Ce 1% 700°C	51,85	0,323

Para os ensaio avançados, foram escolhidas as fibras dopadas com 1% de Eu e calcinadas à 700 °C, 3% de Ce e calcinadas à 500 °C, 1% de Eu e 1% de Ce e calcinadas à 500°C e 5% de Eu e 1% de Ce e calcinadas à 500 °C, tendo em vista a alta capacidade de degradação mostrada. Para a comparação foram usadas as fibras de TiO₂ calcinadas à 500°C.

Os testes fotocatalíticos mostram uma alta capacidade de degradação em todos os casos. A Tabela 7 mostra a os teores inicial e final de MV nas soluções e a Tabela 8 apresenta a média de degradação e o desvio padrão, além do porcentual do contaminante degradado. É possível afirmar, com base nos teores

da fase rutilo e da eficácia na fotodegradação, que, nas fibras dopadas com 3% de Eu calcinadas à 700 °C, a fase rutilo é bastante ativa para fotocatalise, sendo, em alguns casos, mais ativa do que a fase anatase.

Tabela 7: Teores iniciais e finais das solução de verde malaquita nos testes de fotocatalise.

<i>Fotocatalisador</i>	<i>Teor inicial</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	<i>Ensaio 1</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	<i>Ensaio 2</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	<i>Ensaio 3</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
<i>Eu 1% 700 °C</i>	8,05	0,345	0,272	0,320
<i>Ce 3% 500 °C</i>	9,72	1,28	0,611	1,22
<i>Eu 1% Ce 1% 500 °C</i>	8,05	0,344	0,272	0,320
<i>Eu 5% Ce 1% 500°C</i>	7,14	0,293	0,332	0,228
<i>TiO₂ 500 °C</i>	8,02	2,09	2,23	2,12

Tabela 8: Média, desvio padrão e percentual degradado das soluções de verde malaquita

<i>Fotocatalisador</i>	<i>Média</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	<i>Desvio</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	<i>Percentual</i> <i>degradado</i>
<i>Eu 1% 700 °C</i>	0,439	0,106	94,4
<i>Ce 3% 500 °C</i>	1,22	0,303	87,4
<i>Eu 1% Ce 1% 500 °C</i>	0,320	0,030	96,0
<i>Eu 5% Ce 1% 500°C</i>	0,293	0,043	95,9
<i>TiO₂ 500 °C</i>	2,15	0,060	73,2

Os teores de carbono orgânico e inorgânico, apresentados na Tabela 9, no entanto, permaneceram sendo inconclusivos,

Tabela 9: Teores de carbono orgânico e inorgânicos das soluções de verde malaquita antes e depois da incidência de luz no sistema.

Fotocatalisador	Teor inicial		Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
	CO	Cl	CO	Cl	CO	Cl	CO	Cl
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Eu 1% 700 °C	399,83	0,28	10186,6	0,30	9265,0	0,29	10265,0	0,29
Ce 3% 500 °C	104,3	0,33	3563,0	0,33	3700,4	0,32	3489,2	0,34
Eu 1% Ce 1% 500 °C	6020,0	0,32	5551,6	0,29	5668,0	0,31	8296,0	0,31
Eu 5% Ce 1% 500°C	6545,0	0,30	5163,3	0,29	3245,0	0,29	13593,3	0,30
TiO₂ 500 °C	6205,3	0,27	372,7	0,30	371,0	0,30	545,4	0,28

Tabela 10: Média e desvio padrão dos teores de carbono orgânico e inorgânico das soluções de verde malaquita.

Fotocatalisador	Média		Desvio	
	CO (ppm)	Cl (ppm)	CO (ppm)	Cl (ppm)
Eu 1% 700 °C	9905,53	0,29	454,05	4,71 10 ⁻³
Ce 3% 500 °C	3584,2	0,33	87,51	8,16 10 ⁻³
Eu 1% Ce 1% 500 °C	6505,2	0,30	1267,18	9,43 10 ⁻³
Eu 5% Ce 1% 500°C	7333,86	0,29	4494,84	4,71 10 ⁻³
TiO₂ 500 °C	429,70	0,29	81,82	9,42 10 ⁻³

Com o intuito de encontrar as possíveis fontes de contaminação, um teste branco foi realizado. Água destilada foi colocada sob agitação no escuro com fibras já utilizadas selecionadas ao acaso. Após 30 min, uma alíquota foi retirada, filtrada e analisada com o intuito de se medir os teores de CO e de Cl. O restante foi colocado no fotorreator onde permaneceu sob agitação por mais 3,5 h sendo irradiado pela lâmpada de vapor de mercúrio. Ao término desse período a solução foi filtrada e os teores de CO e Cl foram determinados. Foram

encontrados teores de CO de 2,1 ppm e 9,6 ppm e de Cl de 0,40 e 0,39 para as soluções agitada no escuro e agitada sob a ação de luz, respectivamente.

Com base nisso e nos dados anteriormente obtidos é possível inferir que a fonte de contaminação foram fragmentos de polímeros que permaneceram nas fibras mesmo após o processo de calcinação e que, durante o processo de fotocatalise, começaram a ser dissolvidos na solução e não foram decompostos juntamente com o corante.

5. CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos na parte experimental é possível chegar as seguintes conclusões:

O método de electrospinning é bastante viável para a produção de fibras de titânia, dopadas ou não, já que é possível produzir fibras com características morfológicas diferentes apenas controlando poucos parâmetros.

A realização da dopagem com TR tem diversas influências na morfologia e na atividade das fibras, fazendo com que as mesmas sejam mais eficientes em processos de fotocatalise.

A temperatura e o tempo de calcinação são de extrema importância para a obtenção de fibras com boa atividade fotocatalítica, já que tempos menores de calcinação levam a formação de fibras carregadas de impurezas e temperaturas mais altas acabam levando a formação de fibras com menor atividade fotocatalítica.

As fibras dopadas com Eu e Eu/Ce mostraram atividade óptica referente, unicamente, a excitação/emissão dos íons Eu^{3+} , o que mostra que não houve ocorrência do efeito antena, que intensificaria a excitação/emissão desses íons.

A atividade fotocatalítica das fibras dopadas é superior à das fibras não dopadas, por diversos motivos, entre eles a menor área superficial, a maior facilidade de interação entre as fibras e o contaminante e menor E_{BP} , no caso das fibras dopadas com Ce e Eu/Ce. Não foi possível verificar a capacidade das fibras de mineralizar os contaminantes devido a degradação parcial do polímero no processo de calcinação, que acabou interferindo nas análises de TOC.

6. PERSPECTIVAS

Após a realização dessa etapa trabalho, as seguintes etapas devem ser seguidas com o objetivo de se desenvolver ainda mais a metodologia proposta:

1. Realizar a dopagem de fibras de TiO_2 diferentes íons de terra rara, de forma a melhor avaliar o efeito do raio iônico na formação das fases cristalográficas durante a calcinação e no tamanho dos cristalitos que compõe a amostra.

2. Realizar estudos do efeito do tempo de calcinação na formação das fases cristalográficas.

3. Avaliar a atividade fotocatalítica das fibras dopadas quando irradiadas diretamente pela luz solar.

4. Desenvolver um sistema onde o catalisador não necessite passar pelo processo de filtração para ser reaproveitado²⁴

7. REFERÊNCIAS

- (1) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69-96.
- (2) Costa, L. L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, 2009.
- (3) Chen, D.; Ray, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Appl. Catal., B* **1999**, *23*, 143-157.
- (4) Shang, M.; Wang, W.; Zhang, L.; Sun, S.; Wang, L.; Zhou, L. 3D Bi₂WO₆ / TiO₂ Hierarchical Heterostructure : Controllable Synthesis and Enhanced Visible Photocatalytic Degradation Performances. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 14727-14731.
- (5) Mahmood, M. A.; Baruah, S.; Anal, A. K.; Dutta, J. Heterogeneous photocatalysis for removal of microbes from water. *Environ. Chem. Lett.* **2012**, *10*, 145-151.
- (6) Imoberdorf, G.; Mohseni, M. Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2,4-D. *Chem. Eng. J.* **2012**, *187*, 114-122.
- (7) Cooper, W. J.; Cramer, C. J.; Martin, N. H.; Mezyk, S. P.; O'Shea, K. E.; von Sonntag, C. Free radical mechanisms for the treatment of methyl tert-butyl ether (MTBE) via advanced oxidation/reductive processes in aqueous solutions. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1302 - 1347.
- (8) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37-38.
- (9) Pruden, A. L.; Ollis, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium-dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 628-631.
- (10) Pruden, A. L.; Ollis, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *J. Cat.* **1983**, *82*, 404-417.
- (11) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.: *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*; Fourth edition ed.; HarperCollins College Publishers: New York, 1993.
- (12) Weber, A. S.; Grady, A. M.; Koodali, R. T. Lanthanide modified semiconductor photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 683-693.
- (13) Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; Amal, R. Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 629-639.
- (14) Ranjit, K. T.; Willner, I.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M. Lanthanide Oxide-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Novel Photocatalysts for Enhanced Degradation of p-Chlorophenoxyacetic Acid. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1544-1549.
- (15) Guo, W.; Liu, X.; Huo, P.; Gao, X.; Wu, D.; Lu, Z.; Yan, Y. Hydrothermal synthesis spherical TiO₂ and its photo-degradation property on salicylic acid. *App. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 6891-6896.

