

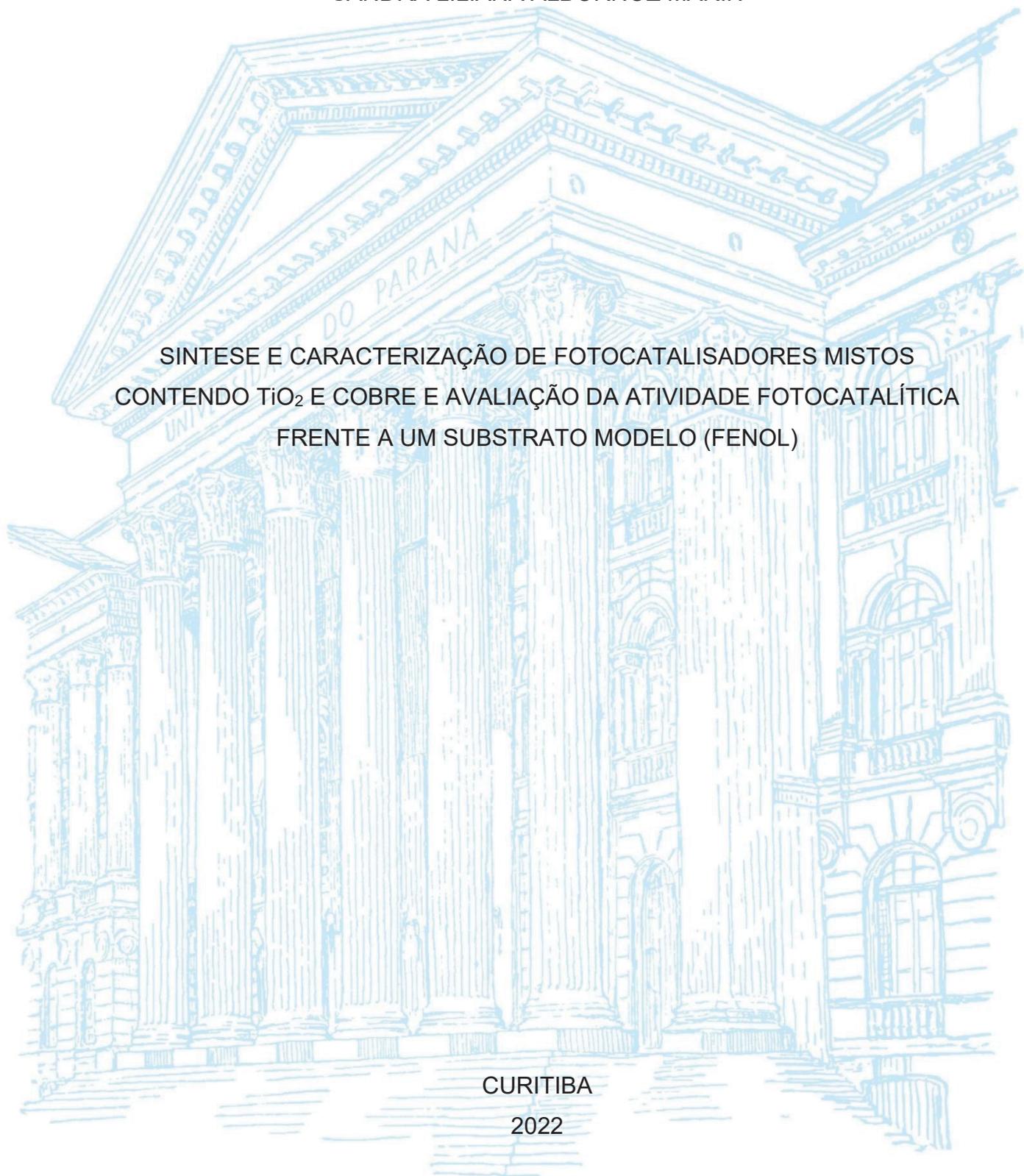
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SANDRA LILIANA ALBORNOZ MARIN

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES MISTOS  
CONTENDO  $\text{TiO}_2$  E COBRE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA  
FRENTE A UM SUBSTRATO MODELO (FENOL)

CURITIBA

2022



SANDRA LILIANA ALBORNOZ MARIN

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES MISTOS  
CONTENDO TiO<sub>2</sub> E COBRE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA  
FRENTE A UM SUBSTRATO MODELO (FENOL)

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora

CURITIBA

2022

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

A339s Albornoz Marin, Sandra Liliana

Síntese e caracterização de fotocatalisadores mistos contendo  $\text{TiO}_2$  e cobre e avaliação da atividade fotocatalítica frente a um substrato modelo (fenol) [recurso eletrônico] / Sandra Liliana Albornoz Marin – Curitiba: UFPR, 2022.

Tese (Doutorado) apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora

1. Química. 2. Semicondutores. I. Peralta-Zamora, Patricio Guillermo.  
II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD 540

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB-9/1563

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **SANDRA LILIANA ALBORNOZ MARIN** intitulada: **Síntese e caracterização de fotocatalisadores mistos contendo TiO<sub>2</sub> e Cobre e avaliação da atividade fotocatalítica frente a um substrato modelo (fenol)**, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 14 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

15/12/2022 10:05:14.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

02/01/2023 11:22:43.0

ELAINE REGINA LOPES TIBURTIUS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Assinatura Eletrônica

15/12/2022 11:23:28.0

MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

15/12/2022 11:05:44.0

FREDERICO LUIS FELIPE SOARES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

15/12/2022 11:18:14.0

MARCUS VINICIUS DE LIZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ )

*A meu companheiro de vida o William, sempre ao teu lado as coisas ficam melhor e  
a minha mãe Carmen Marin por tudo o amor, dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus agradecimentos ao meu orientador o Prof. Patricio Peralta Zamora por ter me dado a oportunidade de ingressar no grupo de pesquisa Tecnotrater e ser sua aluna num dia em que a minha situação no Brasil estava confusa, muito obrigada também pela paciência e pela confiança.

Aos professores Bruno J. Gonçalves da Silva, Frederico L. F. Soares, e Marcio E. Vidotti, pois fizeram parte de tudo este processo desde a avaliação do projeto de ingresso ao doutorado, como da revisão dos meus relatórios e a participação na banca de qualificação. Muito obrigada por ajudar a melhorar meu trabalho.

Aos excelentes professores das disciplinas que eu cursei e ao programa de pós-graduação em Química PPGQ.

Aos laboratórios multiusuários FTIR, UV-Vis-NIR, DRX.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises de (MEV, TEM SAED, Raman, CL).

Ao professor Kit H. Bowen do *Department of Chemistry, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, United States*; por ter me aceito no seu grupo de pesquisa para fazer o período de intercâmbio no exterior e ao grupo *Surface Team* (Michael Denchy, Benjamin Bilik, Lucas Hansen e Francisco Lizano) pelos ensinamentos na área de clusters foi um período de muito aprendizado.

Ao órgão de fomento CAPES pela concessão da Bolsa de Doutorado

As minhas colegas de trabalho Larissa Bach, Anne Raquel Sotiles e a Alana Deduck pela ajuda no laboratório.

As pessoas que me ajudaram, e que ao mesmo tempo construí amizade, a Priscila Lagner foi a primeira pessoa que me recebeu no laboratório e sempre esteve disposta para me ajudar, inclusive até o final desta etapa, a Leticia Teixeira Bertagi pela amizade e parceria acadêmica em congressos, palestras e viagens, a Letícia Polli Glugoski pela amizade e conversas, e finalmente a Sheila de Oliveira amiga sempre disposta e preocupada por mim.

À família da Cunha professor Claudio da Cunha, Abigail Morais da Cunha, Rafael, Ariel e Amanda por acolherem-nos sempre como uma família em Curitiba.

À minha Família toda na Colômbia (mãe, irmãs, irmão, sobrinhos, sogros, cunhados) que mesmo longe e com anos de ausência sempre estiveram atentos a nossas preocupações e emoções, agradeço também in memoriam a Ana López porque sempre acreditou em nossos sonhos.

As minhas amigas da Colômbia que sempre torcem por mim (Niyireth e Mary) e a Alice Burns amiga em Tennessee.

Ao meu querido esposo e cúmplice William Sánchez um agradecimento especial, agradeço a ele tudo o apoio que me brindou nesta etapa, pois fomos juntos que decidimos deixar o país e empreender novas metas, sempre está torcendo por mim, me ajuda e me apoia em cada decisão que eu tomo.

E finalmente sou grata da oportunidade que tive de aprender e crescer como profissional no Brasil além de fazer o intercâmbio nos Estados Unidos, pois, estando fora do meu país de origem a Colômbia valorizo ainda mais a educação pública de qualidade.

Obrigada a todos!!

## RESUMO

O dióxido de titânio tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador em estudos de degradação de poluentes devido à alta eficiência em processos de fotodecomposição. No entanto, a aplicação é limitada à região UV. Nesse sentido, é necessário a modificação do  $\text{TiO}_2$  com o objetivo de ativar os processos fotocatalíticos mediante luz visível para que sejam economicamente viáveis de maneira a favorecer aplicações em maior escala. Assim, o presente trabalho trata da síntese de fotocatalisadores mistos contendo dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$  e diversas formas de cobre (Cu,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Na primeira parte a síntese dos fotocatalisadores mistos contendo dióxido de titânio e cobre metálico ( $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ) seguiu duas rotas de síntese: a primeira foi o método de impregnação úmida e a segunda o método de foto deposição *in situ*. Na segunda parte a síntese dos fotocatalisadores mistos contendo dióxido de titânio e óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ ), também seguiu duas rotas de síntese: a primeira foi pelo método sol-gel e precipitação da ureia, e a segunda metodologia foi por impregnação úmida. A terceira parte da síntese dos fotocatalisadores mistos contendo óxido de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ ) seguiu a rota de síntese precipitação assistida por ultrassom. Após sintetizados os materiais, foram caracterizados mediante diversas técnicas instrumentais como MEV-EDS, MET-SAED, DRX, Raman, FTIR, UV-Vis e DRS. As técnicas MEV-MET-EDS permitiram análises morfológicas e elementares, confirmando a presença de cobre e a sua homogênea distribuição na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Na mesma linha, as caracterizações por DRX e Raman permitiram inferir a cristalinidade dos materiais, um fator importante na determinação da taxa de separação/recombinação e da mobilidade de carga nos fotocatalisadores. Os materiais foram avaliados quanto à degradação de um substrato modelo (fenol), assim como o seu uso em processos de fotocatalise mediados por diversas fontes de radiação artificial (UV, UV-Vis e Visível). Na avaliação da degradação do fenol mediante radiação UV-Vis os materiais mistos não apresentaram melhora quando comparado com o material de referência AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25. Também, quando avaliados com radiação visível LED, os materiais se apresentaram mais eficientes na degradação quando comparado com o mesmo material de referência. No processo fotocatalítico de cada sistema foi proposto um provável mecanismo de transferência dos portadores de carga, destacando-se a fotocatalise plasmônica assim como também as heterojunções tipo II. Finalmente os resultados sugerem um potencial uso dos materiais contendo  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  em processos fotocatalíticos mediado com luz visível orientados à degradação de substrato modelo fenol em solução aquosa.

**Palavras-chave:** Ativação Plasmônica, Heterojunções, Luz visível, Fenol, fotodegradação.

## ABSTRACT

Titanium dioxide has been widely used as a photocatalyst in pollutant degradation studies due to its high efficiency in photodecomposition processes. However, the application is limited to the UV region. In this sense, it is necessary to modify the TiO<sub>2</sub> to activate the photocatalytic processes through visible light and become economically viable on an industrial scale. Therefore, the present work involves the synthesis of mixed photocatalysts having titanium dioxide TiO<sub>2</sub> and various forms of copper (Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O). In the first part, the synthesis of mixed photocatalysts holding titanium dioxide and metallic copper (Cu/TiO<sub>2</sub>) followed two synthesis routes: the first was the wet impregnation method and the second *in-situ* photo deposition method. In the second part, the synthesis of mixed photocatalysts containing titanium dioxide and copper (II) oxide (CuO-TiO<sub>2</sub>), also followed two synthesis routes: the first was by the sol-gel method and urea precipitation, and the second method was by wet impregnation. The third part of the synthesis of mixed photocatalysts having copper(I) oxide (Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>) followed the ultrasound-assisted precipitation synthesis route. After synthesized, the materials were characterized using several instrumental techniques such as SEM-EDS, MET-SAED, XRD, Raman, FTIR, UV-Vis and DRS. The SEM-TEM-EDS techniques allowed morphological and elemental analyses, confirming the presence of copper and its homogeneous distribution on the TiO<sub>2</sub> surface. Along the same lines, characterizations by XRD and Raman allowed inferring the crystallinity of the materials, an important factor in finding the rate of separation/recombination and charge mobility in photocatalysts. These materials were evaluated for the degradation of a model substrate (phenol) as well as their use in photocatalysis processes mediated by different sources of artificial radiation (UV, UV-Vis and Visible light). In the evaluation of the degradation of phenol mediated by UV-Vis radiation, the mixed materials did not phenol show improvement when compared to the reference material AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25. On the other hand, when evaluated with visible radiation LED, the materials were more efficient in the degradation when compared with the same reference material. In the photocatalytic process of each system, a probable transfer mechanism of charge carriers was proposed, and the most efficient were plasmonic photocatalysis as well as type II heterojunctions. Finally, the results suggest a potential use of materials containing TiO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O in visible light-mediated photocatalytic processes aimed at the degradation of a phenol model substrate in aqueous solution.

**Keywords:** Plasmonic Activation, Heterojunctions, Visible Light, Phenol, photodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FORMAÇÃO DE UMA BANDA ELETRÔNICA.....	24
FIGURA 2 – DIAGRAMAS DE BANDAS TÍPICAS PARA METAIS (A) SEMICONDUCTORES (B) E ISOLANTES (C).....	25
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS TRÊS TIPOS DE HETEROJUNÇÕES CONVENCIONAIS.....	28
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS EM UMA HETEROJUNÇÃO P-N.....	29
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS FOTOGERADAS EM UMA JUNÇÃO SCHOTTKY.....	30
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS FOTOGERADAS EM UM ESQUEMA-Z DIRETO.....	31
FIGURA 7 – METODOLOGIAS FÍSICAS E QUÍMICAS PARA O PREPARO DE FOTOCATALISADORES.....	32
FIGURA 8 – TIPOS DE NANOESTRUTURAS CORE-SHELL.....	34
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE UM SEMICONDUTOR.....	36
FIGURA 10 – POSIÇÕES DAS BANDAS DE CONDUÇÃO E DE VALÊNCIA E VALORES DE ENERGIA DE BAND GAP DE ALGUNS DOS SEMICONDUCTORES MAIS UTILIZADOS EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE.....	37
FIGURA 11 – MODELO ESTRUTURAL DO $\text{TiO}_2$ , REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DE RUTILO (A) E DA ANATASE (B).....	38
FIGURA 12 – POSSÍVEIS ALINHAMENTOS DE BANDA DA HETEROJUNÇÃO ANATASE/RUTILO NO $\text{TiO}_2$ .....	41
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE $\text{Cu/TiO}_2$ SOB RADIAÇÃO UV.....	44
FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE $\text{Cu/TiO}_2$ SOB LUZ VISÍVEL E DO EFEITO RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE.....	45

FIGURA 15– POSIÇÕES DAS BANDAS E <i>BAND GAP</i> DE DIÓXIDO DE TITANIO (ANATASE E RUTILO) E ÓXIDOS DE COBRE .....	47
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DE TiO <sub>2</sub> DOPADO COM CuO SOB RADIAÇÃO UV .....	48
FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DE TiO <sub>2</sub> DOPADO COM Cu <sub>2</sub> O SOB RADIAÇÃO UV .....	49
FIGURA 18– REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE TiO <sub>2</sub> DOPADO COM Cu <sub>2</sub> O SOB LUZ VISIVEL .....	50
FIGURA 19 – FLUXOGRAMA DA ESTRATEGIA DE TRABALHO .....	55
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SINTESE DO FOTOCATALISADOR Cu@TiO <sub>2</sub> .....	57
FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SINTESE DO FOTOCATALISADOR Cu/TiO <sub>2</sub> FDIIns.....	58
FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SINTESE DO FOTOCATALISADOR CuO/TiO <sub>2</sub> SG .....	59
FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SINTESE DO FOTOCATALISADOR CuO/TiO <sub>2</sub> IU.....	60
FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SINTESE DO FOTOCATALISADOR Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS .....	61
FIGURA 25 – ESQUEMA DE REATOR FOTOQUÍMICO PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FOTOCATALISE COM DIVERSAS FONTES DE RADIAÇÃO.....	63
FIGURA 26 – ESPECTROS UV-Vis DOS PADRÕES DE FENOL (A) E CURVA ANALÍTICA $\lambda = 270$ NM (B) .....	66
FIGURA 27 – EVOLUÇÃO TÍPICA DO ESPECTRO UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL COM AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25 FRENTE RADIAÇÃO UVC.....	66
FIGURA 28 – CROMATOGRAMAS DOS PADRÕES DE FENOL E CURVA ANALÍTICA .....	67

FIGURA 29 – CROMATOGRAMAS OBTIDOS DA AVALIAÇÃO POR ADSORÇÃO DO FENOL NO FOTOCATALISADOR (A) ZOOM DOS CROMATOGRAMAS (B), ESPECTROS UV-Vis (C) E TAXAS DE REMOÇÃO DE FENOL (D).....	68
FIGURA 30 – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FOTÓLISE (A) UVA-Vis (B) UVC-Vis.....	69
FIGURA 31 – CROMATOGRAMA DOS PADRÕES SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MONITORADO POR LC-DAD.....	71
FIGURA 32 – CROMATOGRAMAS QUE MOSTRAM A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL NAS CONDIÇÕES DO PONTO CENTRAL (TRIPLICATA).....	72
FIGURA 33 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO E AVALIAÇÃO DE AJUSTE A MODELOS CINÉTICOS DOS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O PONTO CENTRAL EXPERIMENTOS 5,6 E 7....	73
FIGURA 34 – DIAGRAMA DE PARETO E REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DOS EFEITOS.....	73
FIGURA 35 – REPRESENTAÇÃO DAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES ENTRE FENOL E TiO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO PH.....	74
FIGURA 36 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SUGERIDA PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL POR TiO <sub>2</sub> .....	75
FIGURA 37 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS: NANOPARTICULAS DE COBRE E MATERIAL CORE-SHELL Cu@TiO <sub>2</sub> .....	76
FIGURA 38 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA NPS Cu MOSTRANDO O PROCESSO DE CRESCIMENTO .....	77
FIGURA 39 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS PARA NPS Cu (A E D) Cu <sub>3,0%</sub> @TiO <sub>2</sub> (B E E) Cu <sub>0,5%</sub> @TiO <sub>2</sub> (C E F) .....	78
FIGURA 40 – IMAGENS MEV E MAPEAMENTO QUÍMICO DE NPS Cu (A) E DE Cu <sub>0,5%</sub> @TiO <sub>2</sub> (B).....	79