- (16) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341-357.
- (17) Tony, M. a.; Purcell, P. J.; Zhao, Y. Q.; Tayeb, a. M.; El-Sherbiny, M. F. Photo-catalytic degradation of an oil-water emulsion using the photo-fenton treatment process: effects and statistical optimization. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2009**, *44*, 179-187.
- (18) Torres, J. D.; Faria, E. a.; SouzaDe, J. R.; Prado, A. G. S. Preparation of photoactive chitosan–niobium (V) oxide composites for dye degradation. *J. Photochem. Photobio., A* **2006**, *182*, 202-206.
- (19) Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Appl. Catal., B* **2008**, *82*, 219-224.
- (20) Costa, L. L.; Prado, A. G. S. TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *J. Photochem. Photobio., A* **2009**, *201*, 45-49.
- (21) Zhu, P. N.; Nair, A. S.; Peng, S. J.; Yang, S. Y.; Ramakrishna, S. Facile Fabrication of TiO₂-Graphene Composite with Enhanced Photovoltaic and Photocatalytic Properties by Electrospinning. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2012**, *4*, 581-585.
- (22) Xue, Y.; Lin, J.; Fan, Y.; Elsanousi, A.; Xu, X.; Mi, J.; Li, J.; Zhang, X.; Lu, Y.; Zhang, T.; Tang, C. Controllable synthesis of uniformly distributed hollow rutile TiO₂ hierarchical microspheres and their improved photocatalysis. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *143*, 446-454.
- (23) Molina, J.; Sanchez-Salas, J.; Zuniga, C.; Mendoza, E.; Cuahtecontzi, R.; Garcia-Perez, G.; Gutierrez, E.; Bandala, E. Low-temperature processing of thin films based on rutile TiO₂ nanoparticles for UV photocatalysis and bacteria inactivation. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 786-793.
- (24) <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. (accessed 10/06/2013).
- (25) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891-2959.
- (26) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735-758.
- (27) Szilágyi, I. M.; Fórizs, B.; Rosseler, O.; Szegedi, Á.; Németh, P.; Király, P.; Tárkányi, G.; Vajna, B.; Varga-Josepovits, K.; László, K.; Tóth, A. L.; Baranyai, P.; Leskelä, M. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. *J. Cat.* **2012**, *294*, 119-127.
- (28) <http://www.msm.cam.ac.uk/ascg/materials/wo3.php>. (accessed 11/06/2013).
- (29) Chu, W.; Rao, Y. F. Photocatalytic oxidation of monuron in the suspension of WO₃ under the irradiation of UV-visible light. *Chemosphere* **2012**, *86*, 1079-1086.
- (30) http://digitalfire.com/4sight/hazards/ceramic_hazard_tungsten_compounds_toxicology_363.html. (accessed 10/06/2013).
- (31) Martins, T. S.; Hower, T. L. R.; Freire, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações e tecnológicas e ambientais. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2001 - 2006.

- (32) Parida, K. M.; Sahu, N. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *287*, 151-158.
- (33) Liang, C. H.; Hou, M. F.; Zhou, S. G.; Li, F. B.; Liu, C. S.; Liu, T. X.; Gao, Y. X.; Wang, X. G.; Lu, J. L. The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous Er³⁺-TiO₂ suspension. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *138*, 471-478.
- (34) Faisal, M.; Khan, S. B.; Rahman, M. M.; Jamal, A.; Abdullah, M. M. Fabrication of ZnO nanoparticles based sensitive methanol sensor and efficient photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 7515-7522.
- (35) Kansal, S. K.; Singh, M.; Sud, D. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 412-417.
- (36) Chauvin, A. S.; Gummy, F.; Imbert, D.; Bünzli, J. C. G. Europium and Terbiumtris(Dipicolinates) as Secondary Standards for Quantum Yield Determination. *Spectrosc. Lett.* **2004**, *37*, 517-532.
- (37) Cacciotti, I.; Bianco, A.; Pezzotti, G.; Gusmano, G. Terbium and ytterbium-doped titania luminescent nanofibers by means of electrospinning technique. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126*, 532-541.
- (38) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Neiman, T. A.: *Principios de Análisis Instrumental*; 5 th ed.; McGraw-Hill: Madrid, 2001.
- (39) Wang, H.; Wang, Y.; Yang, Y.; Li, X.; Wang, C. Photoluminescence properties of the rare-earth ions in the TiO₂ host nanofibers prepared via electrospinning. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 408 -414.
- (40) Teo, W. E.; Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnol.* **2006**, *17*, R89-R106.
- (41) Yang, H.; Lightner, C. R.; Dong, L. Light-emittin coaxial nanofibers. *ACS Nano* **2012**, *6*, 622 - 628.
- (42) Lu, B.; Zhu, C.; Zhang, Z.; Lan, W.; Xie, E. Preparation of highly porous TiO₂ nanotubes and their catalytic applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1375.
- (43) Lee, D. Y.; Kim, B.-Y.; Cho, N.-I.; Oh, Y.-J. Electrospun Er³⁺-TiO₂ nanofibrous films as visible light induced photocatalysts. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, S324-S327.
- (44) <http://nanotec-ufrn.blogspot.com.br/2012/11/nanotecnologia-e-medicina-regenerativa.html>. (accessed 13/05/2012).
- (45) Aykut, Y.; Saquing, C. D.; Pourdeyhimi, B.; Parsons, G. N.; Khan, S. A. Templating quantum dot to phase-transformed electrospun TiO₂ nanofibers for enhanced photo-excited electron injection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3837-3845.
- (46) Li, D.; Younan, X. Fabrication of titania nanofibars by electrospinning. *Nano Letters* **2003**, *3*, 555-560.
- (47) Leach, M. K.; Feng, Z.-Q.; Tuck, S. J.; Corey, J. M. Electrospinning Fundamentals: Optimizing Solution and Apparatus Parameters. *JoVE* **2011**, e2494.
- (48) Malik, R.; Ramteke, D. S.; Wate, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management* **2007**, *27*, 1129-1138.
- (49) Prado, A. G.; Costa, L. L. Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 297-301.

- (50) Hassan, M. S.; Amna, T.; Yang, O.-B.; Kim, H.-C.; Khil, M.-S. TiO₂ nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 5925-5930.
- (51) Kumar, A.; Jose, R.; Fujihara, K.; Wang, J.; Ramakrishna, S. Structural and Optical Properties of Electrospun TiO₂ Nanofibers. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6536-6542.
- (52) Tong, T.; Zhang, J.; Tian, B.; Chen, F.; He, D.; Anpo, M. Preparation of Ce-TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity. *J. Colloid. Interface. Sci.* **2007**, *315*, 382-388.
- (53) Hafez, H.; Saif, M.; Abdel-Mottaleb, M. S. A. Down-converting lanthanide doped TiO₂ photoelectrodes for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5792-5796.
- (54) Leostean, C.; Stefan, M.; Pana, O.; Cadis, A. I.; Suciu, R. C.; Silipas, T. D.; Gautron, E. Properties of Eu doped TiO₂ nanoparticles prepared by using organic additives. *J. Alloys Compounds* **2013**, *575*, 29-39.
- (55) Binnemans, K.; Gorller-Walrand, C. Application of the Eu³⁺ ion for site symmetry determination. *Journal of Rare Earth* **1996**, *14*, 173-180.
- (56) Bingham, S.; Daoud, W. A. Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare-earth metal doping. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2041-2050.
- (57) Luo, M.; Cheng, K.; Weng, W.; Song, C.; Du, P.; Shen, G.; Xu, G.; Han, G. Enhanced Luminescence of Eu-Doped TiO₂ Nanodots. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 809 - 813.

8. MATERIAL SUPLEMENTAR

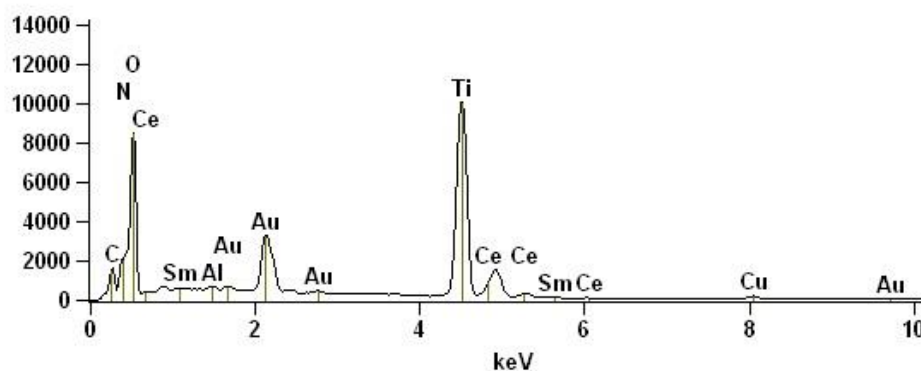


Figura 25: Espectro de EDS das fibras dopadas com 3% de cério.