FIGURA 41 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DO MATERIAL Cu@TiO <sub>2</sub> (A-C) Cu <sub>3,0%</sub> @TiO <sub>2</sub> (D-F) Cu <sub>0,5%</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	80
FIGURA 42 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE NANOPARTICULAS DE COBRE E DOS MATERIAIS Cu@TiO <sub>2</sub> EM DIFERENTES PROPORÇÕES E AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 .....	82
FIGURA 43 –ESPECTRO INFRAVERMELHO DE NANOPARTICULAS DE COBRE, E DOS MATERIAIS Cu@TiO <sub>2</sub> E AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 .....	83
FIGURA 44 –ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS Cu@TiO <sub>2</sub> E AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 .....	84
FIGURA 45 –ESPECTRO UV-VIS DE NANOPARTICULAS DE COBRE E DOS MATERIAIS Cu@TiO <sub>2</sub> E AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25.....	85
FIGURA 46 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DO Cu <sub>3,0%</sub> @TiO <sub>2</sub> E PADRÃO DE AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25...	87
FIGURA 47– ESPECTRO DE CATODOLUMINSCENCIA DE AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 E Cu <sub>3,0%</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	87
FIGURA 48– ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA HALOGENA XELUX (A) ZOOM INSERTE DA FIGURA 48 A LINHA PONTEADA VERMELHA INDICANDO EMISSÃO NA REGIÃO UV (B) INTENSIDADE DE EMISSÃO UVA E UVC LÂMPADA HALOGENA XELUX (C) E ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE FILTROS UV (D) ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA LED (E).....	89
FIGURA 49 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTOLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu <sub>0,5%</sub> @TiO <sub>2</sub> , Cu <sub>1,0%</sub> @TiO <sub>2</sub> , Cu <sub>3,0%</sub> @TiO <sub>2</sub> , Cu <sub>6,0%</sub> @TiO <sub>2</sub> MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B) .....	90
FIGURA 50– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO Cu@TiO <sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-Vis.....	92

FIGURA 51 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO FOTOCATALISADORES AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25, Cu0,5%@TiO <sub>2</sub> E Cu3,0%@TiO <sub>2</sub> FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	93
FIGURA 52– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25, Cu1,0%@TiO <sub>2</sub> Cu0,5%@TiO <sub>2</sub> E Cu3,0%@TiO <sub>2</sub> FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	94
FIGURA 53– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO Cu@TiO <sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISIVEL .....	95
FIGURA 54 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns ....	96
FIGURA 55 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1M (A) E Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 12% (B) E ESPECTRO EDS Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1M (C) Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 12% (D) .....	97
FIGURA 56 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1M (A) E Cu/TiO <sub>2</sub> FDins 12% (B).....	98
FIGURA 57 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DO MATERIAL Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1 M (A-C) E Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 12% (D-F) .....	99
FIGURA 58 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM AREA SELECIONADA SAED DOS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1M (A) Cu/TiO <sub>2</sub> FDINS 12% (B) .....	100
FIGURA 59 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS Cu-TiO <sub>2</sub> FDIns E AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 .....	101
FIGURA 60 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns, AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 E NPS DE COBRE .....	102

FIGURA 61–ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> E AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 .....	103
FIGURA 62 –ESPECTRO UV-VIS DOS MATERIAIS AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25, Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 0,1M E Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 12% EM SUSPENSÃO .....	104
FIGURA 63 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DOS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> E AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25	105
FIGURA 64 – ESPECTRO DE CATODOLUMINISCÊNCIA DO AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 E Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> .....	106
FIGURA 65 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTÓLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 0,1M E Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 12% MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	107
FIGURA 66– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-Vis .....	108
FIGURA 67 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25, E OS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 0,1M E Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 12% FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	109
FIGURA 68 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25, Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 0,1 M E Cu/TiO <sub>2</sub> FDI <sub>ns</sub> 12% FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	110

FIGURA 69– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISIVEL .....	111
FIGURA 70 – EFICIENCIA FOTOCATALITICA DA DEGRADAÇÃO DE FENOL NA PRESENÇA DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS NO SISTEMA Cu/TiO <sub>2</sub> DIFERENTE SINTESE NO TEMPO DE 120 MINUTOS .....	112
FIGURA 71 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAS SINTETIZADOS CuO-m-TiO <sub>2</sub> SG (A) m-TiO <sub>2</sub> SG (B), CuO0,06%-m-TiO <sub>2</sub> SG E (C) m-TiO <sub>2</sub> Cu0,6% SG.....	113
FIGURA 72 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS PARA O MATERIAL m-TiO <sub>2</sub> (A,D), CuO0,06%-m-TiO <sub>2</sub> (B,E) E CuO0,6%- m TiO <sub>2</sub> (C,F) .....	114
FIGURA 73 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS m-TiO <sub>2</sub> (A), CuO0,06%-m-TiO <sub>2</sub> (B) E CuO0,6%- m-TiO <sub>2</sub> (C).....	115
FIGURA 74 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DO m-TiO <sub>2</sub> (A, B), CuO0,06%- m-TiO <sub>2</sub> (C, D) E CuO0,6%- m-TiO <sub>2</sub> (E, F) .....	116
FIGURA 75 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS m-TiO <sub>2</sub> E m-TiO <sub>2</sub> CuO0,06% m-TiO <sub>2</sub> CuO0,6%.....	118
FIGURA 76 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS m-TiO <sub>2</sub> , CuO0,06%-m-TiO <sub>2</sub> E CuO0,6% m-TiO <sub>2</sub> .....	119
FIGURA 77 – ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS m-TiO <sub>2</sub> , m-TiO <sub>2</sub> CuO0,06% E m-TiO <sub>2</sub> CuO0,6% .....	120
FIGURA 78 –ESPECTRO UV-Vis DOS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> SG.....	121
FIGURA 79 –ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DO m-TiO <sub>2</sub> , CuO 0,06% m-TiO <sub>2</sub> E CuO 0,6% m-TiO <sub>2</sub> .....	121
FIGURA 80 – ESPECTRO DE CATODOLUMINISCÊNCIA DO MATERIAL CuO0,6%-m-TiO <sub>2</sub> SG.....	122
FIGURA 81 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTOLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO <sub>2</sub> , CuO0,06%-m-TiO <sub>2</sub> ,	

CuO0,6%-m-TiO <sub>2</sub> MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSUEDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	123
FIGURA 82 – PROPOSTA DE MECANISMO DA INATIVAÇÃO DO MATERIAL MISTO CuO-m-TiO <sub>2</sub> SG NA DEGRADAÇÃO DO FENOL .....	124
FIGURA 83 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO <sub>2</sub> , CuO0,06%-m-TiO <sub>2</sub> , CuO0,6%-m-TiO <sub>2</sub> FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	126
FIGURA 84– PROPOSTA DE MECANISMO DA INATIVAÇÃO DO MATERIAL MISTO CuO-m-TiO <sub>2</sub> SG NA DEGRADAÇÃO DO FENOL .....	126
FIGURA 85 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO <sub>2</sub> , CuO0,06%-m-TiO <sub>2</sub> , CuO0,6%-m-TiO <sub>2</sub> FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B) .....	127
FIGURA 86 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAS SINTETIZADOS CuO-TiO <sub>2</sub> IU .....	128
FIGURA 87 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS PARA O MATERIAL CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% (A-C) E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% (B-D) .....	128
FIGURA 88 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% (A) CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% (B).....	130
FIGURA 89 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DO CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% (A-C) CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% (D-F).....	131
FIGURA 90 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM AREA SELECIONADA SAED DOS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% (A) CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% (B) ..	132

FIGURA 91 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS MISTOS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25 E CuO.....	133
FIGURA 92 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS CONTENDO CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25 E CuO .....	134
FIGURA 93 – ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS CuO-TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO-TiO <sub>2</sub> IU 5%.....	135
FIGURA 94 –ESPECTRO UV-VIS DOS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU .....	136
FIGURA 95 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DOS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU .....	137
FIGURA 96 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTÓLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	138
FIGURA 97– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO CuO-TiO <sub>2</sub> IU NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-Vis.....	138
FIGURA 98 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	139
FIGURA 99 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LED) MONITORADO POR LC-DAD	

(A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B) .....	140
FIGURA 100– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO $\text{CuO-TiO}_2$ IU NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISÍVEL .....	140
FIGURA 101– EFICIENCIA FOTOCATALITICA DA DEGRADAÇÃO DO FENOL NA PRESENÇA DOS FOTOCATALISADORES SISTEMA $\text{CuO/TiO}_2$ TEMPO DE 120 MINUTOS DIFERENTES SINTESES .....	141
FIGURA 102 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAS SINTETIZADOS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS .....	142
FIGURA 103 –MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS AMOSTRA $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S1 (A-C) E AMOSTRA $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S4 (B-D).....	143
FIGURA 104 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S1(A) E $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S4 (B).....	144
FIGURA 105 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DOS MATERIAIS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS .....	145
FIGURA 106 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM AREA SELECIONADA SAED DOS MATERIAIS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS 1 (A) $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS 4 (B).....	146
FIGURA 107 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS .....	147
FIGURA 108 –ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S1 E $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S4 E MATERIAIS DE REFERÊNCIA AEROXIDE $\text{TiO}_2$ P 25 E O PADRÃO DE $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	148
FIGURA 109 –ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S1, $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS S4 E AEROXIDE $\text{TiO}_2$ P 25 .....	149
FIGURA 110 –ESPECTRO UV-VIS DOS MATERIAIS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS .....	150
FIGURA 111– ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DOS MATERIAIS $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ PAUS.....	151

FIGURA 112– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTÓLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS $Cu_2O/TiO_2$ PAUS S1 E $Cu_2O/TiO_2$ PAUS S4 MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	153
FIGURA 113– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO $Cu_2O-TiO_2$ PAUS NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-VIS .....	153
FIGURA 114– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS $Cu_2O/TiO_2$ PAUS S1 E $Cu_2O/TiO_2$ PAUS S4 FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	154
FIGURA 115– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS $Cu_2O/TiO_2$ PAUS S1 E $Cu_2O/TiO_2$ PAUS S4 FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B).....	155
FIGURA 116– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO $Cu_2O-TiO_2$ PAUS NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISIVEL .....	156
FIGURA 117 – EFICIENCIA FOTOCATALITICA DA DEGRADAÇÃO DE FENOL NA PRESENÇA DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS NO SISTEMA $Cu_2O/TiO_2$ METODOLOGIA DE SINTESE PRECIPITAÇÃO ASSITIDA POR ULTRASSOM NO TEMPO DE 120 MINUTOS .....	158

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> COM REPETIÇÃO DO PONTO CENTRAL PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL MEDIADA POR RADIAÇÃO UVA USANDO AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P 25 (FENOL: 10 mg L <sup>-1</sup> ; VOLUME: 200 mL) .....	72
TABELA 2 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu0,5%@TiO <sub>2</sub> , Cu1,0%@TiO <sub>2</sub> , Cu3,0%@TiO <sub>2</sub> , Cu6,0%@TiO <sub>2</sub> .....	91
TABELA 3 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO DE CORTE UV) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu0,5%@TiO <sub>2</sub> E Cu3,0%@TiO <sub>2</sub> .....	93
TABELA 4 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu0,5%@TiO <sub>2</sub> , Cu1,0%@TiO <sub>2</sub> E Cu3,0%@TiO <sub>2</sub> .....	94
TABELA 5 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1M E Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 12%.....	108
TABELA 6 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA	

<p>ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO UV) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDI<sub>ns</sub> 0,1M E Cu/TiO<sub>2</sub> FDI<sub>ns</sub> 12% .....</p>	109
<p>TABELA 7 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDI<sub>ns</sub> 0,1M E Cu/TiO<sub>2</sub> FDI<sub>ns</sub> 12%.....</p>	110
<p>TABELA 8 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,06% E m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,6%.....</p>	124
<p>TABELA 9 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,06%, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,6%.....</p>	126
<p>TABELA 10 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,06%, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,6% .....</p>	127
<p>TABELA 11 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO</p>	

FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% .....	138
TABELA 12 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% .....	139
TABELA 13 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5% .....	140
TABELA 14 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S1 E Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S4 .....	153
TABELA 15 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S1 E Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S4 .....	155
TABELA 16 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R <sup>2</sup> ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S1 E Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S4 .....	156

## LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ART	A transição de fase anatase para rutilo
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C18	Octadecilsilano
DAD	Detector de arranjo de diodos
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de dispersão de raios X (do inglês, <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
Eg	Energia de <i>Band gap</i>
F(R)	Função de Kubelka-Munk
FTC	Fotocatálise
HOMO	Orbital molecular preenchido de maior energia (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LHH	Lâmpada Halógena posição Horizontal
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
LQ	Quadrático Linear ( <i>Linear Quadratic</i> )
LUMO	Orbital molecular não-preenchido de menor energia (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NPs	Nanopartículas
OM	Orbital Molecular
PVP	Polivinilpirrolidona
Rad UV-Vis	Radiação na faixa ultravioleta e visível
Rad vis	Radiação na faixa visível

RPS	Ressonância Plasmônica de Superfície
SAED	Difração de Elétrons em Área Seleccionada (do inglês, <i>Selected Area Electron Diffraction</i> )
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
UV-A	Radiação na faixa ultravioleta na região A
UV-C	Radiação na faixa ultravioleta na região C
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

## NOMENCLATURA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS NESTE TRABALHO

<b>Cu@TiO<sub>2</sub></b>	Material misto core-shell contendo nanopartículas de cobre e dióxido de titânio Aeroxide TiO <sub>2</sub> P 25
<b>Cu0,5%@TiO<sub>2</sub></b>	Material core-shell com 0,5% de nanopartículas de cobre
<b>Cu1,0%@TiO<sub>2</sub></b>	Material core-shell com 1,0% de nanopartículas de cobre
<b>Cu3,0%@TiO<sub>2</sub></b>	Material core-shell com 3,0% de nanopartículas de cobre
<b>Cu6,0%@TiO<sub>2</sub></b>	Material core-shell com 6,0% de nanopartículas de cobre
<b>Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns</b>	Material misto contendo cobre metálico e dióxido de titânio Aeroxide TiO <sub>2</sub> P 25 obtido mediante metodologia foto deposição <i>in-situ</i> .
<b>Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M</b>	Material misto contendo cobre metálico e dióxido de titânio com concentração do precursor de cobre 0,1 mol L <sup>-1</sup>
<b>Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12%</b>	Material misto contendo cobre metálico e dióxido de titânio com concentração do precursor de cobre 12%
<b>CuO-mTiO<sub>2</sub> SG</b>	Material misto contendo óxido de cobre II e dióxido de titânio obtido mediante metodologia sol gel.
<b>CuO 0,06%-mTiO<sub>2</sub> SG</b>	Material misto contendo óxido de cobre II e dióxido de titânio com concentração do óxido de cobre 0,06%
<b>CuO 0,6% -mTiO<sub>2</sub> SG</b>	Material misto contendo óxido de cobre II e dióxido de titânio com concentração do óxido de cobre 0,6%
<b>CuO-TiO<sub>2</sub> IU</b>	Material misto contendo óxido de cobre II e dióxido de titânio Aeroxide TiO <sub>2</sub> P 25 obtido mediante metodologia impregnação úmida.
<b>CuO-TiO<sub>2</sub> IU 1%</b>	Material misto contendo óxido de cobre (II) e dióxido de titânio com concentração do óxido de cobre 1,0%
<b>CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5%</b>	Material misto contendo óxido de cobre (II) e dióxido de titânio com concentração do óxido de cobre 5,0%
<b>Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> PAUS</b>	Material misto contendo óxido de cobre (I) e dióxido de titânio Aeroxide TiO <sub>2</sub> P 25 obtido mediante metodologia precipitação assistida por ultrassom

**Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> PAUS S1** Material misto contendo óxido de cobre (I) e dióxido de titânio com concentração do precursor de cobre 0,3 g e concentração do dióxido de titânio 0,3 g

**Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> PAUS S4** Material misto contendo óxido de cobre (I) e dióxido de titânio com concentração do precursor de cobre 0,3 g e concentração do dióxido de titânio 1,5 g

**mTiO<sub>2</sub> SG** Material sintetizado (dióxido de titânio modificado) pela metodologia sol-gel

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\bullet\text{O}_2^-$  – Íon radical superóxido

$\bullet\text{O}_2\text{H}$  – Radical Hidroperoxila

$\bullet\text{OH}$  – Radical hidroxila

$^1\text{O}_2$  – Oxigênio singlete

$e^-$  – Elétron fotogerado

$e^-/h^+$  – Par elétron-lacuna

$E_g$  – Energia do *Band-gap*

eV – Elétron-volt

$F(R^\infty)$  – Coeficiente de absorbância

$h_f$  – Energia do fóton

$h^+$  – Lacuna fotogerada

$R^2$  -coeficiente de determinação

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	23
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	24
2.1.	MATERIAIS SEMICONDUTORES .....	24
2.2.	MODIFICAÇÃO DE SEMICONDUTORES .....	26
2.2.1.	Dopagem .....	26
2.2.2.	Heterojunções entre semicondutores .....	27
2.2.3.	Métodos de sínteses de fotocatalisadores.....	31
2.3.	FOTOCATÁLISE HETEROGENEA.....	34
2.4.	DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	37
2.4.1.	AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25 .....	40
2.4.2.	Melhoramento fotocatalítico do dióxido de titânio TiO <sub>2</sub> .....	42
2.5.	SISTEMAS FOTOCATALITICOS BASEADOS EM MATERIAIS MISTOS CONTENDO DIVERSAS FORMAS DE COBRE E DIÓXIDO DE TITANIO....	43
2.5.1.	Sistemas fotocatalíticos baseados em dióxido de titânio e cobre metálico (Cu/TiO <sub>2</sub> ) .....	43
2.5.2	Sistemas fotocatalíticos baseados em dióxido de titânio e óxidos de cobre (CuO/TiO <sub>2</sub> ; Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> ).....	46
2.5.2.1.	Heterojunção CuO-TiO <sub>2</sub> .....	47
2.5.2.2.	Heterojunção Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> .....	49
2.6	FOTOCATALISE INDUZIDA POR LUZ VISIVEL.....	51
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	54
3.1.	OBJETIVO GERAL.....	54
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	54
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	55
4.1.	REAGENTES E INSUMOS .....	55
4.2.	SÍNTESES DOS FOTOCATALISADORES .....	56
4.2.1.	Cu/TiO <sub>2</sub> pelo método de Impregnação úmida.....	56
4.2.2.	Cu/TiO <sub>2</sub> pelo método de Fotodeposição <i>in situ</i> .....	57
4.2.3.	CuO/TiO <sub>2</sub> pelo método sol gel e precipitação com uréia.....	58
4.2.4.	CuO/TiO <sub>2</sub> pelo método Impregnação úmida .....	59
4.2.5.	Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> pelo método Precipitação assistida por ultrassom .....	60
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	61

4.4	TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DO FENOL COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL .....	62
4.4.1	Ajuste cinético .....	64
4.4.2	Métodos Analíticos de Controle .....	64
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
5.1	ESTUDOS PRELIMINARES.....	65
5.1.1	Estabelecimento de técnicas analíticas de controle .....	65
5.1.1.1	<i>Espectrofotometria UV-Vis</i> .....	65
5.1.1.2	<i>Cromatografia em fase líquida</i> .....	67
5.1.2.	Estudos de degradação fotocatalítica de fenol com fotocatalisador de referência (AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25) sob radiação UV .....	68
5.2.	PARTE I: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALITICA DE MATERIAIS MISTOS CONTENDO TiO <sub>2</sub> E COBRE METÁLICO (Cu/TiO <sub>2</sub> ) .....	76
5.2.1.	Síntese de Cu/TiO <sub>2</sub> pelo método de impregnação úmida.....	76
5.2.1.1	<i>Caracterização morfológica dos materiais Cu@TiO<sub>2</sub></i> .....	77
5.2.1.2.	<i>Caracterização estrutural dos materiais Cu@TiO<sub>2</sub></i> .....	81
5.2.1.3.	<i>Propriedades ópticas e determinação do band gap dos materiais Cu@TiO<sub>2</sub></i> .....	85
5.2.1.4.	<i>Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais Cu@TiO<sub>2</sub></i> .....	89
5.2.1.4.1.	Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis .....	89
5.2.1.4.2.	Atividade fotocatalítica Sob Luz visível.....	92
5.2.2.	Síntese de Cu/TiO <sub>2</sub> pelo método de Foto deposição <i>in-situ</i> .....	96
5.2.2.1.	<i>Caracterização morfológica dos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns</i> .....	97
5.2.2.2.	<i>Caracterização estrutural dos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns</i> .....	100
5.2.2.3.	<i>Propriedades ópticas e Determinação de band gap dos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns</i> .....	104
5.2.2.4.	<i>Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns</i> .....	106
5.2.2.4.1.	Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis .....	106
5.2.2.4.2.	Atividade fotocatalítica Sob Luz visível.....	108
5.2.3.	Conclusão parcial PARTE I .....	110
5.3.	PARTE II: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALITICA DE MATERIAIS MISTOS CONTENDO TiO <sub>2</sub> E ÓXIDO DE COBRE (II) (CuO/TiO <sub>2</sub> ).....	112
5.3.1.	Síntese de CuO/TiO <sub>2</sub> pelo método Sol-Gel .....	112
5.3.1.1.	<i>Caracterização morfológica dos materiais CuO-m-TiO<sub>2</sub> SG</i> .....	112

5.3.1.2. Caracterização estrutural dos materiais CuO-m-TiO <sub>2</sub> SG .....	116
5.3.1.3. Propriedades ópticas e Determinação do band gap dos materiais CuO-m-TiO <sub>2</sub> SG .....	119
5.3.1.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais CuO- m-TiO <sub>2</sub> SG .....	121
5.3.1.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis .....	121
5.3.1.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível.....	123
5.3.2. Síntese de CuO-TiO <sub>2</sub> pelo método Impregnação úmida .....	126
5.3.2.1. Caracterização morfológica dos materiais CuO-TiO <sub>2</sub> IU.....	126
5.3.2.2. Caracterização estrutural dos materiais CuO-TiO <sub>2</sub> IU .....	130
5.3.2.3. Propriedades ópticas e Determinação do band gap dos materiais CuO-TiO <sub>2</sub> IU.....	133
5.3.2.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais CuO-TiO <sub>2</sub> IU .....	135
5.3.2.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis .....	135
5.3.2.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível.....	137
5.3.3 Conclusão parcial PARTE II .....	139
5.4. PARTE III: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALITICA DE MATERIAIS MISTOS CONTENDO TiO <sub>2</sub> E ÓXIDO DE COBRE (I) SISTEMA Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> .....	140
5.4.1. Síntese de Cu <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> pelo método de precipitação assistida por ultrassom .....	140
5.4.1.1. Caracterização morfológica dos materiais Cu <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> PAUS .....	140
5.4.1.2. Caracterização estrutural dos materiais Cu <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> PAUS.....	144
5.4.1.3. Propriedades ópticas e Determinação do band gap dos materiais Cu <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> PAUS.....	148
5.4.1.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais Cu <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> PAUS .....	150
5.4.1.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis .....	150
5.4.1.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível.....	151
5.4.2 Conclusão parcial PARTE III .....	154
<b>6 CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	156
<b>7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	157
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	158
<b>ANEXOS</b> .....	169
ANEXO 1. CÁLCULO DE CONSTANTES DA REDE CRISTALINA E DO TAMANHO DO CRISTALITO .....	169
ANEXO 2. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	171

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

De maneira geral, observa-se que o processo de contaminação ambiental deriva de atividades antrópicas gerenciadas de maneira inadequada, dentre as quais destacam-se a geração de resíduos domésticos nos grandes centros urbanos e a geração de uma grande variedade de resíduos industriais produzidos nas mais diversas áreas de produção, incluindo a agricultura.

Embora as rotinas de tratamento biológico tenham sido implementadas nas estações de tratamento de esgoto e em grande parte das instalações industriais, o potencial poluente dos resíduos continua elevado, em razão da presença de substâncias resistentes a este tipo de tratamento. Fazem parte deste grupo grande número de poluentes de preocupação emergente, dentre os quais se destacam fármacos, estrogênios, herbicidas, insumos industriais, dentre outros.

Objetivando o estabelecimento de sistemas terciários de tratamento que permitam a remoção deste tipo de poluente, muitos processos têm sido propostos nos últimos anos, incluindo processos de oxidação avançada (POAs) fundamentados em fotocatalise heterogênea. Os princípios que fundamentam a fotocatalise são muito bem documentados, principalmente utilizando-se processos mediados por dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Adicionalmente, a elevada eficiência de degradação do processo frente a poluentes considerados resistentes também tem sido amplamente demonstrada, assim como alguns fatores negativos que dificultam a implementação de sistemas de tratamento em grande escala. Dentro deste contexto é necessário salientar a necessidade de fontes artificiais de radiação para ativação dos fotocatalisadores, o que usualmente representa grande parte do custo operacional do processo.

Em função destes antecedentes, o presente trabalho visa o preparo e a caracterização de fotocatalisadores mistos, contendo dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$  e diversas formas de cobre ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ ) para seu melhoramento fotocatalítico e o seu uso em processos de fotocatalise mediados por radiação no visível. É importante salientar, finalmente, que estes catalisadores mistos contendo cobre são bastante utilizados em processos de geração de  $\text{H}_2$  e conversão de  $\text{CO}_2$  que pode ser usado para armazenar energia renovável na forma de combustíveis ou outros produtos químicos e em menor proporção em processos orientados à degradação de poluentes ambientais.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

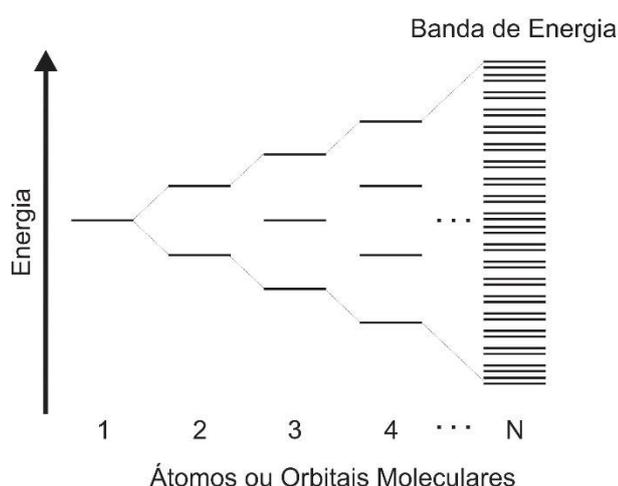
### 2.1. MATERIAIS SEMICONDUTORES

Um semicondutor é definido como um material que apresenta uma resistividade elétrica a temperatura ambiente na faixa de  $10^{-2}$  e  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Esta e outras propriedades elétricas dos semicondutores resultam de sua estrutura eletrônica, que pode ser adequadamente descrita pelo modelo de bandas de energia, o qual, por sua vez, corresponde a uma extensão da teoria do orbital molecular (OM) (BUENO et al. 2019).

De acordo com teoria OM, a combinação linear de dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares de energias distintas, chamadas de ligante e antiligante. Como um sólido é formado pela união de um número virtualmente infinito de átomos, a sua formação implica na superposição de orbitais adjacentes, dando-se origem a um conjunto de orbitais não degenerados que constituem uma banda (BUENO et al. 2019).

A (FIGURA 1) apresenta a formação de uma “banda s” que está constituída pela sobreposição de orbitais do tipo s e que também pode formar bandas do tipo p e d.

FIGURA 1 – FORMAÇÃO DE UMA BANDA ELETRÔNICA



Adaptado de (BUENO *et al.*, 2019)

Um termo importante é o de banda proibida ou *band gap* ( $E_g$ ) que relaciona a diferença energética entre os orbitais ligantes e antiligantes e a extensão das bandas

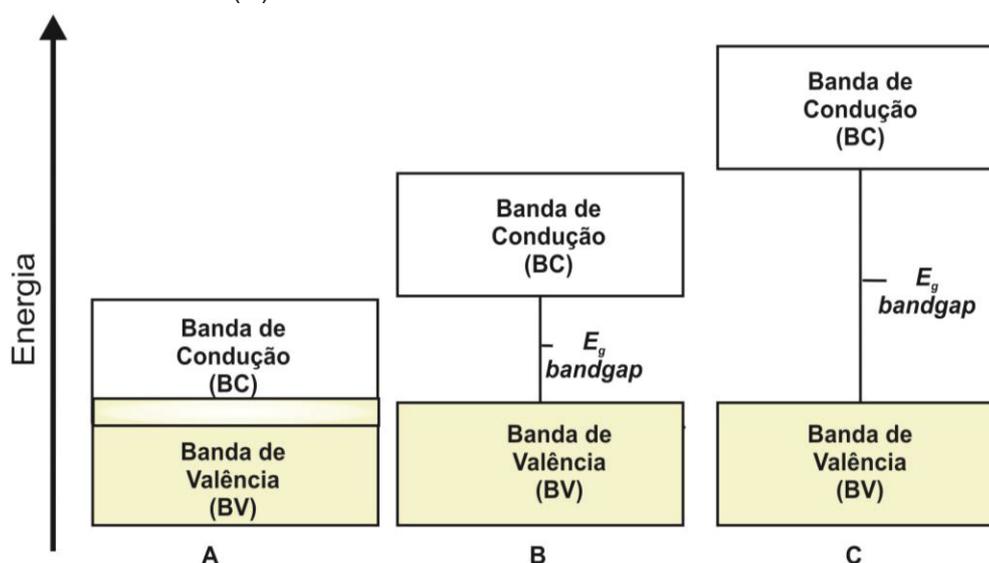
consecutivas. Assim como também a ocupação dessas bandas está descrita pela função de Fermi. Na teoria da estrutura de bandas, usada na física do estado sólido para analisar os níveis de energia nos sólidos, a energia de Fermi pode ser considerada o nível de energia hipotético de um elétron, tal que no equilíbrio termodinâmico, este nível de energia teria 50% de chance de ser ocupado a qualquer momento. A EQUAÇÃO 1 indica a probabilidade de um estado de energia  $E$  estar ocupado por um  $e^-$  livre. Onde:  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin,  $K_b$  é a constante de Boltzmann (aproximadamente  $1,38065 \times 10^{-23}$  J/K) e  $E_f$  é o nível de Fermi.

$$E(f) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_f)}{K_b T}}} \quad (1)$$

Na temperatura de 0 K, a probabilidade de ocupação de um estado com energia inferior ao  $E_f$  é de 100% ( $f=1$ ). enquanto para níveis com energia superior ao  $E_f$ , a possibilidade de ocupação é nula. Assim que aumentar a temperatura, os  $e^-$  podem obter energia suficiente para ocupar estados energéticos acima do nível de Fermi.

Nos materiais sólidos a condutividade está guiada pela aplicação de um campo elétrico assim como a mobilidade dos portadores de carga a FIGURA 2 apresenta uma representação gráfica da estrutura de materiais sólidos condutores, semicondutores e isolantes, a uma condição de 0 K.

FIGURA 2 – DIAGRAMAS DE BANDAS TÍPICAS PARA METAIS (A) SEMICONDUTORES (B) E ISOLANTES (C)



FONTE: Adaptado de BUENO et al., (2019)

Como ilustrado na FIGURA 2, nos metais há uma sobreposição de bandas, o que permite que os elétrons que estejam na banda de valência (BV) possam transitar com liberdade para a banda de condução (BC), com pouca aplicação de energia ou de campo elétrico. No caso dos semicondutores e isolantes a banda de valência se encontra totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia, sendo a diferença entre elas associada à largura da banda proibida  $E_g$ , que no caso dos semicondutores é menor. Desta forma, a temperaturas superiores a 0 K os semicondutores têm a facilidade de que nos estados inferiores da banda de condução BC os elétrons sejam mais acessíveis para a parte superior da banda de valência BV.

Os semicondutores podem ser classificados de acordo a seu grau de pureza em intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos se caracterizam por conter uma elevada pureza e por ter uma condução de forma intrínseca, ou seja, uma promoção de  $e^-$  da banda de valência para a banda de condução. Assim, cada elétron que é promovido para a BC se converte em um portador de carga negativo no nível superior, enquanto o espaço deixado no nível inferior se transforma em um portador de carga positivo ( $h^+$  ou lacuna), gerando um equilíbrio na concentração desses portadores de carga (EVSTIGNEEV 2022).

Por outro lado, os semicondutores extrínsecos são aqueles que carregam impurezas (adição de um material no semicondutor), nesse caso a impureza introduz níveis de energia adicionais dentro do *band gap*, alteram a energia de Fermi e afetam as concentrações de portadores de carga no material semicondutor. Os portadores de carga podem estar em maior concentração ou menor concentração, nesse caso são chamados de portadores majoritários e portadores minoritários, se os portadores majoritários são elétrons o material semicondutor extrínseco se classifica como do (tipo n) e se pelo contrário os portadores majoritários são lacunas classifica-se como um semicondutor extrínseco do (tipo p). (GAYA, 2014; EVSTIGNEEV 2022).

## 2.2. MODIFICAÇÃO DE SEMICONDUTORES

### 2.2.1. Dopagem

A dopagem pode ser definida como a criação de entidades ionizáveis dentro de um sólido, o que é modulado pela presença de impurezas que se tornam novos integrantes na estrutura cristalina do semicondutor hospedeiro. A dopagem pode ser feita através da formação de defeitos estruturais (vacâncias ou defeitos interciciais),

por injeção direta do transportador ou através da criação de uma concentração transitória do transportador por foto excitação (foto doping). Existem dois tipos de dopagem, a dopagem intersticial, em que as impurezas não formam ligações diretas com o cristal hospedeiro, e a dopagem de modulação, em que os íons dopantes estão confinados à camada vizinha do semiconductor hospedeiro (ZUNGER; MALYI, 2021).

Estudos sobre dopagem de semicondutores com diferentes elementos surgem como uma alternativa para melhorar a largura espectral e a estabilidade térmica. Assim, mostra-se necessário o aprimoramento na síntese controlada e na dopagem de nanopartículas, de maneira a explorar suas propriedades em diversas aplicações. Dentro deste contexto, é relevante salientar que não apenas a composição química e o arranjo físico dos átomos influenciam o comportamento dos semicondutores dopados, mas também o tamanho das partículas. Assim, bastante atenção tem sido dada ao uso de metais de transição e metais nobres como dopantes de semicondutores (VÁSQUEZ et al. 2013). Alguns trabalhos incluem o uso de nanopartículas de ouro (SANGPOUR et al. 2010), prata (OH et al., 2011; MONGA et al., 2017), platina (YU et al., 2017), paládio (TAHIRI ALAOUÏ et al. 2012) e cobre (CHIANG e DOONG, 2014; WANG et al., 2015). Dentre estes metais, o Cobre apresenta uma boa potencialidade de aplicação, em razão do seu baixo custo e da sua capacidade para a geração de hidrogênio, sendo este último um tópico de especial atenção pois viabiliza a produção de energia limpa (HAMPEL et al. 2020).