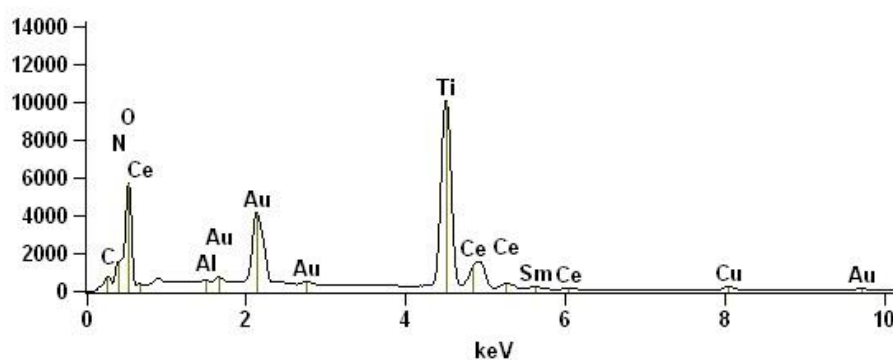


Figura 26: Espectro de EDS das fibras dopadas com 5% de cério.

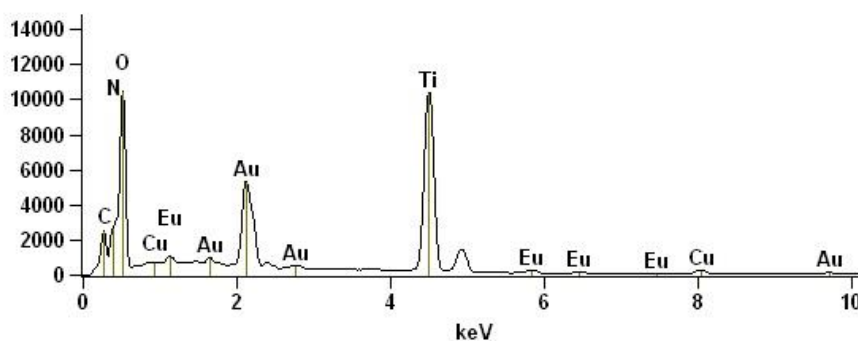


Figura 27: Espectro de EDS das fibras dopadas com 1% de európio

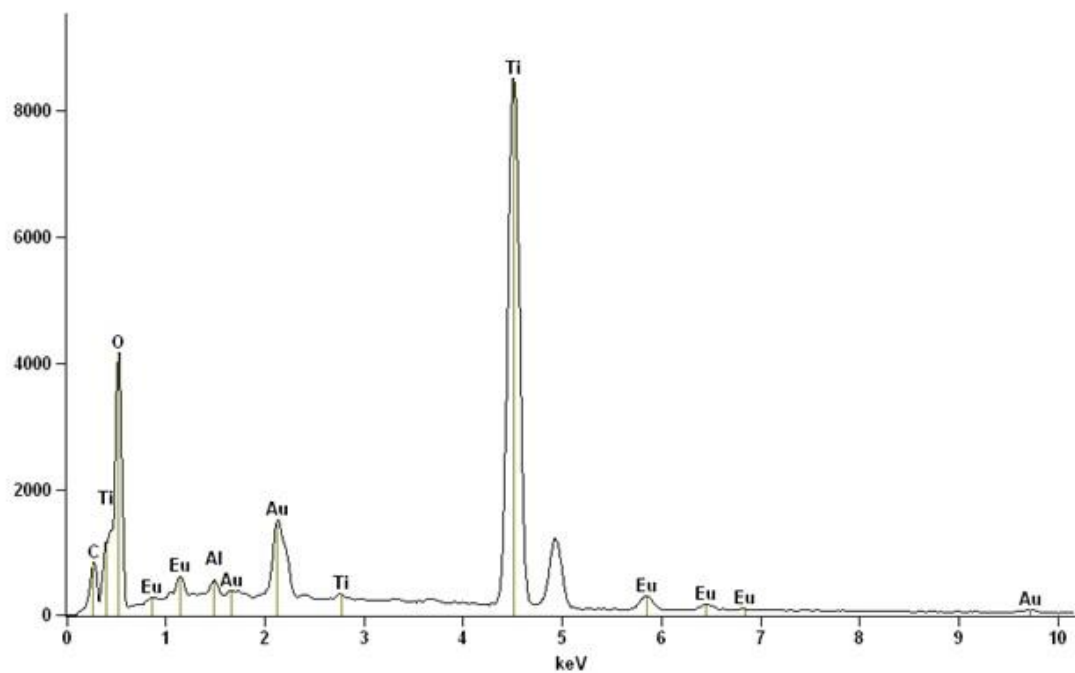


Figura 28: Espectro de EDS das fibras dopadas com 3% de európio

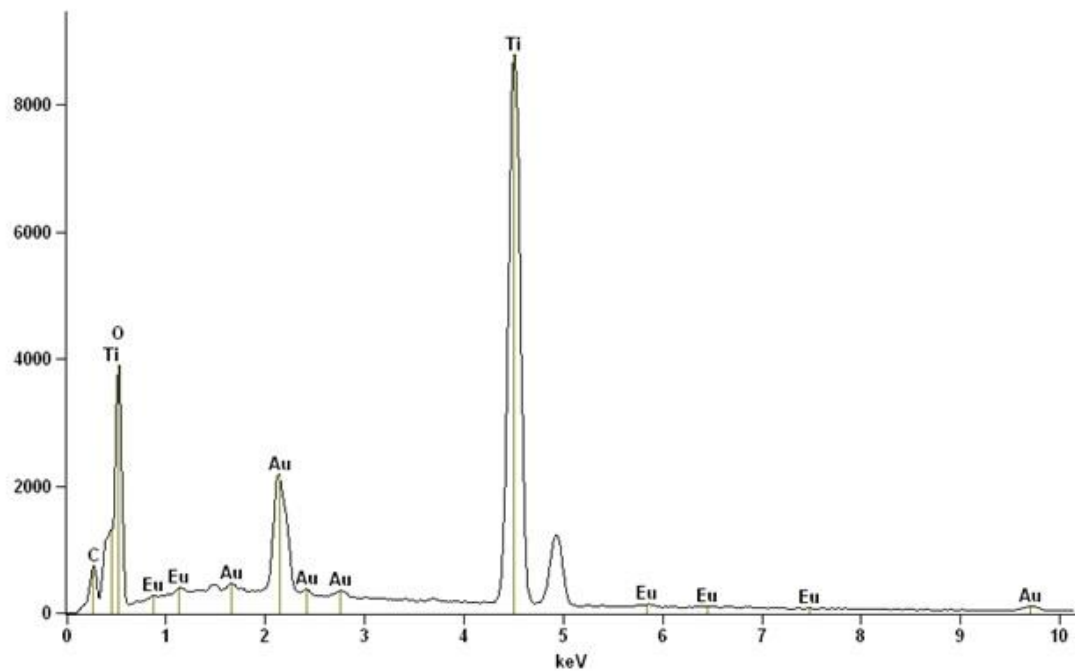


Figura 29: Espectro de EDS das fibras dopadas com 5% de európio

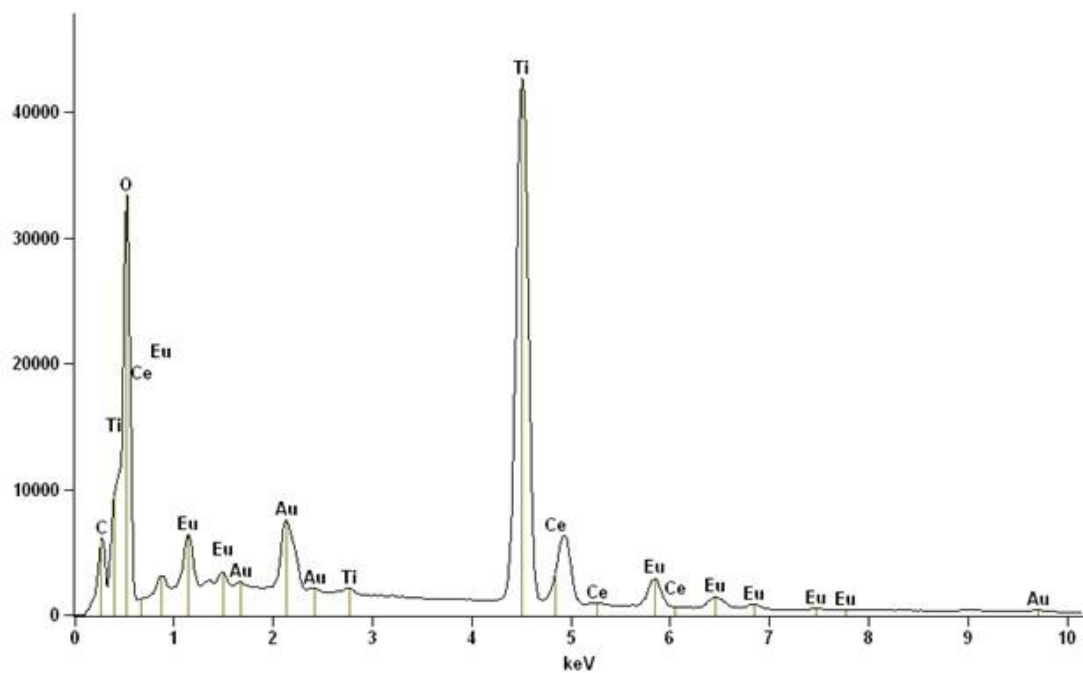


Figura 30: Espectro de EDS das fibras dopadas com 1% de európio e 1% de cério.

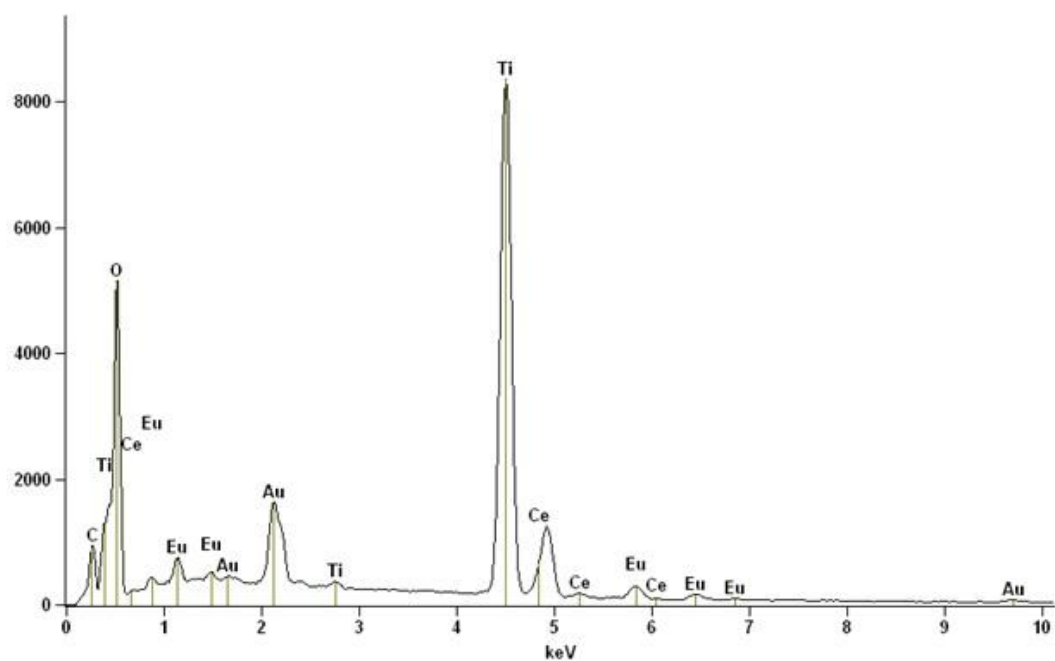


Figura 31: Espectro de EDS das fibras dopadas com 3% de európio e 1% de cério.

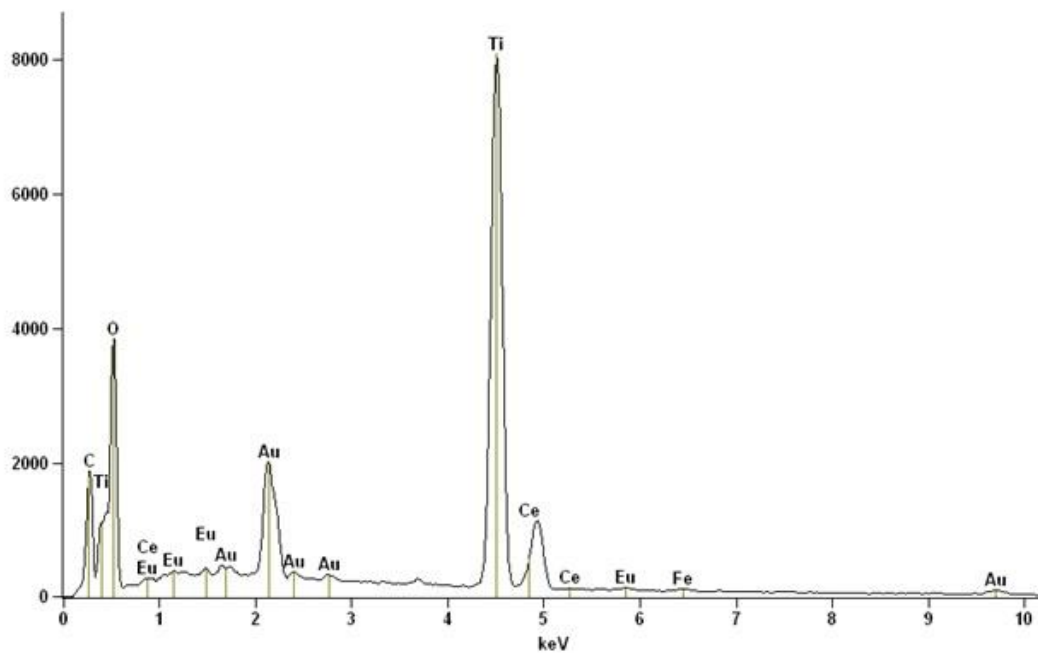


Figura 32: Espectro de EDS das fibras dopadas com 5% de európio e 1% de cério.

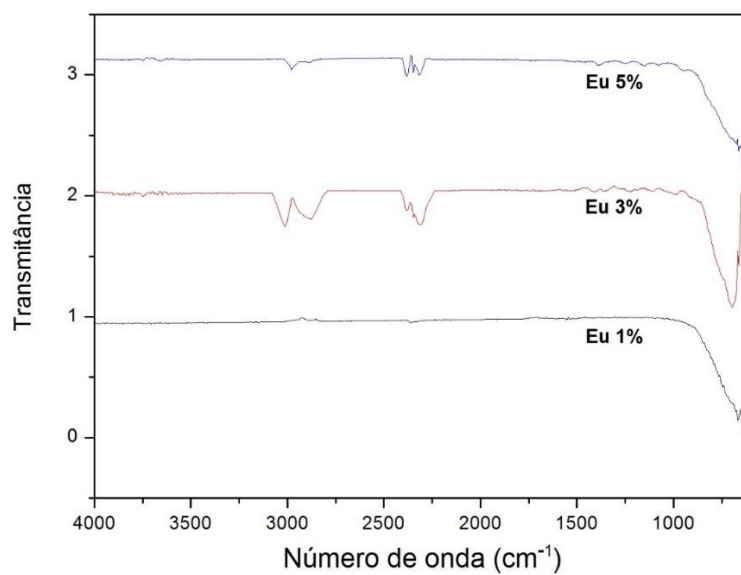


Figura 33: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu calcinadas a 500°C

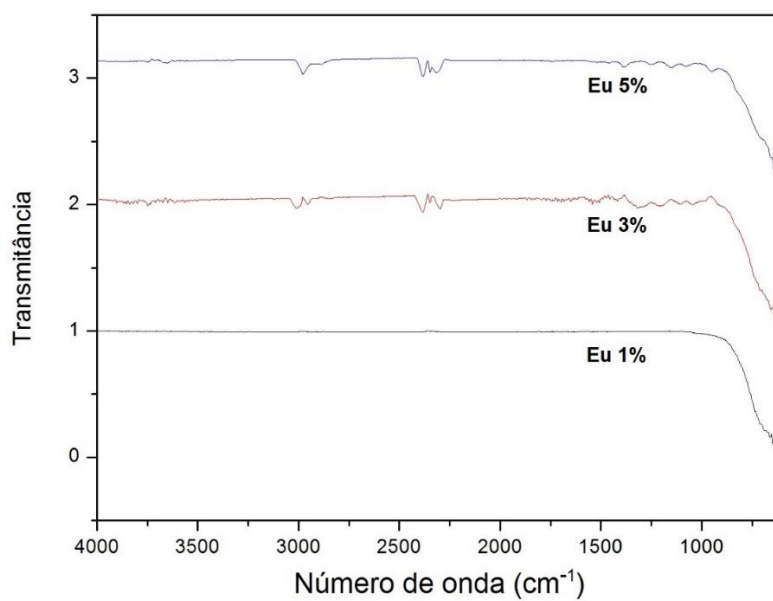


Figura 34: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu calcinadas a 700°C