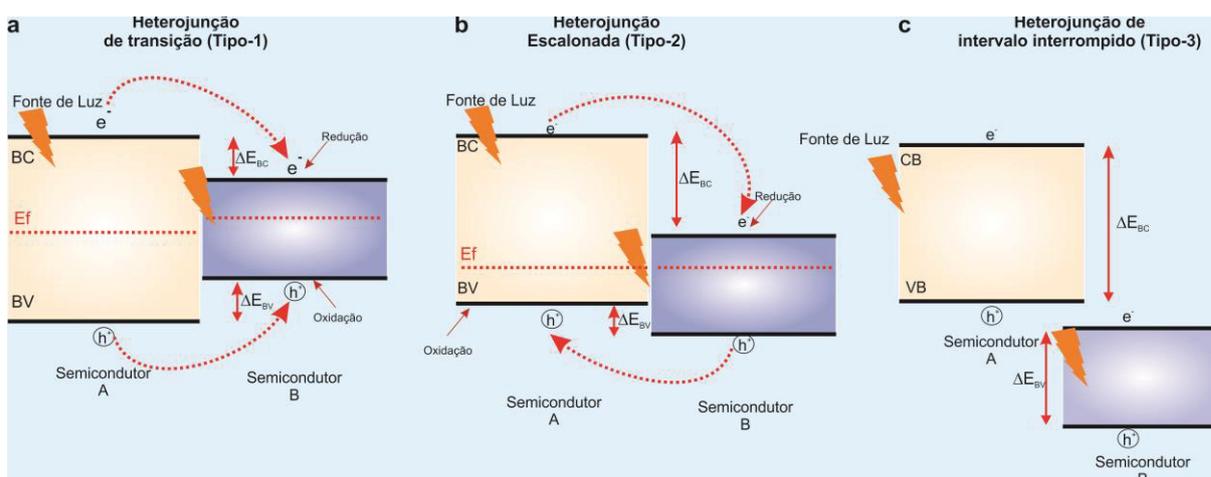
### 2.2.2. Heterojunções entre semicondutores

Uma heteroestrutura ou heterojunção consiste em um sistema em que materiais sólidos sejam eles semicondutores, condutores ou isolantes, com estruturas cristalinas ou amorfas compartilham uma interface. O comportamento de uma heteroestrutura nos semicondutores depende em grande parte da posição relativa dos *band gap*, afinidade eletrônica e das posições relativas das bandas, tanto de condução como de valência (BUENO et al. 2019).

Existem diversos tipos de heterojunções reportadas recentemente, sendo estas: (i) heterojunções convencionais, (ii) heterojunções p-n, (iii) heterojunções de superfície, (iv) heterojunções esquema Z, (v) heterojunções Schottky, (vi) heterojunções 3D semiconductor-grafeno (LOW et al., 2017).

Por sua vez, as heterojunções convencionais são subdivididas em três tipos (tipo I, tipo II e tipo III), onde as diferenças encontram-se nas posições entre as bandas de energia dos materiais constituintes, como apresentados na (FIGURA 3). Na heterojunção tipo I (ou de transição) (FIGURA 3A), o *band gap* do semicondutor A é mais largo do que o do semicondutor B. Neste caso sob irradiação de luz, os portadores de carga, tanto elétron  $e^-$  quanto lacuna  $h^+$ , se acumulam nos níveis das BC e BV para o semicondutor que tem o menor intervalo de *band gap*, resultando num acúmulo de cargas no mesmo semicondutor neste caso o B. Assim a possibilidade de que ocorra a recombinação é muito alta, o que poderia inativar o processo e inviabilizar a fotocatalise.

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DOS TRÊS TIPOS DE HETEROJUNÇÕES CONVENCIONAIS



FONTE: Modificado de AHMED e HAIDER, (2018) E BUENO et al., (2019)

LEGENDA: (a) Heterojunção de transição TIPO I (b) Heterojunção Escalonada TIPO II (c) Heterojunção de intervalo interrompido TIPO III  
 (a)  $e^-$  elétron,  $h^+$  lacuna, BC Banda de Condução BV Banda de Valência  
 (b-c)  $E_{BC}$  é a energia da BC;  $E_{BV}$  é a energia da BV;  $E_f$  denota energia de Fermi;

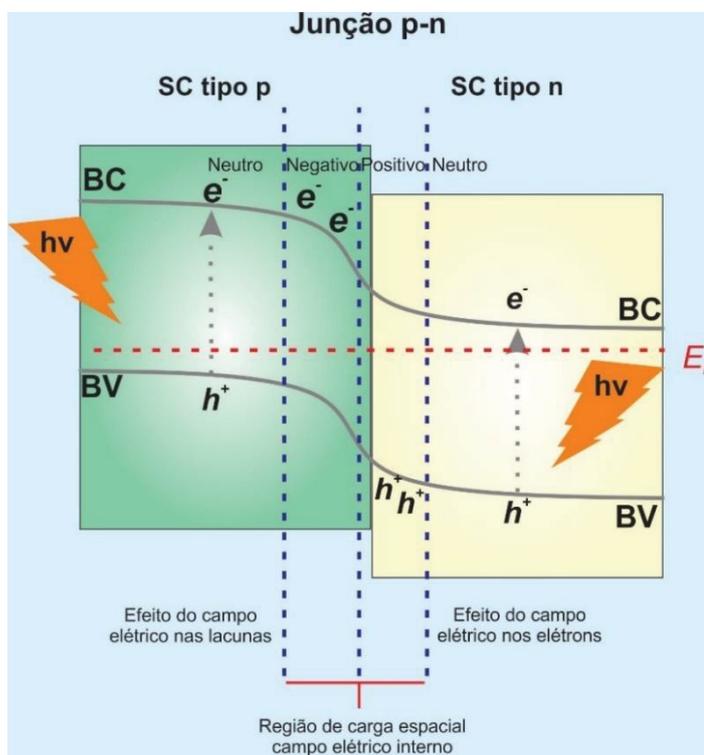
Na heterojunção do tipo II, chamada de escalonada, (FIGURA 3B) as bandas de valência e de condução do semicondutor A são mais altas do que as de B, resultando na separação de elétrons de A para B e a transferência de lacunas de B para A, Assim, elétrons e lacunas fotogerados são separados uns dos outros, reduzindo a probabilidade de recombinação e aumentando o tempo de vida dos portadores de carga. Um semicondutor com posições de bandas apropriadas atua

como sequestrador de  $e^-$  e  $h^+$ , permitindo que estas cargas possam reagir separadamente e efetivamente.

Finalmente, na heterojunção do tipo III (FIGURA 3C), conhecida como de intervalo interrompido, a disposição das bandas é similar ao da heterojunção escalonada; entretanto, a diferença entre elas é tão grande não existe sobreposição dos *band gap's*, o que impede a migração de cargas e por tanto a aplicação em fotocatalise (AHMED e HAIDER, 2018; JANCZAREK e KOWALSKA, 2017).

A heterojunção (p-n) é aquela que está formada pela combinação de um semiconductor do tipo p com outro do tipo n. Neste sistema, antes da irradiação de luz, os  $e^-$  do semiconductor do tipo n tendem a se difundir através de uma interface que é conhecida como interface p-n, em direção ao semiconductor do tipo p, deixando assim uma espécie carregada positivamente, ainda, os  $h^+$  do semiconductor do tipo p tendem a difundir-se para o semiconductor do tipo n, deixando uma espécie carregada negativamente (FIGURA 4).

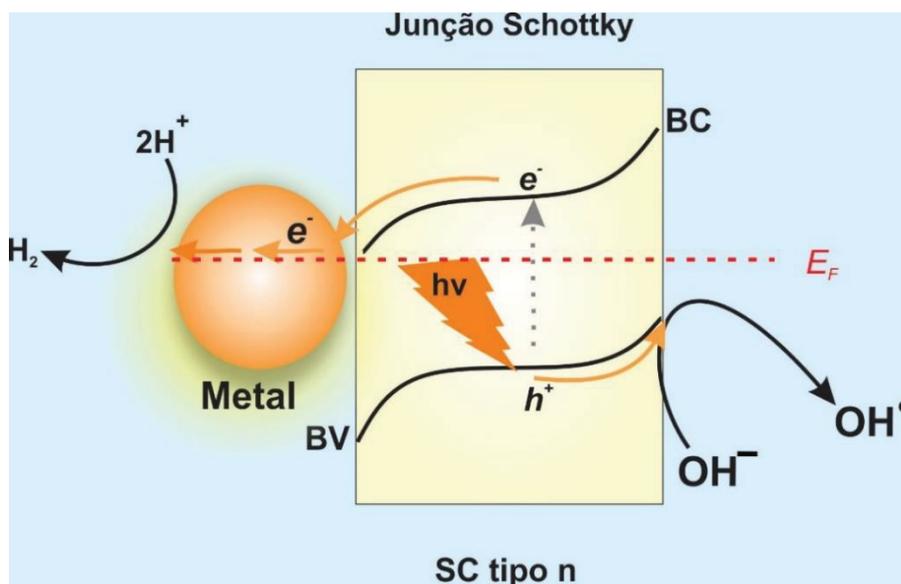
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS EM UMA HETEROJUNÇÃO p-n



FONTE: Adaptado de BUENO et al., (2019)

Outro tipo de heterojunção pode ser estabelecido entre um semiconductor, do tipo n ou p, e um metal disperso sobre ele. Esta junção, denominada de Schottky, induz a efetiva separação dos portadores de carga foto gerados, o que preserva as lacunas e favorece a geração de radicais hidroxila (FIGURA 5).

FIGURA 5 –REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS FOTOGERADAS EM UMA JUNÇÃO SCHOTTKY



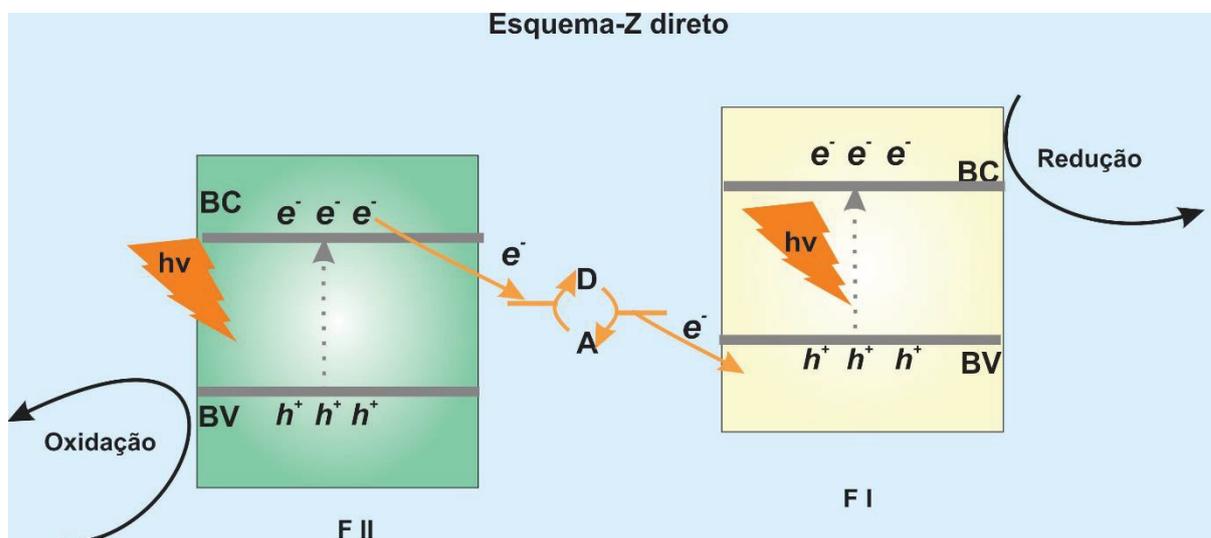
FONTE: Adaptado de BUENO et al., (2019)

Outros tipos de heterojunção são propostas para, adicionalmente, maximizar o potencial de oxido-redução dos materiais mistos. Dentre estas é possível destacar as heterojunções denominadas esquema-Z (FIGURA 6), originalmente desenvolvidas nos anos 80's em sistemas líquidos. A partir de 2006 a heterojunção foi proposta em sistemas sólidos, consistindo basicamente em um sistema constituído por dois semicondutores diferentes e um mediador sólido de elétrons, como um metal. A heterojunção de esquema-Z direto possui uma similaridade em estruturas de bandas com a heterojunção convencional tipo II, com diferenças relacionadas ao modo de transferência dos portadores de cargas. Neste caso, o fotocatalisador F(I) tenderá a ter um potencial elevado de redução e o fotocatalisador F(II) um elevado potencial de oxidação.

A associação entre semicondutores e o acoplamento de metais com semicondutores clássicos tem permitido a criação de heterojunções que propiciam propriedades diferenciadas nos materiais mistos. Por outro lado, a criação destas heteroestruturas e as suas principais propriedades físico-químicas é largamente

dependente dos métodos de síntese e das condições em que o processo é aplicado (LOW et al. 2017; AHMED, SYED N; HAIDER 2018).

FIGURA 6 –REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS FOTOGERADAS EM UM ESQUEMA-Z DIRETO



### 2.2.3. Métodos de sínteses de fotocatalisadores

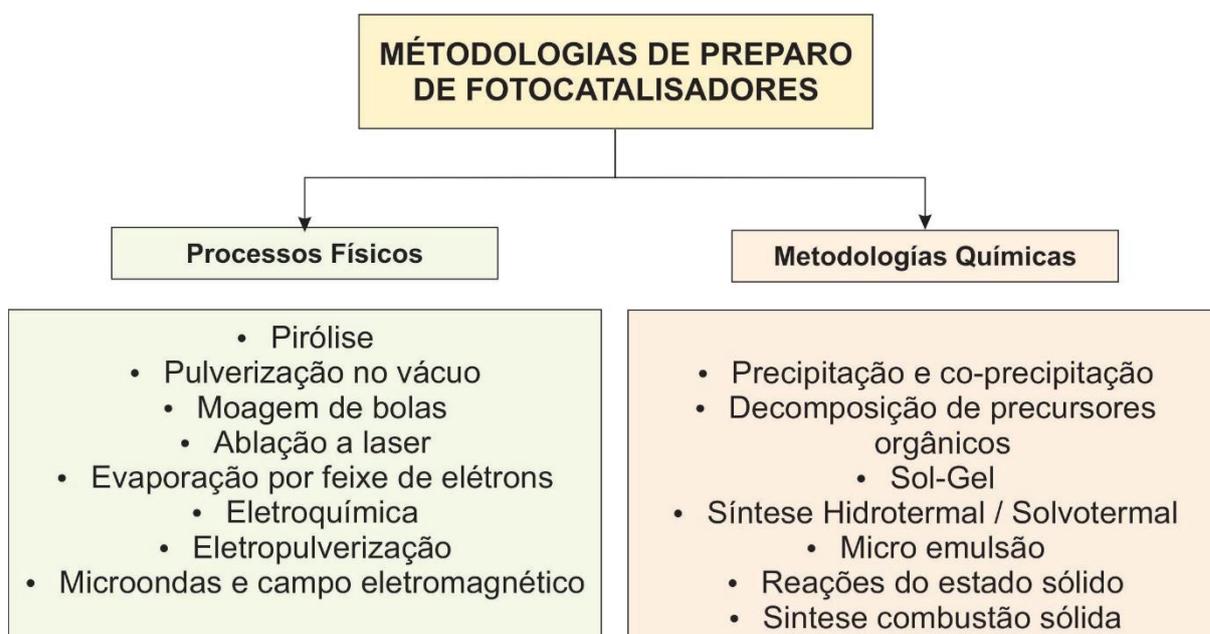
De acordo com (GARCÍA-LÓPEZ; LIOTTA; MARCÌ, 2021), no preparo de fotocatalisadores algumas operações básicas devem ser desempenhadas, além de cumprir algumas regras que já foram relatadas por outros autores, incluindo um conhecimento amplo das leis gerais das transformações químicas e mudanças físicas, fundamentadas no estudo da química inorgânica e ou do estado sólido, e um conhecimento empírico baseado no cuidado detalhado para o preparo dos materiais.

Existem muitas indústrias que produzem fotocatalisadores em grande escala. Anos atrás eram sigilosas ao desvendar os processos de preparo, embora atualmente as patentes se encontram *on-line* e podem ser acessíveis, mas, no entanto, nem sempre são reproduzíveis, devido à falta de detalhes nas metodologias e diferenças na pureza dos reagentes. A eficiência dos fotocatalisadores heterogêneos está determinada por várias características físicas e químicas, como a natureza do material, forma das partículas, grau de cristalinidade, ponto de carga zero e área superficial, dentre outras. As restrições termodinâmicas e o comportamento cinético dos processos fotoquímicos estão relacionados com o grau de cristalinidade do material e a área superficial (GARCÍA-LÓPEZ; LIOTTA; MARCÌ, 2021).

Outras características a serem consideradas no momento do preparo de fotocatalisadores são a textura e a estrutura dos poros e, se o material for combinado, a obtenção de uma combinação ótima para obter a melhor atividade e seletividade. Finalmente, características como economia e durabilidade também devem ser consideradas (GARCIA-PEIRO *et al.*, 2020).

Nos métodos de preparo de nanomateriais se destacam os chamados “*top down*”, baseados na divisão de volume de materiais macroscópicos para nanopartículas, e os “*bottom up*”, que são metodologias fundamentadas no crescimento de nano cristalitos pela formação de nanoestruturas átomo por átomo. Esta última metodologia está baseada tanto em sínteses químicas como físicas, algumas das quais são apresentadas na FIGURA 7.

FIGURA 7 – METODOLOGIAS FÍSICAS E QUÍMICAS PARA O PREPARO DE FOTOCATALISADORES



FONTE: Adaptado de GARCÍA-LÓPEZ; LIOTTA; MARCÌ, (2021).

É importante salientar que a utilização de novas tecnologias junto com a compreensão da relação da estrutura do material e suas propriedades, gera uma grande possibilidade de produção de fotocatalisadores, tanto em formatos de pó, como de filmes, compósitos e revestimentos (GARCÍA-LÓPEZ; LIOTTA; MARCÌ, 2021).

O principal objetivo no preparo de um fotocatalisador é produzir e reproduzir um sólido que possa ser usado, que seja estável, ativo e seletivo, que possua alta

área superficial, boa porosidade e resistência mecânica adequada. Nesse mesmo sentido, a efetividade do fotocatalisador pode ser avaliada de duas formas. A primeira se relaciona com as propriedades que determinam diretamente a atividade catalítica e a seletividade, como composição química do volume e da superfície, microestrutura local e composição de fases; enquanto a segunda se relaciona com as propriedades que garantam a sua implementação bem-sucedida no processo catalítico, como estabilidade mecânica, porosidade, forma e tamanho das partículas do catalisador (GARCÍA-LÓPEZ; LIOTTA; MARCÌ, 2021).

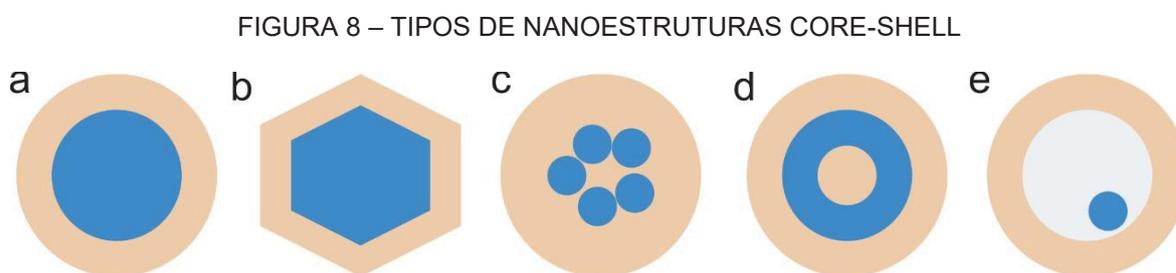
Se a atividade catalítica e a seletividade forem prioridade, podem se distinguir três tipos de catalisadores: (i) catalisadores a granel; (ii) catalisadores impregnados e (iii) pós aglomerados mistos. Catalisadores a granel são os sólidos mais clássicos usados como fotocatalisadores, enquanto os catalisadores impregnados são geralmente obtidos a partir de suportes pré-formados por impregnação com a fase ativa. Vários substratos têm sido usados como suportes heterogêneos, incluindo óxidos, vidro, tecido ou polímeros. Os catalisadores aglomerados mistos compreendem aqueles materiais obtidos pela mistura das substâncias ativas com suporte em pó ou um precursor de suporte e então aglomeração da mistura. (GARCÍA-LÓPEZ; LIOTTA; MARCÌ, 2021).

A rota de síntese (método) e as estratégias utilizadas para a obtenção de semicondutores são fundamentais na hora de poder definir o melhoramento nas propriedades morfológicas, estruturais e eletrônicas dos semicondutores. Uma vez que se utiliza um método de síntese determinado, é importante ter claro que as propriedades destes materiais dependem, não apenas do seu tamanho (nanométrico), mas também da sua forma. Assim, nanomateriais na forma de cubos, prismas, hexágonos, tubos, discos e fios, dentre outras formas possíveis, podem apresentar características físicas, químicas, elétricas e ópticas diferenciadas; o que contribui para propriedades também diferentes, incluindo a atividade catalítica e a seletividade.

Os nanomateriais mais estudados correspondem a nanopartículas individuais, pelo fato de apresentarem diferentes propriedades comparados com os sistemas bulk. Outros nanocompósitos dispostos na forma de sanduíches, ou denominados core/shell, para indicar a existência de um material interno (*core*) e um material externo (*shell*), são bastantes interessantes. Existem diferentes classes de nanopartículas *core-shell*, que resultam da grande variedade de associações possíveis entre

partículas e moléculas, orgânicas e inorgânicas, semicondutoras ou não (CHIRAYIL *et al.*, 2017).

Na FIGURA 8 são apresentadas algumas possibilidades, incluindo nanopartículas de núcleo esférico concêntrico (FIGURA 8a), provavelmente as mais comuns, de núcleo não esférico (FIGURA 8b), de múltiplos núcleos e um único shell (FIGURA 8c), nanoshell concêntricos (FIGURA 8d), conhecidos também como nanoestruturas metalodielétricas multicamadas ou nanomatyushka, e de núcleo móvel dentro de uma casca oca (FIGURA 8e) (GHOSH CHAUDHURI; PARIJA, 2012; AHMED; HAIDER, 2018).



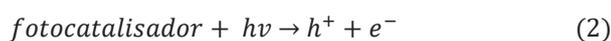
FONTE: Adaptado de GHOSH CHAUDHURI; PARIJA (2012)

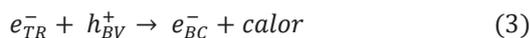
LEGENDA: (a) nanopartículas de núcleo esférico concêntrico (b) núcleo não esférico (c) múltiplos núcleos e um único shell (d) nanoshell concêntricos (e) núcleo móvel dentro de uma casca oca.

### 2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGENEA

A fotocatalise heterogênea corresponde, basicamente, a um processo de oxidação avançada induzido pela radiação, usualmente ultravioleta, catalisado por um material semicondutor, usualmente um óxido metálico. Assim, o mecanismo da fotocatalise heterogênea envolve uma cadeia de reações redox na superfície do fotocatalisador.

Quando o fotocatalisador recebe radiação de energia igual ou superior à energia do *band gap*, um elétron da banda de valência é transferido para a banda de condução, gerando-se pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ , Equação 2), que podem migrar para a superfície do fotocatalisador, se recombinar para produzir energia térmica (Equação 3) ou participar de reações redox com os compostos que são adsorvidos na superfície do fotocatalisador (SARAVANAN *et al.*, 2017).

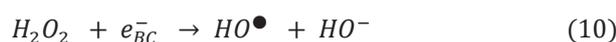
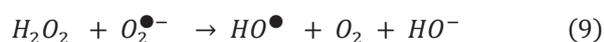




A lacuna produzida apresenta elevado potencial oxidante, o que viabiliza a oxidação de poluentes. Entretanto, estima-se que a principal reação corresponde à oxidação de moléculas de água ou íon hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor, o que leva à geração de radical hidroxila, como mostra a Equação 4 (SARAVANAN et al. 2017).

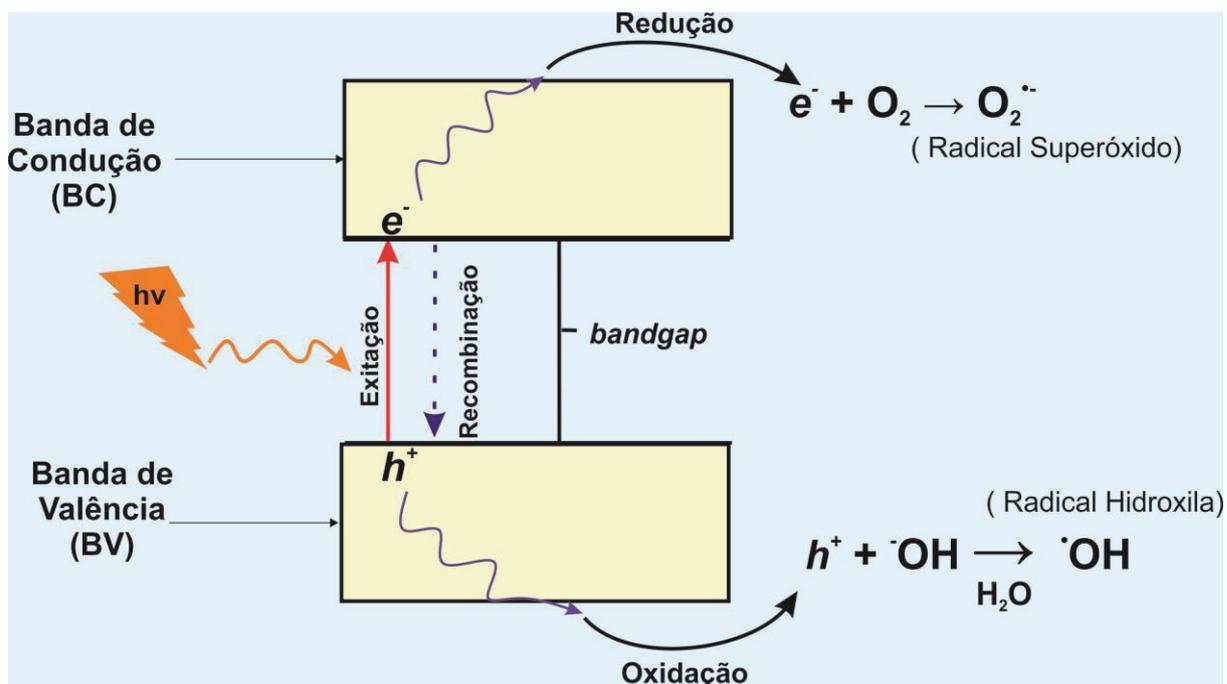


Embora se admita que radical hidroxila corresponda à espécie oxidante de maior relevância, o processo de degradação fotocatalítica pode envolver a participação de outras formas ativas de oxigênio (AB AZIZ et al., 2016). A captura dos elétrons foto excitados na banda de condução por moléculas de oxigênio, por exemplo, leva à formação de anión radical superóxido (Equação 5), espécie que permite posteriormente a formação de radical Hidroperoxila (Equação 6), peróxido de hidrogênio (Equação 7) e quantidades adicionais de radical hidroxila (Equações 8-10).



Todas as moléculas e íons presentes no sistema aquoso são passíveis de interagir, tanto com a lacuna ou o elétron fotogerado, como com os radicais formados. Algumas das reações são ilustradas no diagrama apresentado na FIGURA 9.

FIGURA 9– REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE UM SEMICONDUTOR



FONTE: O autor (2022).

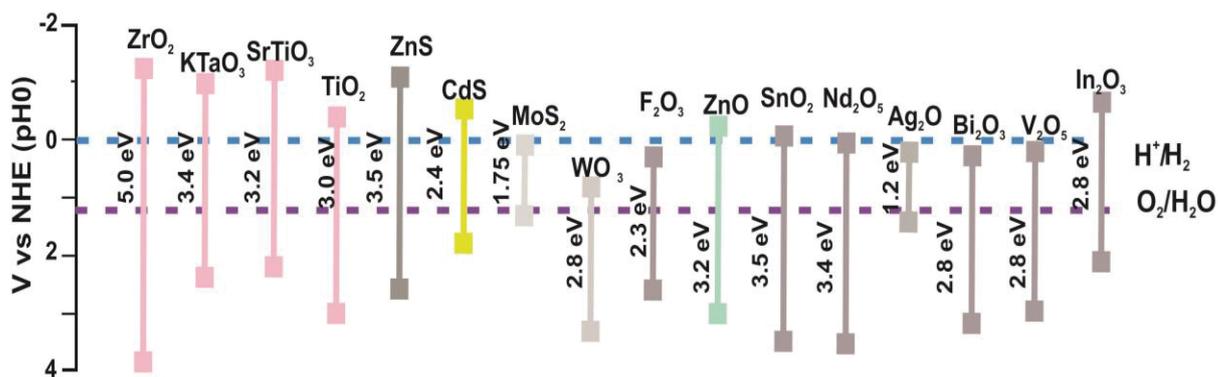
Os processos baseados em fotocatalise têm demonstrado uma elevada capacidade de degradação de compostos orgânicos que mostram resistência frente a processos convencionais de tratamento de água, em muitos casos permitindo a sua completa mineralização (oxidação completa até  $CO_2$  e  $H_2O$ ) (AHMED e HAIDER, 2018; SINGH e BORTHAKUR, 2018; ZHU e ZHOU, 2019).

Para que o processo fotocatalítico ocorra satisfatoriamente, existem dois fatores de grande relevância: o tempo de vida das cargas foto geradas e o potencial redox gerado. O tempo de vida das cargas foto geradas está relacionada com o retorno do  $e^-$  para a banda de valência (recombinação), enquanto os potenciais de redução e oxidação se associam ao sequestro de  $e^-$  pelo oxigênio e à geração de radicais  $\cdot OH$  por reações que envolvem a lacuna ( $h^+$ ).

A formação dos radicais  $\cdot OH$  está determinada pelo potencial de redução da BV do semicondutor, que deve ser mais positivo que o potencial necessário para a ocorrência da reação ( $OH^-_{ads}/\cdot OH_{ads} = 1,6$  V vs EPH), enquanto para que a reação ( $O_2/O_2^{\bullet -} = -0,33$  V vs EPH) ocorra é necessário que o potencial da BC do semicondutor seja negativo o suficiente (BUENO et al. 2019).

A (FIGURA 10) apresenta a posição das bandas de valência e de condução de vários semicondutores em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), bem como o valor de *band gap*.

FIGURA 10– POSIÇÕES DAS BANDAS DE CONDUÇÃO E DE VALÊNCIA E VALORES DE ENERGIA DE *BAND GAP* DE ALGUNS DOS SEMICONdutoRES MAIS UTILIZADOS EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE



Adaptado de HERNANDEZ-RAMIREZ, A; MEDINA- RAMIREZ, I (2015)

Nesse sentido a solução aos possíveis problemas gerados a partir destes fatores seriam, a presença de moléculas “sequestrantes” como por exemplo álcoois terciários ou secundários como o isopropanol, passíveis de redução pelos e<sup>-</sup> excitados, fundamental para evitar a recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Estratégias como a dopagem metálica, utilização de reagentes de sacrifício, controle nano cristalino e a formação de heteroestruturas também têm sido utilizadas com o objetivo de prevenir a recombinação.

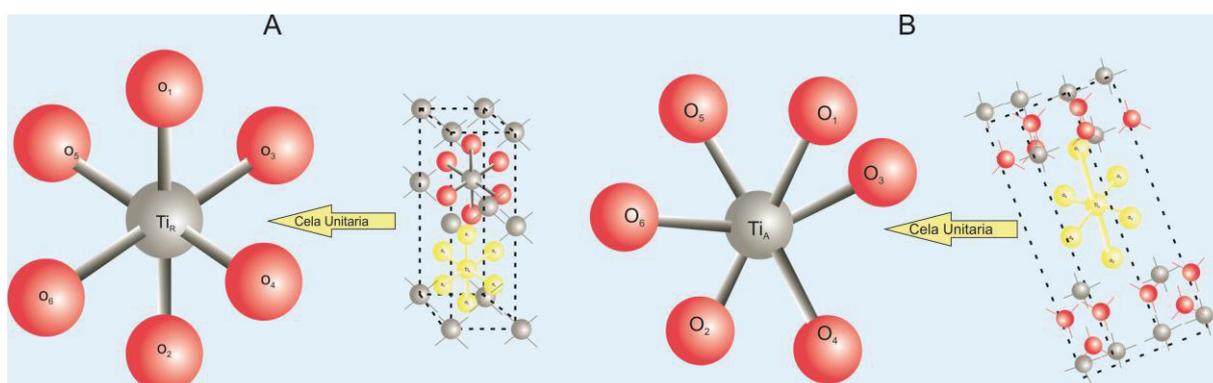
Os semicondutores mais utilizados para as reações de oxidação de contaminantes orgânicos são o óxido de zinco (ZnO), sulfeto de cádmio (CdS), óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (AHMED et al. 2010).

#### 2.4. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio existe em três formas alotrópicas (anatase, rutilo e bruquita). A fonte primária e a mais estável é o rutilo, e, tipicamente, tanto a anatase como a bruquita podem ter transformação para a fase rutilo sobre calcinação em temperaturas ao redor de 600 °C (PELAEZ *et al.*, 2012). As propriedades do dióxido de titânio tais como: a sua estrutura cristalina, propriedades eletrônicas, estrutura da superfície o tornam um dos fotocatalisadores mais estudados para os processos fotocatalíticos (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Na FIGURA 11 uma representação da célula unitária das fases rutilo (a) e anatase (b). Ambas as fases são formadas por um átomo central de ( $Ti^{4+}$ ) (representado em cinza) rodeado por seis átomos de  $O^{2-}$  (em vermelho) formando um octaedro  $TiO_6$ . Na rede cristalina, cada átomo de oxigênio está ligado a três átomos de titânio (que fazem parte de octaedros diferentes). No caso da célula unitária de anatase, tem-se quatro moléculas de  $TiO_2$ , enquanto no rutilo tem-se apenas duas, isso resulta em distorções diferente dos octaedros (formados pelos átomos de oxigênio) em cada uma das estruturas, distorção esta que confere a diferença entre as estruturas sendo que a anatase e o rutilo resultam numa estrutura tetragonal, e a bruquita numa estrutura ortorrômbica.

FIGURA 11– MODELO ESTRUTURAL DO  $TiO_2$ , REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DE RUTILO (A) E DA ANATASE (B)



FONTE: Adaptado de CHEN; YAN; GAN, (2019)

A estabilidade da anatase e do rutilo, dependem das fases expostas na estrutura cristalina, isto pode ser explicado através das pontes de oxigênio e sua conexão com os átomos de titânio, por exemplo para o caso do rutilo as três fases de cristais principais são (110) (100) e (001) a fase mais estável termicamente é a (110) sendo a fase mais estudada. Já para o caso da anatase são (101) (001) e (100) as duas primeiras são superfícies de baixa energia comuns para cristais naturais (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

O dióxido de titânio é considerado um semicondutor do tipo n devido a deficiência de oxigênio, os valores de *band gap* reportados na literatura são para anatase 3,2 eV 3,0 eV rutilo e 3,2 eV bruquita (PELAEZ *et al.*, 2012). Destas, a fase anatase é a mais relevante para a fotocatalise, em função da sua elevada capacidade de adsorção, elevada estabilidade, inércia química, resistência à corrosão, baixa

toxicidade e da sua ampla faixa operacional de pH (JANCZAREK e KOWALSKA, 2017; SARAVANAN et al., 2017).

As grandes diferenças observadas na eficiência fotocatalítica das diversas formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  podem ser atribuídas à capacidade de cada estrutura para reter (“aprisionar”) os portadores de carga (elétrons e lacunas), evitando a sua recombinação e a consequente inativação do fotocatalisador. Em geral, admite-se que este processo de retenção se dá nos defeitos estruturais do cristal, principalmente associados às vacâncias de oxigênio, titânio intersticial e desordens da rede perto da superfície (PAPAGEORGIU et al., 2010; VÁSQUEZ et al., 2016).

A aplicação de diversas condições para admissão de defeitos resulta em diferentes configurações, incluindo vários tipos de defeitos e variedade na sua distribuição. De acordo á dimensionalidade da rede cristalina existem diversos tipos de defeitos como : (i) defeitos de dimensão zero, conhecidos como defeitos pontuais, estes são locais onde um átomo está ausente ou colocado irregularmente no arranjo cristalino (ii) defeitos unidimensionais (defeitos de linha) são reconhecidos como luxações (borda ou parafuso), (iii) defeitos bidimensionais (defeitos planares) podem ser divididos em três grupos: contornos de grão, contornos gêmeos e falhas de empilhamento e (iv) defeitos tridimensionais (defeitos de volume) podem ser descritos como agregados de átomos ou lacunas (precipitados, dispersantes e vazios/rachaduras). Os defeitos pontuais estão presentes em qualquer nanocristal de titânio envolvendo os seguintes tipos: (i) lacunas de oxigênio, (ii) intersticiais de titânio, (iii) vacâncias de titânio, (iv) intersticiais dopantes de hidrogênio ou não metálicos) e (v) impureza substitucional (por exemplo, dopantes metálicos ou não metálicos), os quais podem ser ou não prejudiciais para o processo de fotocatalise (JANCZAREK; KOWALSKA, 2021).