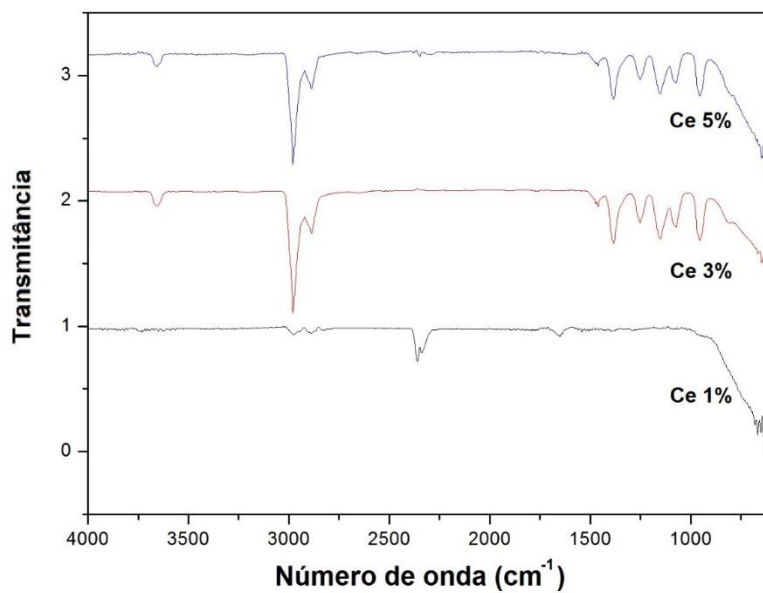


Figura 35: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Ce calcinadas a 500°C

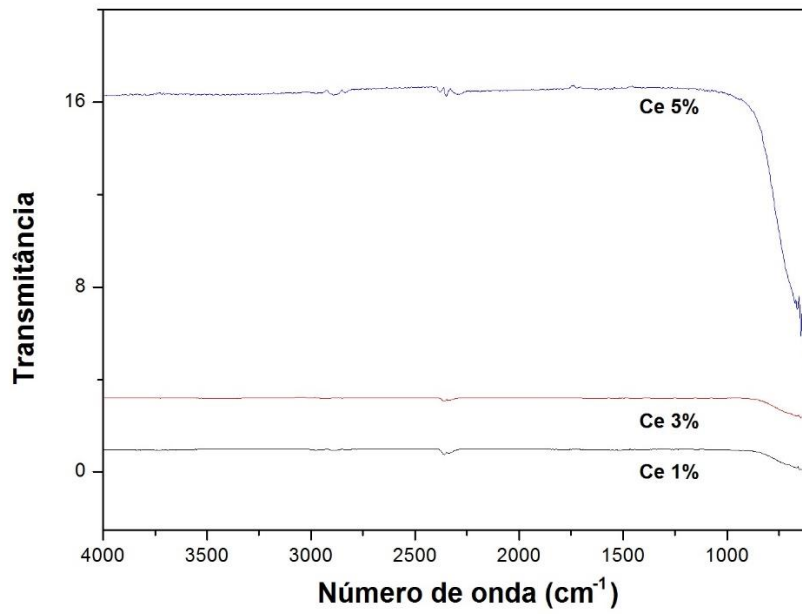


Figura 36: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Ce calcinadas a 700°C

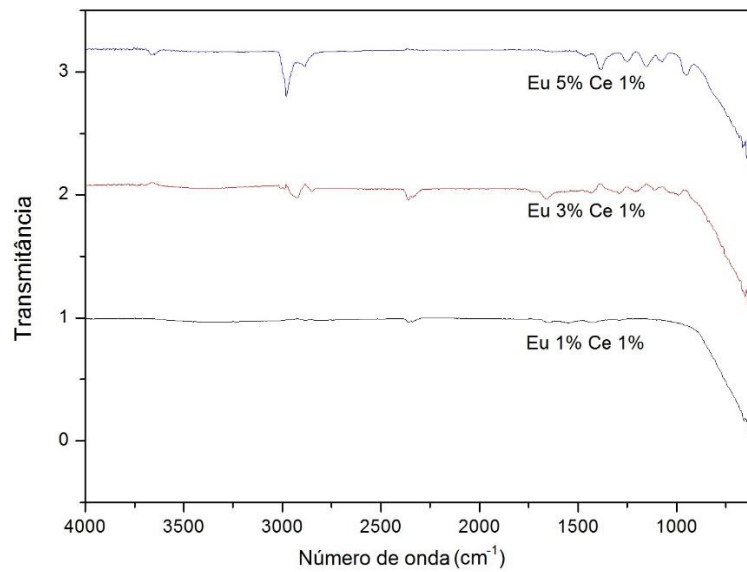


Figura 37: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu e Ce calcinadas a 500°C

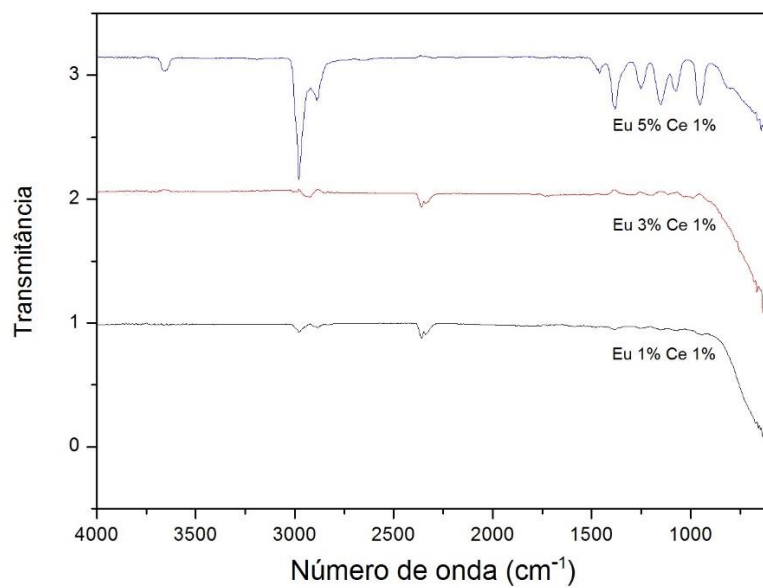


Figura 38: Espectros na região do infravermelho das fibras dopadas com Eu e Ce calcinadas a 700°C

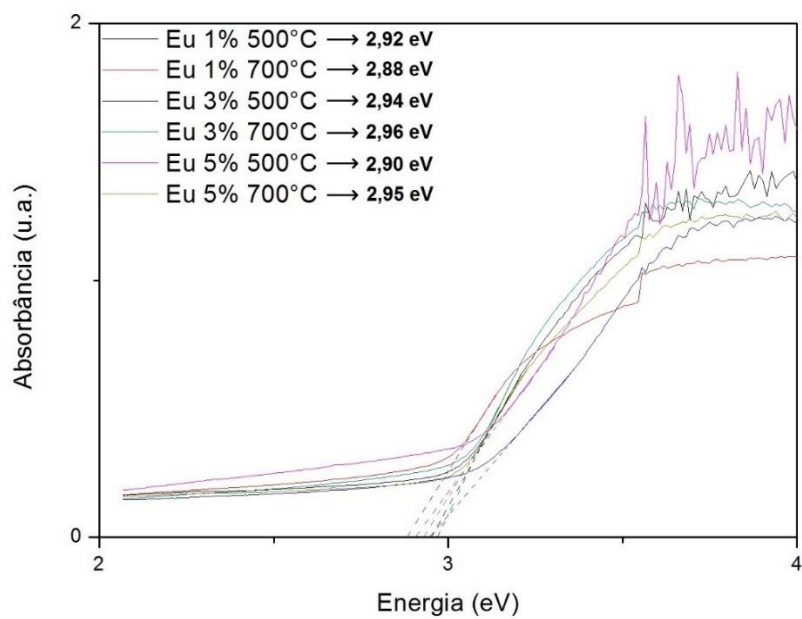


Figura 39: Espectro ultravioleta visível das fibras de TiO₂ dopadas com Eu.