Os processos de oxidação fotocatalítica envolvem com muita frequência o uso de dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$  em razão do seu baixo custo, metodologia de preparo simples e consolidada, grande estabilidade e elevada eficiência quântica (SARAVANAN et al., 2017, SHAYEGAN et al., 2018). E importante ter presente que o  $\text{TiO}_2$  tem sido produzido comercialmente em larga escala, o que tem viabilizado a implementação de muitas aplicações práticas como: a produção de sensores gasosos (XIE *et al.*, 2019), de placas solares (DHONDE *et al.*, 2017; ROKHMAT *et al.*, 2017) (DAHLAN *et al.*, 2017) e de equipamentos para a produção de hidrogênio; (VÁSQUEZ et al., 2013; JIANG et al., 2018; PRAKASH et al., 2018).

Dentre os fotocatalisadores à base de titânio comercialmente disponíveis destacam o Hombikat UV100, PC 500, TTP e o AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25, todos com características diversas. O Hombikat UV100, por exemplo, apresenta um tamanho de cristalito menor e um bom balance entre a superfície e o Bulk na recombinação de carga fotogerada (ALONSO-TELLEZ et al. 2012). Por outro lado, o AEROXIDE é o fotocatalisador de referência na avaliação da atividade fotocatalítica de novos materiais, devido à alta capacidade de gerar radicais hidroxila (TOBALDI et al., 2014; JIANG et al., 2018).

#### 2.4.1. AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25

O AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 corresponde a uma mistura de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em fase anatase (aprox. 77%), rutilo (aprox. 16%) e amorfo (aprox. 7%), com elevada área superficial (35-65 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), alta pureza química, absorção de luz relativamente ampla, excelente dispersão, especialmente em meio líquido, baixa agregação, e alta eficiência quântica. De maneira geral, admite-se que a elevada eficiência de degradação apresentada pelo AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 é devida a uma ação sinérgica entre a fase mista, em razão de três fatores, sendo eles: (i) menor valor de *band gap* do rutilo (ii) estabilização da separação dos portadores de carga e (iii) menor tamanho dos cristalitos do rutilo (SALAICES et al., 2004; FUJISHIMA et al., 2007; AUGUGLIARO et al., 2012; AL-AMIN et al., 2016; JIANG et al., 2018; ISHIGAKI et al., 2020).

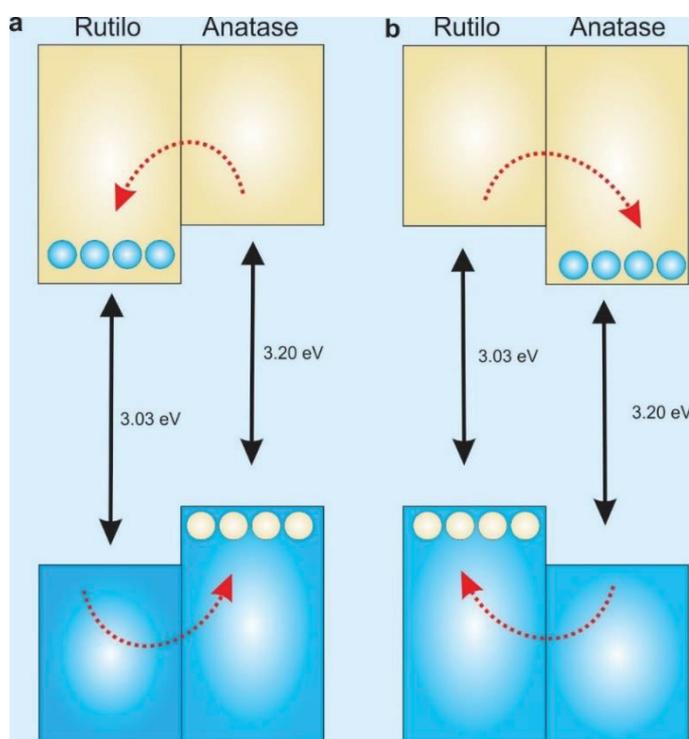
Embora o efeito sinérgico seja evidente, existem controvérsias em relação ao alinhamento energético das bordas das bandas dos polimorfos, rutilo e anatase, tendo-se demonstrado que o escoamento de elétrons depende do alinhamento das bandas de valência e de condução de ambas as fases (MI; WENG, 2015).

Estudos realizados por SCANLON O et al., (2013), baseados em técnicas de simulações de última geração e experimentos de foto emissão de raios-X, mostram duas possibilidades de alinhamento das bandas. Uma heterojunção tipo II (Rutilo), em que a banda de condução da fase anatase é 0,2 eV mais negativa do que a do rutilo, o que implicaria na transferência de elétrons fotogerados da fase anatase para rutilo e a transferência de lacunas da fase rutilo para anatase (FIGURA 12 A), e outra heterojunção Tipo II (anatase), em que a banda de condução da fase rutilo é 0,2 eV mais negativa do que a da anatase (FIGURA 12B), sendo que os autores concluem que a última heterojunção é a mais favorável. Seja qual for o tipo heterojunção que se

manifesta nesta associação, a ocorrência de um significativo efeito sinérgico evidencia a possibilidade de melhorar o desempenho de fotocatalisadores clássicos (MI e WENG, 2015; SCANLON et al., 2013).

A elevada eficiência de degradação de processos fotocatalíticos mediados por  $\text{TiO}_2$  é muito bem documentada (SALAIRES et al., 2004; FUJISHIMA et al., 2007; AUGUGLIARO et al., 2012; AL-AMIN et al., 2016). Entretanto, o processo mostra inconvenientes que dificultam a sua consolidação como técnica de tratamento em grande escala, destacando a rápida recombinação dos portadores de carga foto gerados, o que diminui a eficiência quântica do processo, e a elevada energia do *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  em fase anatase (3,2 eV), que corresponde a comprimentos de onda da ordem de 385 nm. Em função desta última característica, a resposta do dióxido de titânio frente à radiação solar é pouco expressiva, o que praticamente obriga ao uso de fontes artificiais de radiação e encarece significativamente a sua operação (ETACHERI et al., 2015; ISHIGAKI et al., 2020).

FIGURA 12 – POSSÍVEIS ALINHAMENTOS DE BANDA DA HETEROJUNÇÃO ANATASE/RUTILO NO  $\text{TiO}_2$



FONTE: Adaptado de SCANLON O et al., (2013)

Estes argumentos incentivam o desenvolvimento de materiais que sejam mais eficientes e passíveis de ativação por luz solar e visível, de maneira a favorecer

aplicações em maior escala. Nos últimos anos tem sido reportada melhora significativa na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , a partir da dopagem com metais nobres ou do acoplamento com outros semicondutores (SHAYEGAN et al., 2018).

#### 2.4.2. Melhoramento fotocatalítico do dióxido de titânio $\text{TiO}_2$

As propriedades únicas do dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$  nano cristalino podem ser aprimoradas e moduladas mediante a dopagem com metais de transição, tendo um efeito sobre as propriedades da partícula, estrutura eletrônica e absorção de luz. A modificação da estrutura eletrônica e das propriedades ópticas das partículas de  $\text{TiO}_2$  levam ao atraso da taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna e ao enriquecimento da eficiência de transferência de carga interfacial (VÁSQUEZ et al. 2013; KRISHNAKUMAR et al. 2016; CHEN et al. 2019). Além disso, estas modificações podem facilitar a absorção da luz visível, o que pode levar ao aumento na eficiência do  $\text{TiO}_2$  sob irradiação solar (PELAEZ et al., 2012).

Materiais mistos de  $\text{TiO}_2$  e metais nobres, como ouro, platina e prata, têm sido muito estudados nos últimos anos, em razão do modificador metálico favorecer a descarga de elétrons, a manutenção das lacunas e, conseqüentemente, a geração de radical hidroxila. Em função de propriedades similares e custo significativamente menor, o cobre também tem sido utilizado com este propósito.

A dopagem de  $\text{TiO}_2$  com diferentes cátions pode ser uma maneira útil de controlar a transição da fase anatase para rutilo (ATR) e, assim, estabilizar nanopartículas de rutilo em baixas temperaturas. Como a solubilidade dos dopantes é geralmente maior na fase anatase do que na fase rutilo, a segregação de óxidos dopantes pode ocorrer durante a transição ao preparar nanopartículas de rutilo dopadas. Um controle de todos os parâmetros de síntese durante a fabricação dos materiais é necessário para evitar a segregação (VÁSQUEZ et al. 2013).

Outras estratégias para o melhoramento fotocatalítico são o acoplamento de semicondutores na superfície, sensibilização por corantes e formação de heterojunções, pois como consequência dessas modificações, o  $\text{TiO}_2$  pode apresentar banda de absorção na região da luz visível e, na maioria dos casos, de esta forma pode ser avaliada a atividade fotocatalítica sob irradiação de luz solar para diferentes sistemas de reação. (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017).

## 2.5 SISTEMAS FOTOCATALITICOS BASEADOS EM MATERIAIS MISTOS CONTENDO DIVERSAS FORMAS DE COBRE E DIÓXIDO DE TITANIO

O cobre como dopante em sistemas contendo dióxido de titânio se mostra inicialmente promissor, já que os nanomateriais à base de cobre têm aplicabilidade significativa em nanotecnologia, incluindo transformações orgânicas catalíticas, eletrocatálise e fotocatalise. O cobre comparado com os outros metais nobres como a prata e ouro se mostra ainda mais barato, por ser um metal de transição  $3d$ , apresenta vários estados de oxidação ( $\text{Cu}^0, \text{Cu}^I, \text{Cu}^{II}, \text{Cu}^{III}$ ) desta forma as espécies ativas do cobre são os óxidos  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , cobre metálico, a coexistência de espécies mistas assim como a presença de íons.

De acordo com JANCZAREK; KOWALSKA, (2017) existem vários sistemas fotocatalíticos baseados no par cobre-titânio que são enunciados a continuação: (i) a presença de íons cobre em suspensão de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ) (ii) espécies de cobre depositadas na superfície de  $\text{TiO}_2$  estas espécies podem ser ou cobre metálico ( $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ), ou óxidos de cobre ( $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ) ou espécies mistas de cobre ( $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ;  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ ) este último sistema pode ser explicado por fundamentos de fotocatalise plasmônica para cobre metálico, ou pelos sistemas de heterojunção quando há associação de  $\text{TiO}_2$  com óxidos de cobre.

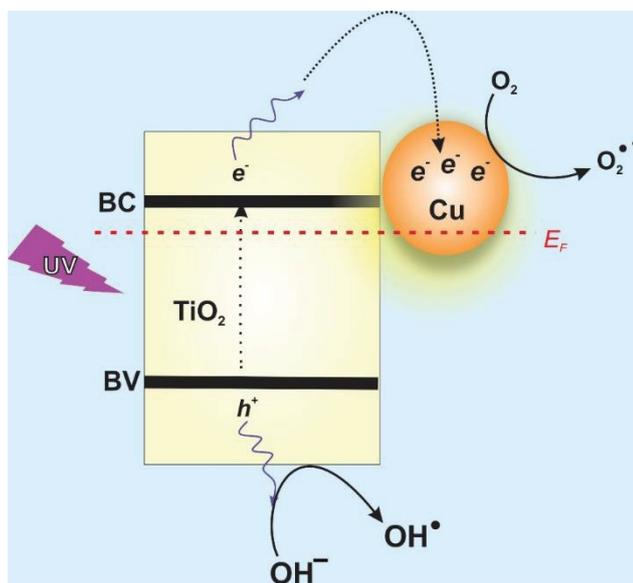
No caso do cobre zero valente, a modificação deve ser feita sob condições anaeróbias, em razão da fácil oxidação das espécies na superfície (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017). O  $\text{TiO}_2$  dopado com cobre apresenta baixa taxa de recombinação, em razão do metal atuar como centro de aprisionamento dos elétrons fotogerados. Adicionalmente, o cobre produz defeitos na rede de  $\text{TiO}_2$ , o que aumenta a absorção óptica na região do visível e, conseqüentemente, melhora a atividade fotocatalítica (KRISHNAKUMAR et al. 2016).

### 2.5.1 Sistemas fotocatalíticos baseados em dióxido de titânio e cobre metálico ( $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ )

Nanopartículas de  $\text{Cu}$ , assim como outras nanopartículas metálicas, podem melhorar a performance fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , tanto em processos mediados por radiação UV como luz visível. As nanopartículas de cobre como modificadores na superfície do titânio podem inibir a recombinação dos portadores de carga sob radiação UV, em razão de que a energia de Fermi das nanopartículas de cobre fica

embaixo da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e, portanto, elétrons foto gerados no  $\text{TiO}_2$  podem ser facilmente transferidos para NPs Cu como mostrado na FIGURA 13.

FIGURA 13– REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE Cu/ $\text{TiO}_2$  SOB RADIAÇÃO UV



FONTE: Modificado de JANCZAREK e KOWALSKA, (2017).

A dopagem com  $\text{Cu}^0$  para ativação com luz visível está teoricamente fundamentada na fotocatalise plasmônica, associada ao fenômeno denominado “ressonância plasmônica de superfície localizada” (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*), resultando na melhora em atividade fotocatalítica em processos assistidos por radiação visível (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017).

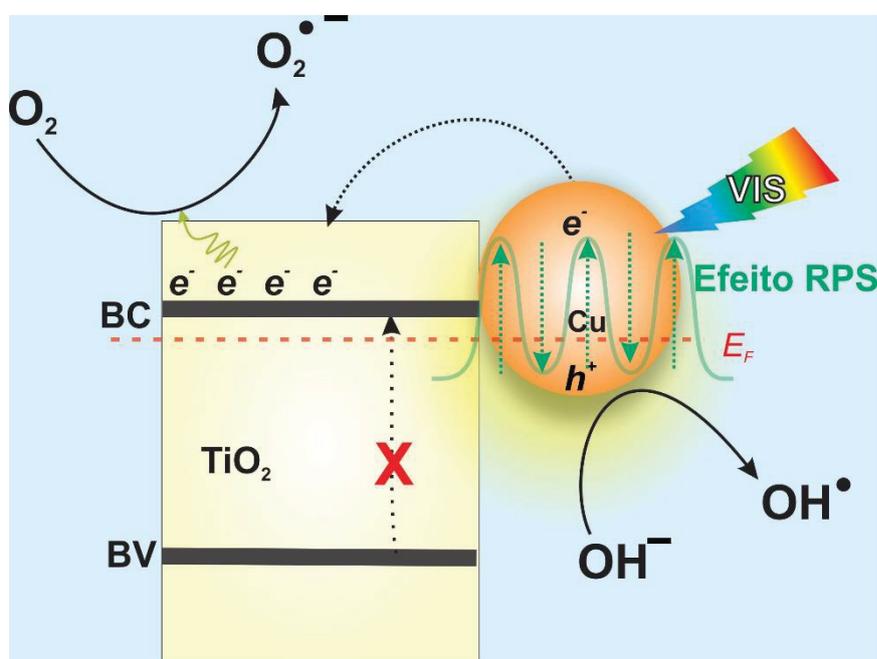
O fenômeno LSPR surge pela oscilação coletiva dos elétrons, quando as nanopartículas metálicas são submetidas a um campo elétrico oscilante (luz), o que provoca a redistribuição das cargas e o surgimento de um campo eletromagnético intenso e localizado, na direção oposta ao campo incidente (CLAVERO, 2014; ZHAO et al., 2017). O deslocamento da densidade eletrônica cria uma condição energeticamente desfavorável, o que faz com que o sistema tenda a relaxar para retornar à condição inicial (elétrons distribuídos uniformemente por toda a partícula), surgindo uma força de restauração coulômbica responsável pela geração de uma frequência de oscilação interna na nanopartícula (LOW et al., 2017). Se a frequência de oscilação for igual à frequência da radiação eletromagnética incidente, tem-se a condição de ressonância plasmônica, que explica, dentre outras coisas, o surgimento de bandas de absorção em maiores comprimentos de onda do que a do

fotocatalisador não modificado. Assim, o fenômeno plasmônico favorece a ocorrência de processos fotocatalíticos mediados por luz visível, dando origem aos processos de fotocatalise plasmônica (FAN *et al.*, 2016).

A existência de uma banda de ressonância plasmônica de superfície aumenta significativamente a atividade do  $\text{TiO}_2$  frente à radiação visível, provavelmente devido a uma transferência eficiente de elétrons fotoexcitados de partículas metálicas para a banda de condução de  $\text{TiO}_2$ , o que resultaria em riqueza de elétrons no  $\text{TiO}_2$  e excesso de lacunas no metal. Nestas condições, a oxidação fotocatalítica ocorre diretamente na superfície do metal e não na superfície do  $\text{TiO}_2$ , como mostrado na FIGURA 14.

Em paralelo, reações de oxidação indireta podem ocorrer pela ação de espécies reativas de oxigênio (ex. ânion radical superóxido), que surgem da captura de elétrons pelo oxigênio.

FIGURA 14– REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  SOB LUZ VISÍVEL E DO EFEITO RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE



FONTE: Modificado de JANCZAREK e KOWALSKA, (2017).

Estudos envolvendo o sistema  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  datam da década de 1980, época em que materiais deste tipo eram avaliados para a decomposição fotoeletroquímica da água (HOULIHAN *et al.*, 1978). Nos últimos 12 anos, muitos trabalhos têm proposto o uso de sistema  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  para a geração de metanol (TSENG; WU; CHOU, 2004) e

metano (CLARIZIA *et al.*, 2014) a partir da redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub> e para a geração de fotocatalítica de hidrogênio a partir de água (XU *et al.*, 2010).

Alguns estudos de fotocatalise focados nas reações de oxidação para a degradação de substratos de relevância ambiental têm sido reportados, demonstrando, em geral, um efeito benéfico da presença de nanopartículas de cobre em processos de degradação fotocatalítica assistidos por radiação visível. Estudos realizados por CHIANG e DOONG (2014), por exemplo, relatam a síntese de nanobastões de TiO<sub>2</sub> dopados com nanopartículas de Cu e a degradação fotocatalítica de Bisfenol-A com eficiência de praticamente 6 vezes à apresentada pelo TiO<sub>2</sub> P 25. De acordo com estes autores, o fenômeno é devido, basicamente, ao benéfico efeito de cobre no processo de separação de cargas, o que inibe o processo de recombinação e favorece a geração de radical hidroxila.