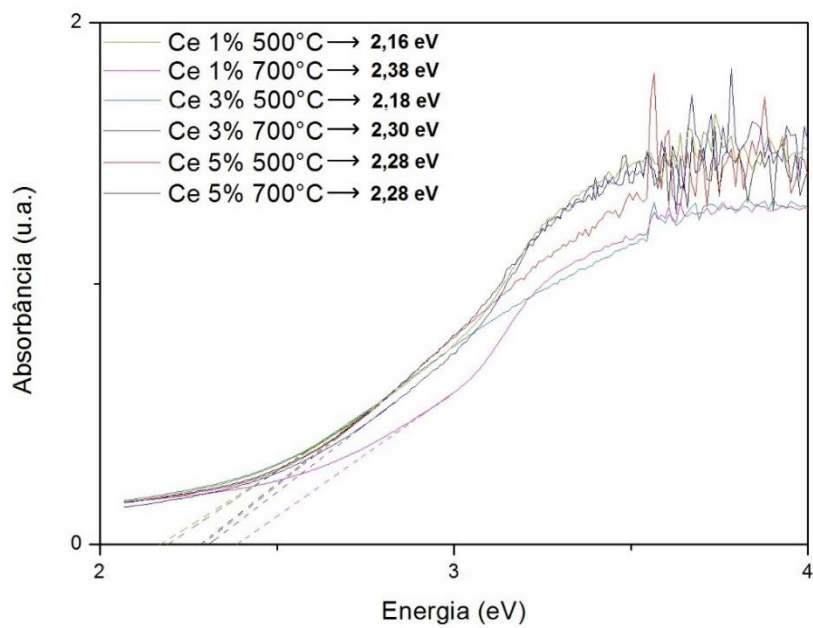


Figura 40: Espectro ultravioleta visível das fibras de TiO₂ dopadas com Ce.

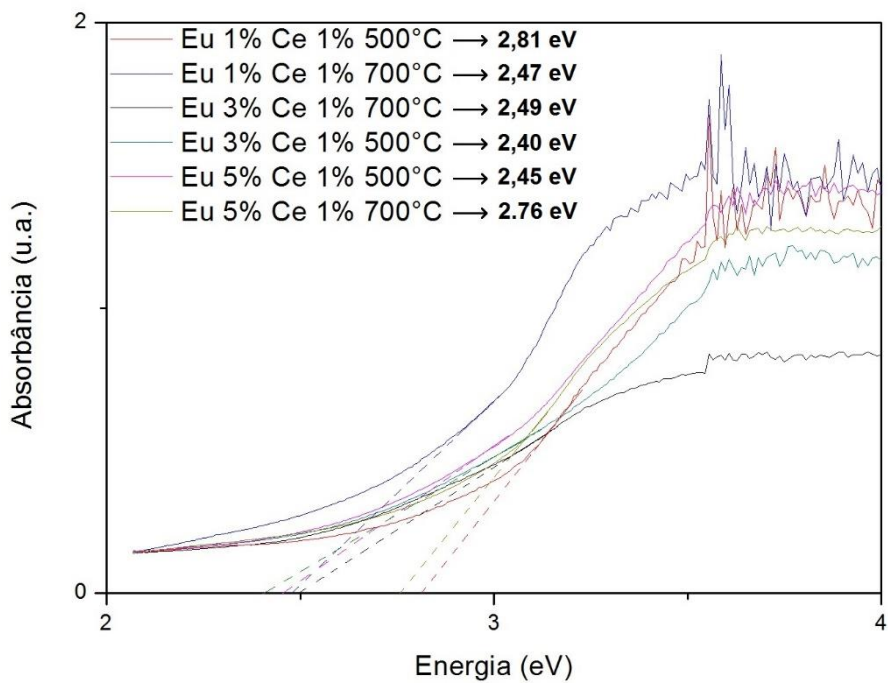


Figura 41: Espectro ultravioleta visível das fibras de TiO₂ dopadas com Ce.

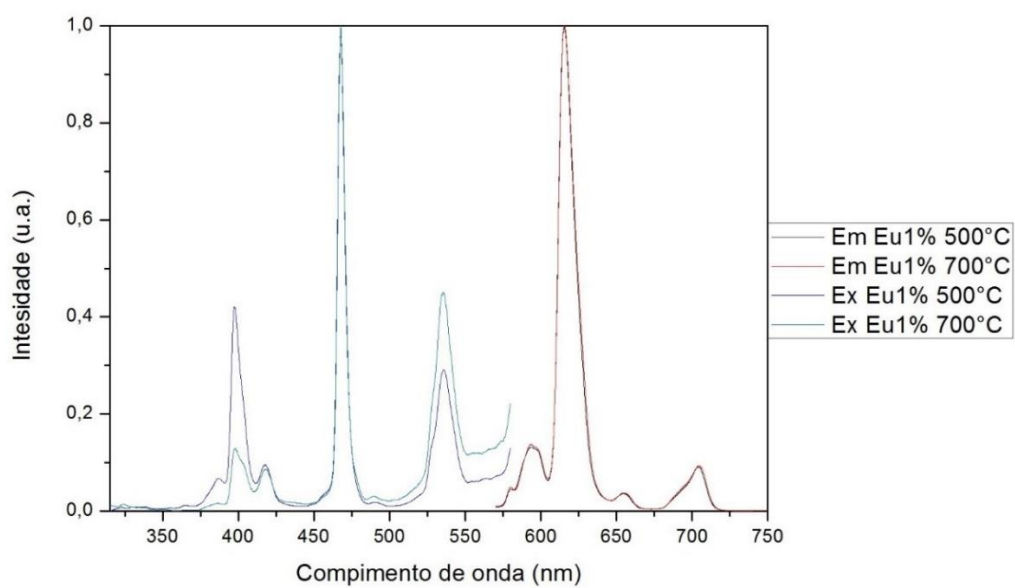


Figura 42: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 1%.

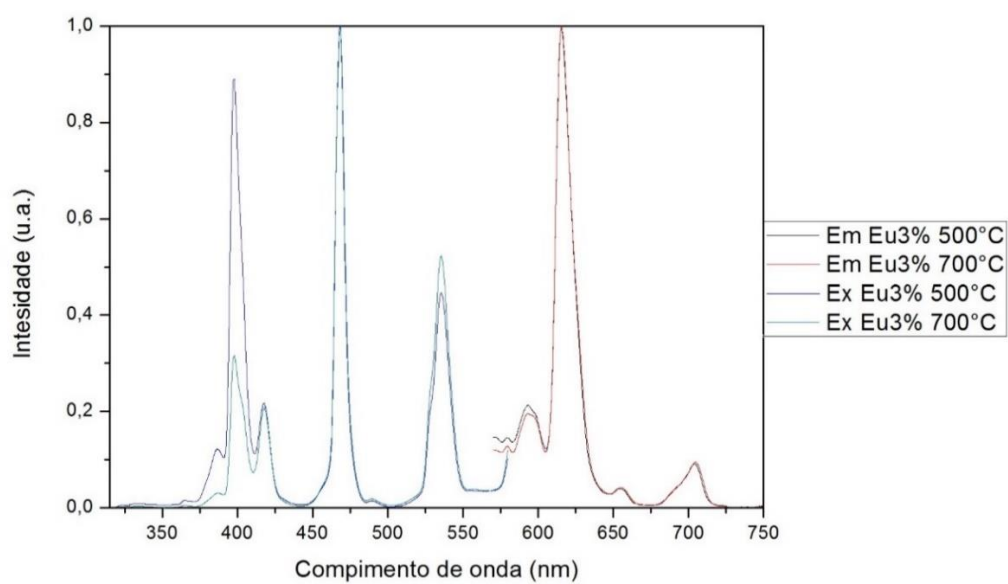


Figura 43: e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 3%.

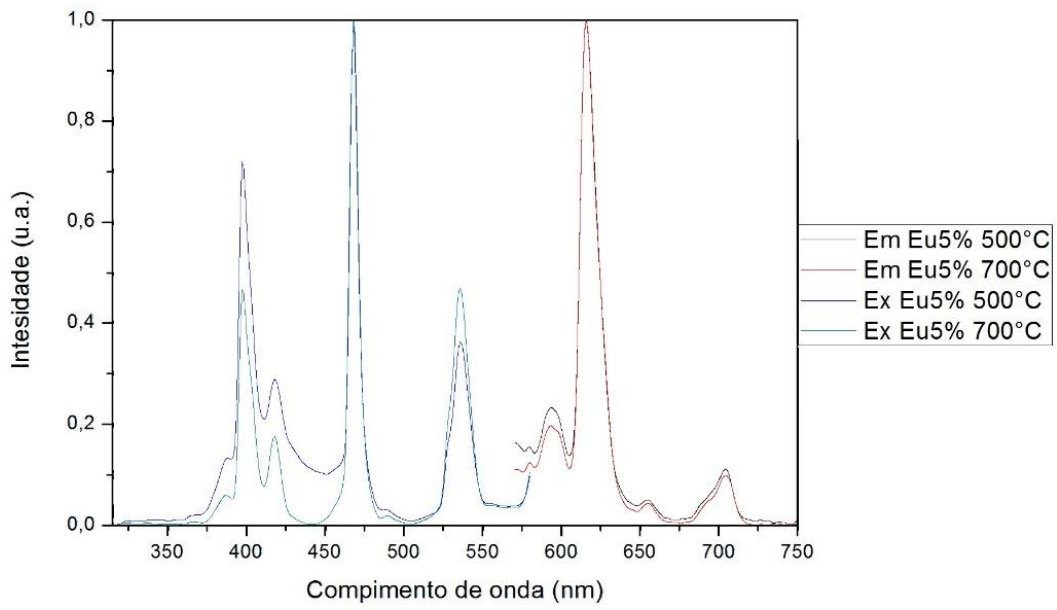


Figura 44: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 5%.

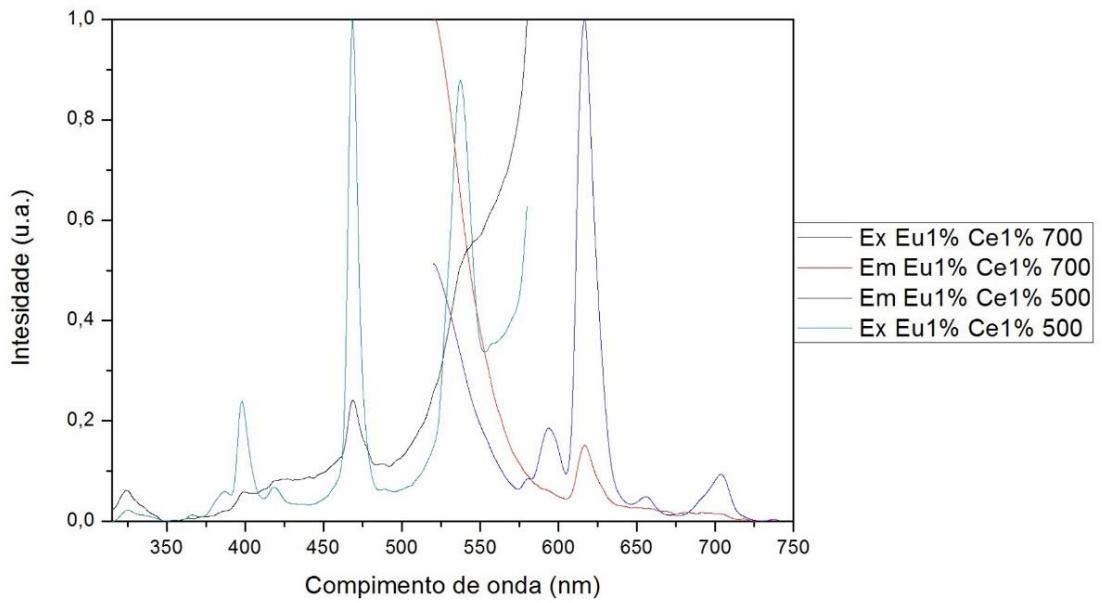


Figura 45: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 1% e Ce 1%.

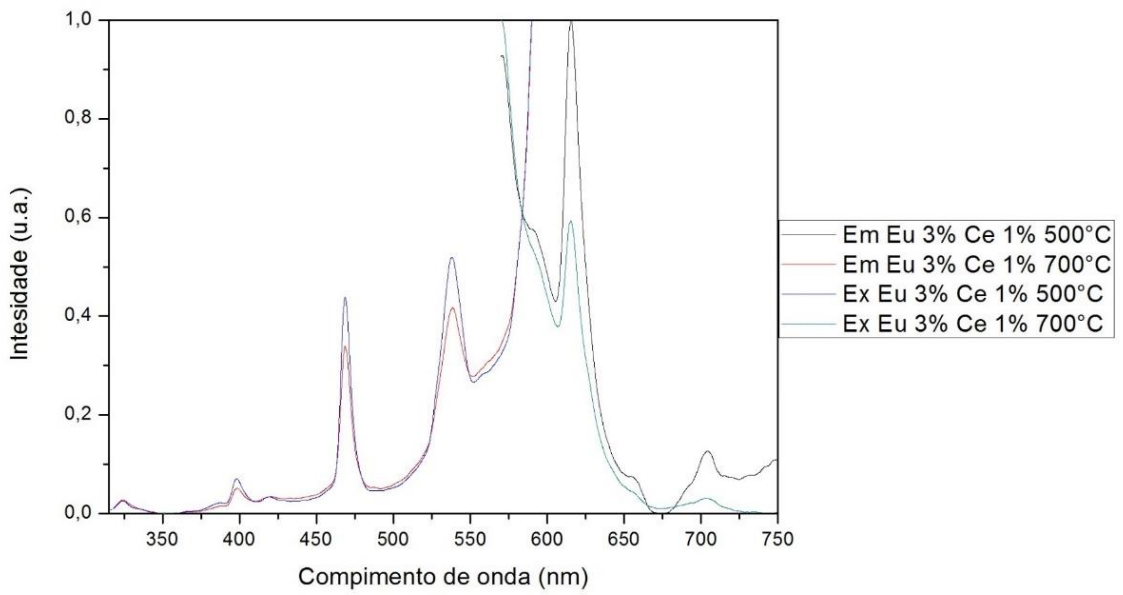


Figura 46: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 3% e Ce 1%.

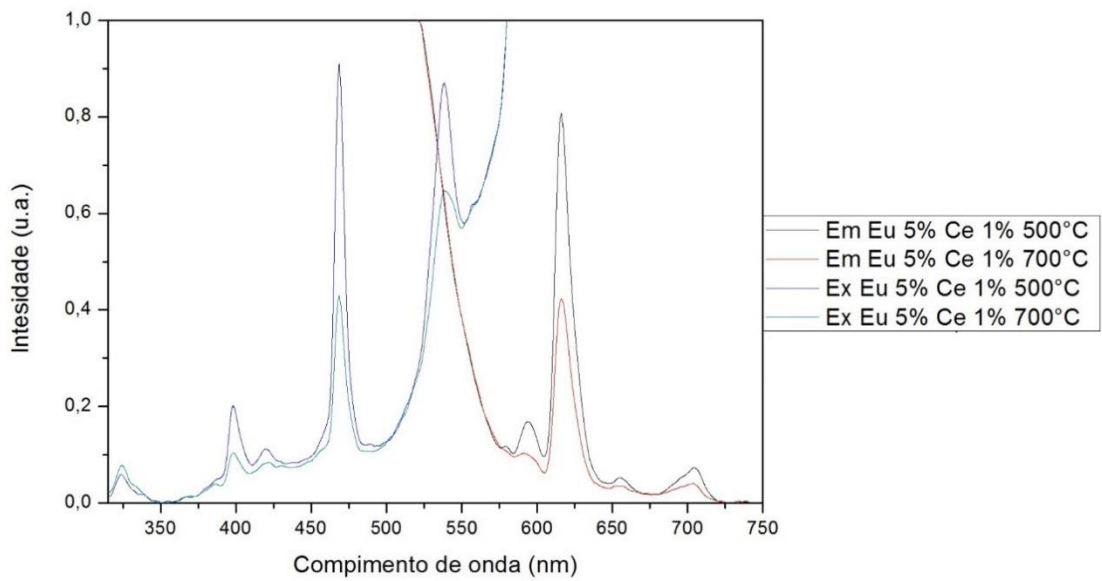


Figura 47: Emissão (Em) e excitação (Ex) das fibras dopadas com Eu 5% e Ce 1%.

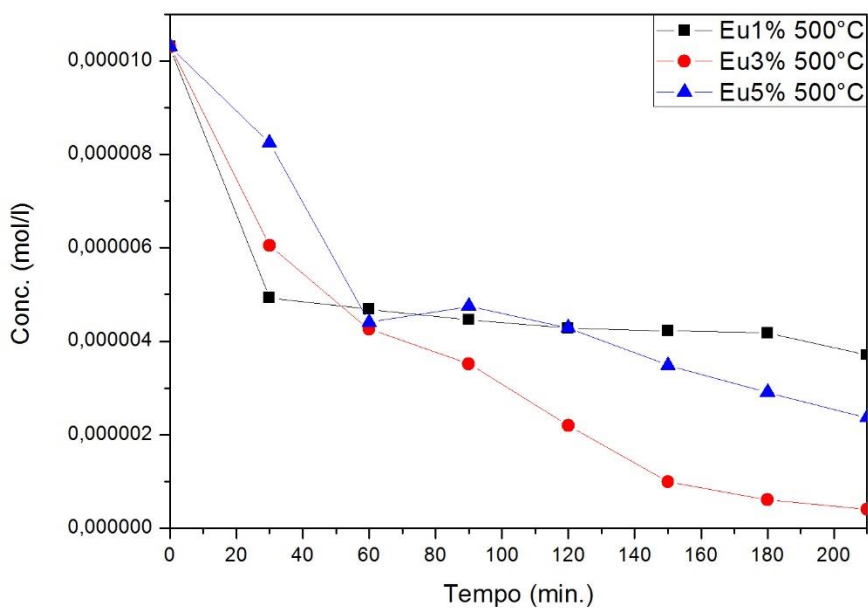


Figura 48: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu em diferentes proporções calcinadas a 500°C.