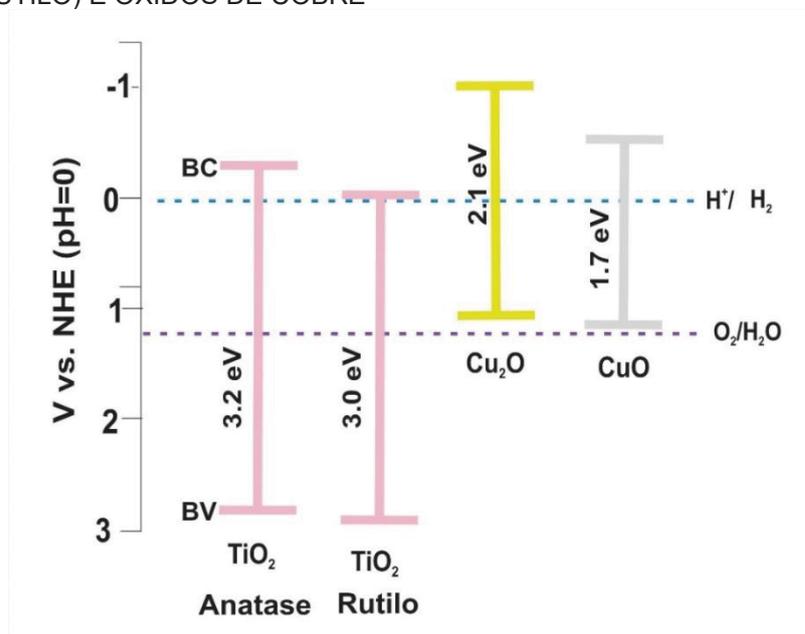
Dentre outros trabalhos destaca-se a degradação de alaranjado metila (BABU *et al.*, 2016) cafeína e ácido salicílico (ARFANIS *et al.*, 2019) amoxicilina e ciprofloxacino (COSMA *et al.* 2022).

### 2.5.2 Sistemas fotocatalíticos baseados em dióxido de titânio e óxidos de cobre (CuO/TiO<sub>2</sub>; Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>)

Os sistemas fotocatalíticos envolvendo a deposição de óxidos de cobre na superfície do dióxido de titânio são considerados como um sistema de acoplamento entre semicondutores, podendo envolver óxidos cúprico e cuproso. Estes semicondutores apresentam diferentes níveis de energia redox, o que faz com que o seu acoplamento possa aumentar a eficiência fotocatalítica do sistema, usualmente em razão de favorecer o processo de separação de portadores de carga. De acordo com a literatura, a associação de semicondutores pode permitir a formação de uma heterojunção, a qual, além das vantagens acima mencionadas, pode melhorar a resposta frente a luz visível (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017; LIU; CORMA, 2018).

Ambos os óxidos de cobre são considerados semicondutores do tipo p que apresentam valores de *band gap* e posição relativa de bandas diferentes às do TiO<sub>2</sub> FIGURA 15, o que viabiliza a geração de heterojunções que podem favorecer a atividade fotocatalítica.

FIGURA 15– POSIÇÕES DAS BANDAS E *BAND GAP* DE DIÓXIDO DE TITANIO (ANATASE E RUTILIO) E ÓXIDOS DE COBRE



FONTE: Adaptado de JANCZAREK e KOWALSKA, (2017).

#### 2.5.2.1 Heterojunção CuO-TiO<sub>2</sub>

O óxido cúprico (CuO) é um óxido de metal de transição com inúmeras aplicações em diferentes campos incluindo meios de armazenamento magnético, supercondutores de alta temperatura, como eletrodo em células solares sensibilizadas por corantes, catálise, e em fotocatalise para decompor poluentes orgânicos da água ou águas residuais. É um semicondutor do tipo p devido a defeitos de vacância de oxigênio em sua estrutura cristalina, e tem um valor de *band gap* relativamente pequeno (1,2 eV- 1,7 eV) o que viabiliza processos de fotocatalise assistidos por radiação visível (SIBHATU *et al.*, 2022).

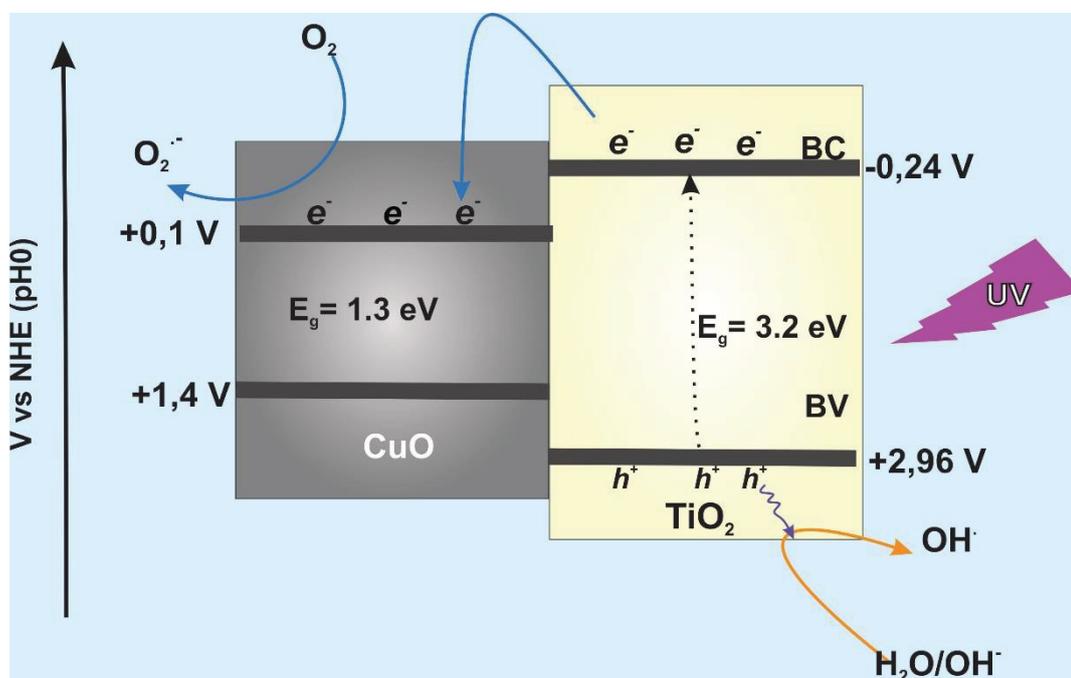
Em geral, a associação destes óxidos com diversos semicondutores aumenta a atividade fotocatalítica do sistema, em razão de inibir a recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, o que favorece a geração de radical hidroxila.

Para os materiais mistos (CuO/TiO<sub>2</sub>) é proposto um mecanismo de transferência de carga de acordo com o esquema apresentado na (FIGURA 16). Embora para admitir o mecanismo da heterojunção destes dois fotocatalisadores é necessário conhecer as posições exatas das bandas de valência e de condução.

Existe grande ambiguidade sobre as posições das bandas de acordo com diferentes autores JANCZAREK; KOWALSKA, (2017) o que resulta em diversas explicações para os aspectos mecanicistas dos sistemas de heterojunção.

O sistema de heterojunção para o CuO/TiO<sub>2</sub> poderia ser explicado através de uma heterojunção convencional de tipo I como apresentado na FIGURA 16. De acordo com JANCZAREK; KOWALSKA, (2017) em sistemas CuO/TiO<sub>2</sub> com porcentagens baixas de carga de CuO induzida a traves de radiação UV existem uma melhoria significativa na atividade fotocatalítica quando comparado com titânia sem modificar.

FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DE TiO<sub>2</sub> DOPADO COM CuO SOB RADIAÇÃO UV



FONTE: Modificado de (JANCZAREK e KOWALSKA, 2017 e )

As posições das bandas apresentadas na FIGURA 16 foram explicadas previamente por MONIZ; TANG, (2015b) onde experimentalmente eles determinaram essas posições pela interpretação dos gráficos de impedância (Mott-Schottky). A diferença nas energias de banda de condução dos dois materiais sugeriu que os elétrons fotogerados foram transferidos do TiO<sub>2</sub> para a banda de condução de CuO, seguido de transferência de furos foto excitados de TiO<sub>2</sub> à superfície para as reações de oxidação esperada, eles também relataram que esta junção não foi relacionado

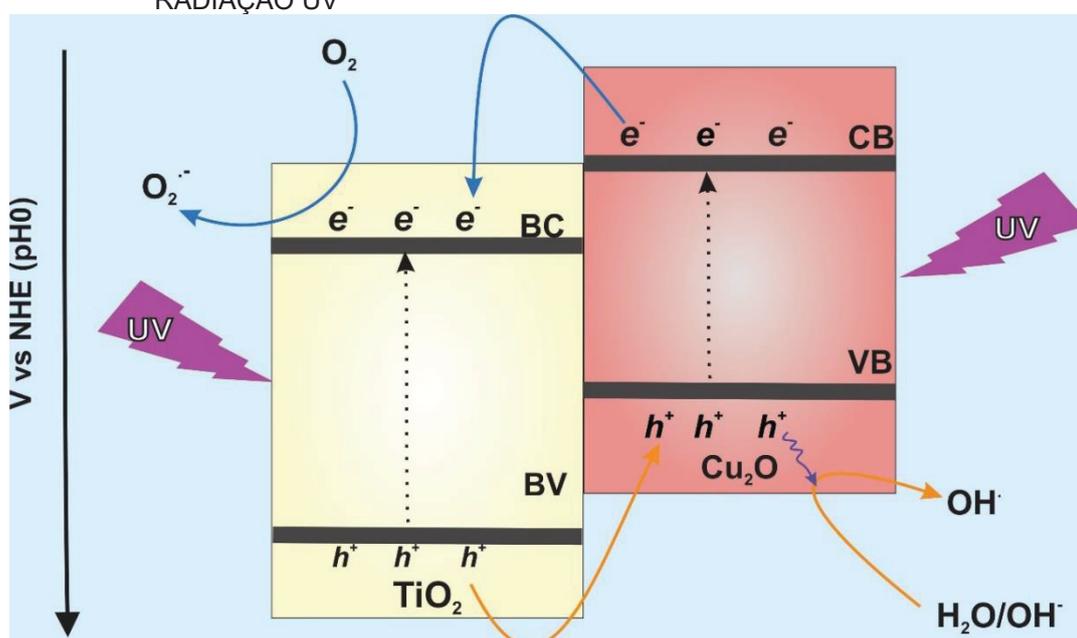
com o aumento da absorção de luz visível do P 25, mas apenas com uma separação de carga mais eficiente.

Embora vários trabalhos demonstrem a elevada atividade fotocatalítica da associação  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  (POZAN; ISLEYEN; GOKCEN, 2013), grande parte dos trabalhos avalia a sua aplicabilidade na geração de hidrogênio (JIN *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2010), na reforma de  $\text{CO}_2$  (CHEN *et al.*, 2010; QIN *et al.*, 2011) e na elaboração de sistemas fotovoltaicos (QIN *et al.*, 2011; CHIANG e DOONG, 2014; HAN *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2016; ROKHMAT *et al.*, 2017; LIU; CORMA, 2018) e na degradação de corantes como azul de metileno (SIMAMORA *et al.*, 2012) tetraciclina (KUBIAK *et al.*, 2020) e ácido gálico (LUNA *et al.*, 2016).

### 2.5.2.2 Heterojunção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

O óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) é um óxido semiconductor do tipo p bastante interessante, devido a que possui uma banda de condução mais energética do que outros semicondutores de banda larga. No acoplamento com  $\text{TiO}_2$  se verifica a criação de uma heterojunção do tipo II (FIGURA 17), em razão da BC e BV do  $\text{Cu}_2\text{O}$  estarem acima das bandas do  $\text{TiO}_2$ , o que favorece o processo de separação de cargas, o prolongamento da vida útil de elétrons e buracos excitados e a eficiência quântica do processo (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017).

FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CARGA NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DE  $\text{TiO}_2$  DOPADO COM  $\text{Cu}_2\text{O}$  SOB RADIAÇÃO UV

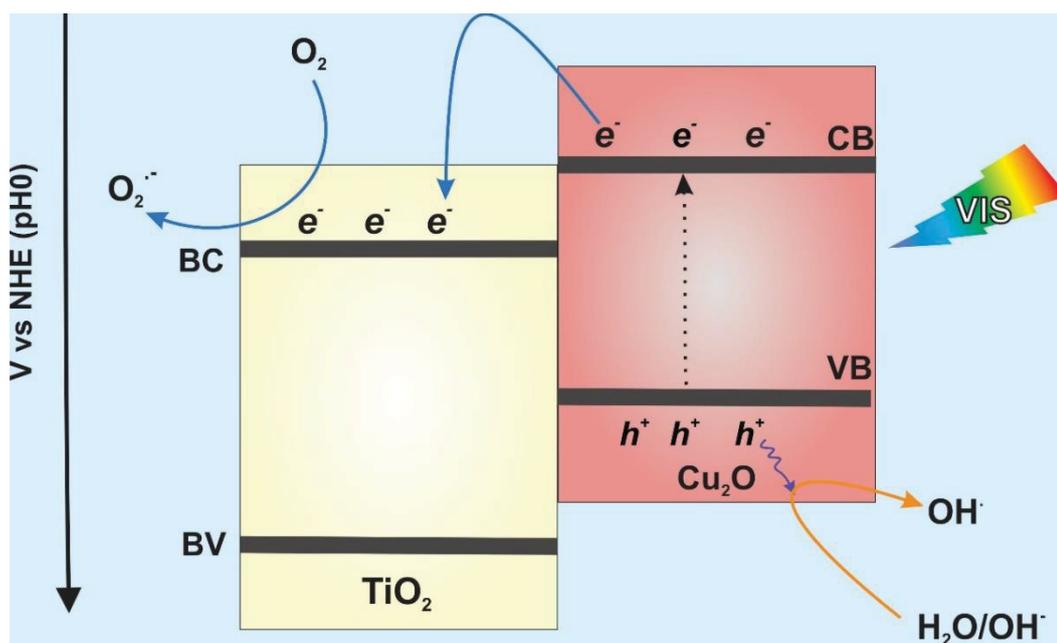


FONTE: Modificado de (JANCZAREK e KOWALSKA, 2017).

A FIGURA 17 propõe que sob irradiação de luz visível, os elétrons do  $\text{Cu}_2\text{O}$  poderiam ser injetados na BC de  $\text{TiO}_2$ , e na superfície de titânia reagir com moléculas de oxigênio dissolvido e induzir uma formação de radicais superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). De acordo com (BESSEKHOUD; ROBERT; WEBER, 2005) no caso do sistema UV, um aumento no conteúdo de  $\text{Cu}_2\text{O}$  resulta em maior eficiência, mas atividades resultantes com alto teor de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foram apenas ligeiramente maiores que as de  $\text{TiO}_2$  puro, enquanto para baixo teor de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , uma desativação significativa de  $\text{TiO}_2$  foi notado. Este fato foi atribuído ao aumento das contribuições do mecanismo de captura de carga quando ambos os semicondutores estão excitados. Ao mesmo tempo eles informam que os buracos gerados no  $\text{Cu}_2\text{O}$  reajam mais rapidamente para induzir uma separação de carga eficiente. Se os orifícios não puderem induzir um processo de oxidação, acredita-se que a fotocorrosão do sensibilizador seja altamente provável.

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  também pode ser ativado por radiação visível, o que favorece a acúmulo de lacunas na sua BV e o acúmulo de elétrons na BC do  $\text{TiO}_2$ , o que, por sua vez, favorece a geração de espécies reativas de oxigênio que participam dos processos de decomposição fotocatalítica (FIGURA 18).

FIGURA 18– REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MECANISMO FOTOCATALÍTICO DE  $\text{TiO}_2$  DOPADO COM  $\text{Cu}_2\text{O}$  SOB LUZ VISIVEL



FONTE: Modificado de JANCZAREK e KOWALSKA, (2017)

Muitos estudos mostram grande eficiência deste sistema em processos assistidos por radiação visível. De acordo com HUANG et al., (2009), a associação Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> leva à introdução de uma heterojunção que favorece o processo de separação de cargas e aumenta a eficiência quântica do TiO<sub>2</sub>, o que tem permitido elevada eficiência de degradação fotocatalítica de nitrofenóis (YANG et al., 2010), corantes (XU et al., 2008; HUANG et al., 2009), Bisfenol e Rodamina B (GENG et al., 2015; YU et al., 2018).

## 2.6 FOTOCATALISE INDUZIDA POR LUZ VISIVEL

A luz ultravioleta compõe apenas 4% do espectro solar, o que desfavorece o uso de fotocatalisadores de elevado valor de *band gap*. O TiO<sub>2</sub> puro, por exemplo, apresenta um *band gap* superior a 3,0 eV, o que corresponde a comprimentos de onda da região UVA do espectro eletromagnético ( $\lambda \leq 387.5$  nm para anatase), o que explica a limitada atividade deste fotocatalisador em processos assistidos por radiação solar (PELAEZ et al., 2012).

Na presença de radiação UV, o TiO<sub>2</sub> apresenta uma elevada eficiência de degradação. Entretanto, os processos devem envolver o uso de fontes artificiais de radiação que encarecem o custo operacional do processo e contribuem com a contaminação por mercúrio. Por este motivo, grande ênfase tem sido dada à modificação de fotocatalisadores clássicos, visando o seu uso em processos assistidos por radiação solar (JO et al. 2015).

De acordo com JANCZAREK e KOWALSKA (2021), a fotocatalise induzida por luz visível está baseada principalmente no uso de TiO<sub>2</sub> modificado por dopagem ou acoplamento com outros semicondutores. Alguns estudos têm informado que a resposta à luz se amplia para a região de comprimento de onda mais larga quando o nível de impureza do TiO<sub>2</sub> aumenta. Um maior número de elétrons fotoinduzidos e lacunas disponíveis no fotocatalisador acrescentam a absorção de luz, o que permite conduzir a reações redox mais eficiente (ACHARYA; PANI, 2022).

Os óxidos de cobre são semicondutores com intervalos de banda estreitos o que adiciona a capacidade para a absorção de fótons devido à menor energia de banda proibida (ANSARI; SHEIBANI; FERNANDEZ-GARCÍA, 2022).

Recentemente os efeitos sinérgicos de heterojunções entre CuO e TiO<sub>2</sub> têm sido avaliados para introdução de luz visível na degradação de compostos como 4-

cloro fenol (GNANASEKARAN *et al.*, 2021). CHOI *et al.*, (2022) relataram a síntese uniforme de uma heterojunção Cu@TiO<sub>2</sub>-Ag e o melhoramento no desempenho na degradação de azul de metileno utilizando iluminação LED de baixa potência. Outros trabalhos descrevem a modificação da superfície do fotocatalisador misto Cu<sub>2</sub>O-CuO em fio de Cu através da decoração com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para aumentar a atividade fotocatalítica de luz visível para degradação de corantes (ANSARI; SHEIBANI; FERNANDEZ-GARCÍA, 2022). MATHEW *et al.*, (2018) sintetizou nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobre para avaliar a eficácia antimicrobiana do material contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* sob irradiação com luz visível. Como também ZHENG *et al.*, (2018) informou o desempenho da desinfecção fotocatalítica usando nanofibras de Cu-TiO<sub>2</sub> tanto no sistema de vírus quanto no sistema misto de vírus/bactérias.