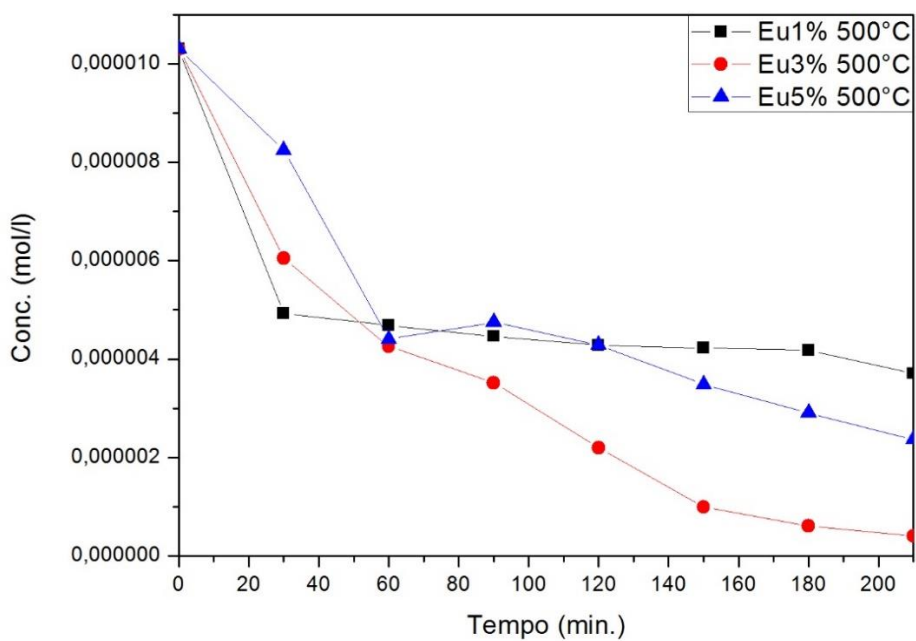


Figura 49: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu em diferentes proporções calcinadas a 700°C

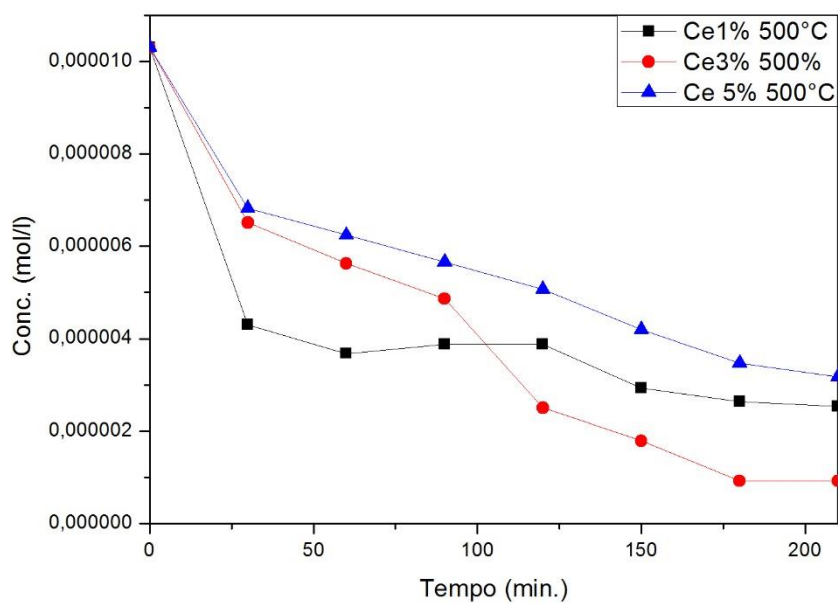


Figura 50: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Ce em diferentes proporções calcinadas a 500°C.

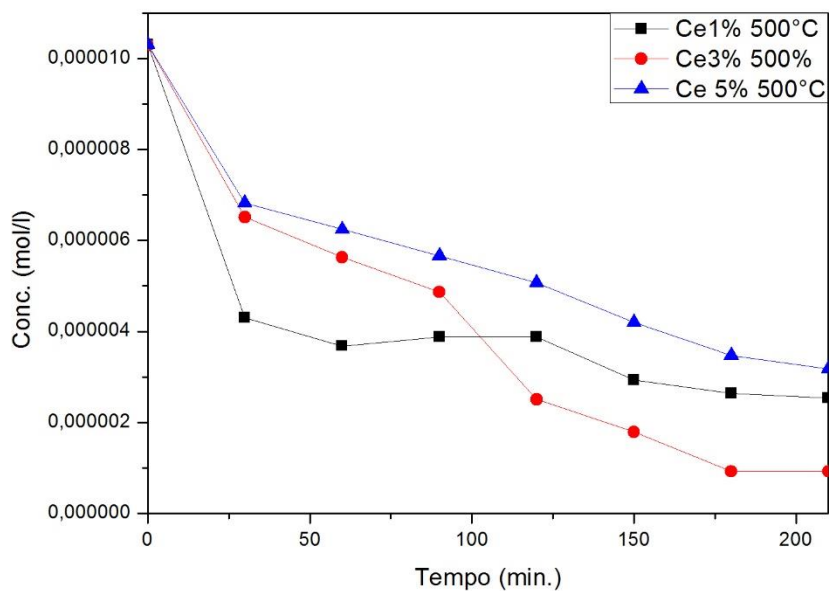


Figura 51: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Ce em diferentes proporções calcinadas a 700°C.

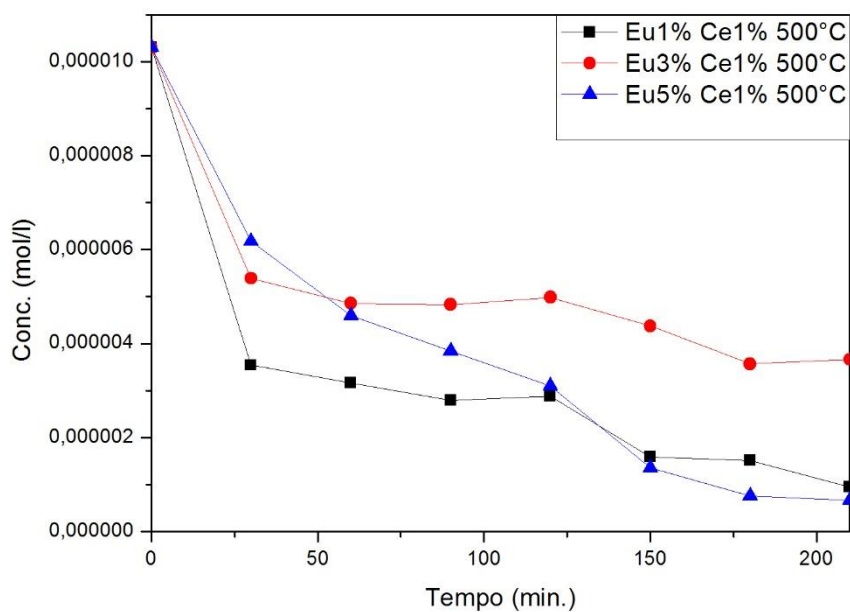


Figura 52: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu e Ce em diferentes proporções calcinadas a 500°C.

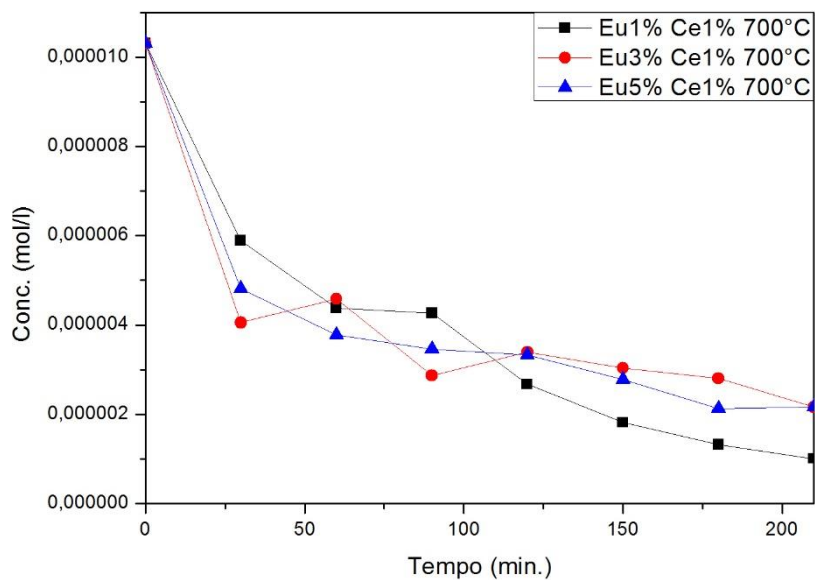


Figura 53: Curvas de degradação de VM em função do tempo quando catalisadas por fibras de dopadas com Eu e Ce em diferentes proporções calcinadas a 700°C.