É relevante destacar que a recente disponibilidade de uma grande gama de diodos emissores de luz (LED) permitiu retomar a ideia de sistemas fotocatalíticos assistidos por radiação visível artificial, principalmente em razão do baixo consumo de energia e longa vida útil destes dispositivos. Em geral, estes LEDs são considerados energeticamente eficientes, pois podem levar a rendimentos quânticos próximos à unidade (JO *et al.* 2015).

Alguns estudos relacionados com sistemas LEDs podem ser mencionados como por exemplo, MARTÍN-SÓMER *et al.*, (2017) examinou a Influência da distribuição de luz no desempenho de reatores fotocatalíticos de lâmpadas UV-LED vs lâmpadas de mercúrio, para a oxidação fotocatalítica de metanol e formaldeído, como também a sua aplicação na desinfecção, usando *E.Coli* como modelo patogênico. Igualmente CHEVREMONTE *et al.*, (2012) relatam a avaliação da eficiência de sistemas UV-LED para redução microbiana em águas residuais.

De acordo com LUNA *et al.*, (2016) avaliaram o desempenho de fotocatalisadores mistos CuO-TiO<sub>2</sub> para degradar o ácido gálico usando diodos emissores de luz visível e ultravioleta de baixa potência (UV-LED e Vis-LED), os resultados informaram uma degradação parcial pelo uso de luz visível devido ao aprimoramento das propriedades ópticas e eletrônicas do TiO<sub>2</sub> pela presença das fases Cu<sub>2</sub>O e CuO. A aplicação de um LED azul para degradação fotocatalítica do corante verde malaquita foi avaliada por JO; PARK; TAYADE, (2015) sendo que eles concluem que esta fonte de luz é econômica e viável em comparação com o uso de um LED ultravioleta. Recentemente estudos de ZUAREZ-CHAMBA *et al.*, (2022)

informam o melhoramento da degradação de Bisfenol A sob radiação de luz LED branca. Finalmente outros estudos demonstram que o uso de um conjunto de vários LED acoplados, usando fotocatalisadores comerciais de  $\text{TiO}_2$  modificados com espécies de cobre absorvem radiação na região visível do espectro e são capazes de oxidar completamente poluentes orgânicos voláteis (KOVALEVSKIY *et al.*, 2021).

Assim com base na literatura pode se inferir que os materiais mistos contendo dióxido de titânio e espécies de cobre possuem um potencial para a melhora na atividade fotocatalítica sob radiação visível reduzindo os custos operacionais em sistemas fotocatalíticos onde for utilizada a radiação artificial através da utilização de lâmpadas com espectro de emissão no visível assim como estudos posteriores para aproveitamento da radiação solar.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como principal objetivo a síntese e caracterização de fotocatalisadores mistos contendo dióxido de titânio e diversas formas de cobre ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{1+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) e a avaliação da sua atividade fotocatalítica em relação à degradação do substrato modelo fenol.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

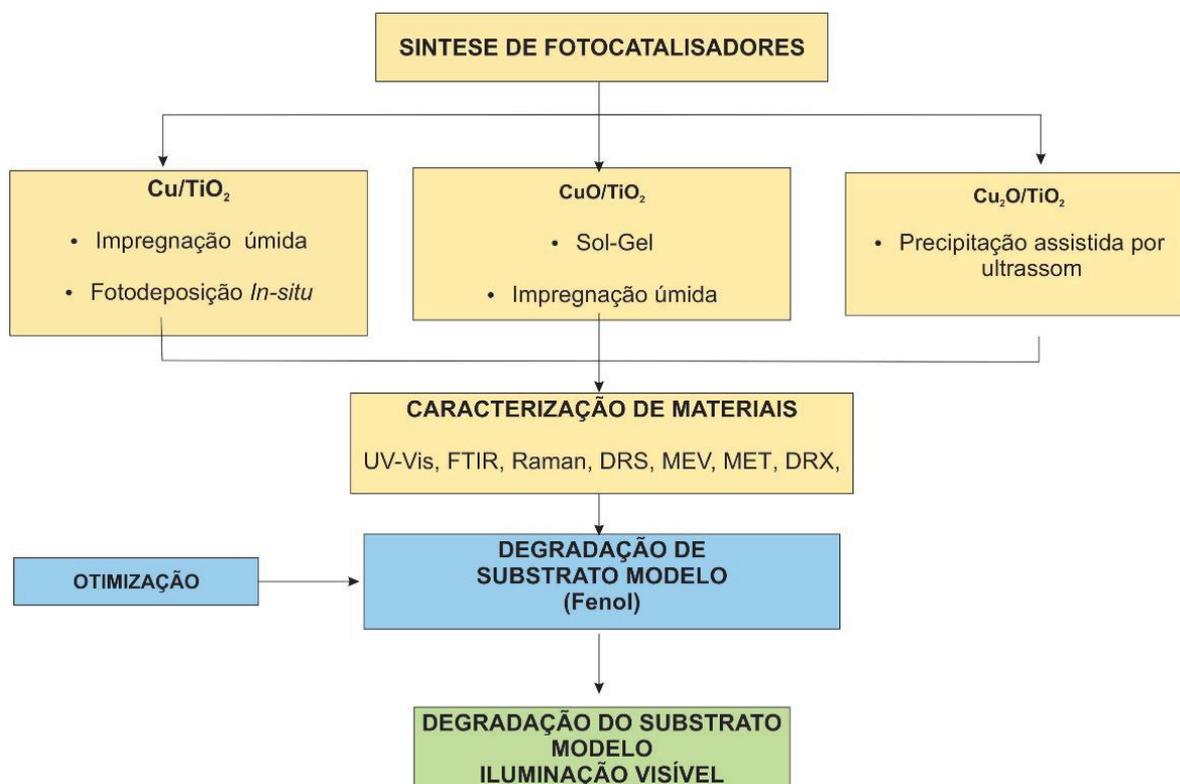
- Sintetizar catalisadores mistos contendo  $\text{TiO}_2$  e Cu em diversas proporções utilizando os métodos de impregnação úmida e foto deposição *in situ*.
- Sintetizar catalisadores mistos contendo  $\text{TiO}_2$  e CuO com diferentes porcentagens de CuO utilizando os métodos de impregnação úmida e sol-gel.
- Sintetizar catalisadores mistos contendo  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  em diferentes porcentagens de  $\text{Cu}_2\text{O}$  utilizando o método de precipitação assistida por ultrassom.
- Caracterizar os catalisadores obtidos utilizando-se técnicas instrumentais como espectroscopia infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis e de Refletância Difusa (DRS), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores obtidos em relação a degradação de um substrato modelo (fenol) mediante radiação UV-Vis
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores obtidos em relação a degradação de um substrato modelo (fenol) mediante luz visível.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. ESTRATÉGIA DE TRABALHO

A estratégia de trabalho está esquematizada no fluxograma apresentado na (FIGURA 19). Inicialmente, os catalisadores foram preparados pelas diferentes metodologias descritas no item 4.3, sendo posteriormente caracterizados por técnicas instrumentais como: UV-Vis, DRS, FTIR, Raman, DRX, MEV-EDS, MET-SAED. Os catalisadores sintetizados foram avaliados quanto à degradação fotocatalítica de um substrato modelo (fenol), mediante a avaliação de diversas fontes de radiação artificial (UV-Vis e visível).

FIGURA 19 – FLUXOGRAMA DA ESTRATEGIA DE TRABALHO



### 4.1. REAGENTES E INSUMOS

Os precursores de cobre para obtenção dos fotocatalisadores foram diferentes para cada sistema misto, sendo que para o sistema (Cu/TiO<sub>2</sub>) foram utilizados: CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (Êxodo<sup>®</sup> Científica) e Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O (Êxodo<sup>®</sup> Científica), já para o preparo dos fotocatalisadores do sistema (CuO/TiO<sub>2</sub>) foram Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O (Êxodo<sup>®</sup> Científica) e CuCl<sub>2</sub> anidro (SIGMA-ALDRICH 99% de pureza) e, finalmente, para os

fotocatalisadores ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ) foi utilizado  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (SIGMA-ALDRICH 98% de pureza).

Nas sínteses da maioria dos materiais mistos foi utilizado  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25 (Evonik) como precursor de titânio, enquanto para a síntese de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  SG foi sintetizado o dióxido de titânio a partir de uma síntese Sol-Gel m- $\text{TiO}_2$  usando Butóxido de Titânio (IV) (SIGMA ALDRICH 97% de pureza) como precursor.

Os reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de Cobre foram etileno glicol de grau analítico (Êxodo® Científica), agente protetor PVP (wt 40.000, SIGMA-ALDRICH) e Ácido L-ascórbico (Êxodo® Científica).

Para a obtenção de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  SG foi utilizada Uréia (SIGMA-ALDRICH 99-100% de pureza),  $\text{HNO}_3$  (Carlo Erba) e n-propanol (Carlo Erba, 99%).

Para a obtenção de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  IU foi utilizado Etanol Absoluto (Êxodo® Científica), Glicose anidra (Êxodo® Científica) e NaOH (Êxodo® Científica).

O substrato modelo, fenol (SIGMA-ALDRICH, 99% de pureza), foi empregado em solução aquosa, com concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Na determinação cromatográfica do substrato modelo foi utilizado acetonitrila de grau cromatográfico (MERCK) e água ultrapura (resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

## 4.2 SÍNTESES DOS FOTOCATALISADORES

### 4.2.1. $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ pelo método de Impregnação úmida

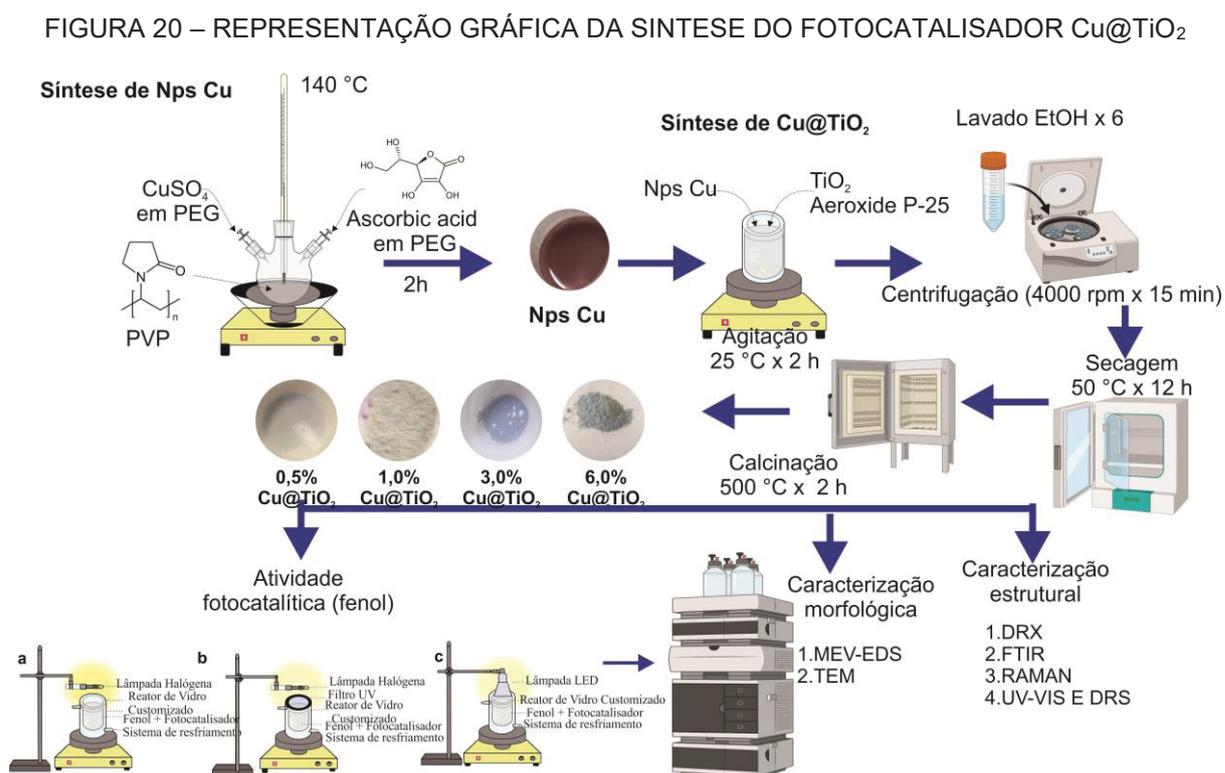
O procedimento utilizado nesta síntese foi proposto por MONGA et al., (2017), que se fundamenta na síntese preliminar de nanopartículas de Cobre (Nps Cu), de acordo com procedimento descrito por WANG et al., (2006), e na impregnação úmida das Nps Cu no AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25.

Na síntese das Nps Cu foram utilizadas soluções em etilenoglicol a  $25^\circ\text{C}$  de polivinilpirrolidona (PVP,  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ , 20 mL),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , 12 mL) e ácido ascórbico ( $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , 12 mL). A solução de PVP foi aquecida até  $140^\circ\text{C}$  em frasco de três bocas e mantida sob agitação. Em seguida, as soluções de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e ácido ascórbico foram adicionadas na solução de PVP a uma velocidade de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  (mediante seringa de 3 mL). A reação foi mantida nessa temperatura por uma hora e depois diminuída até  $80^\circ\text{C}$  por mais uma hora, seguida pela adição de 2 mL de ácido ascórbico, a fim de se evitar a oxidação do cobre. Após duas horas, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e o sólido foi lavado com

10 mL de etanol por seis vezes, separando-se o sólido por centrifugação (4000 rpm x 15 min).

A seguir, diferentes quantidades de Nps de Cu foram adicionadas a 100 mg de AEROXIDE ®TiO<sub>2</sub> P 25 em solução aquosa, mantendo-se sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida, o sólido foi recuperado por centrifugação (4000 rpm, 15 min), lavado com água Milli-Q três vezes e seco durante a noite por 12 horas a 50°C. Finalmente, o sólido foi calcinado em mufla a 500°C por 2 h.

Quatro materiais foram sintetizados, contendo cobre em proporções relativas de 0,5; 1,0; 3,0 e 6,0 wt%. Estes materiais foram codificados como Cu<sub>x</sub>@TiO<sub>2</sub>, onde x representa a proporção Cu. A FIGURA 20 apresenta o esquema completo do procedimento da obtenção do material junto com posterior caracterização e avaliação fotocatalítica.



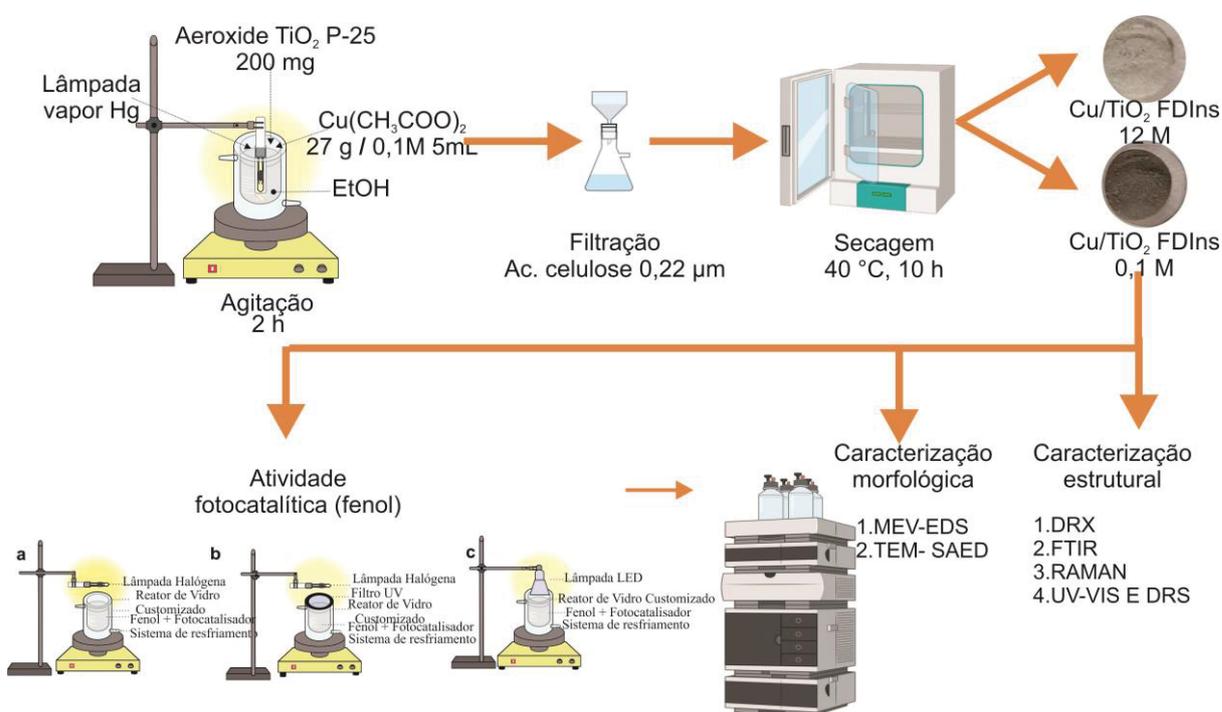
FONTE: O autor (2021) a partir de imagens produzidas em software CorelDRAW e Biorender

#### 4.2.2. Cu/TiO<sub>2</sub> pelo método de Fotodeposição *in situ*

O procedimento foi modificado a partir de relatos da literatura (CHEN et al., 2018), utilizando-se AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25 como precursor de titânio. Resumidamente, 200 mg de AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25 em 130 mL de solução de metanol (10% em volume) foram colocados em reator de 300 mL de capacidade,

equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por circulação de água. A seguir foi adicionado o precursor de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), na forma de sólida (27 mg) ou na forma de solução aquosa ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , 5 mL), irradiando-se a suspensão durante 2 h, com auxílio de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W inserida na solução. Finalmente, o material foi coletado por sistema de filtração a vácuo em membrana de acetato de celulose ( $0,22 \mu\text{m}$ ), sendo seco a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h. Um esquema deste procedimento é apresentado na FIGURA 21.

FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  FDI ns



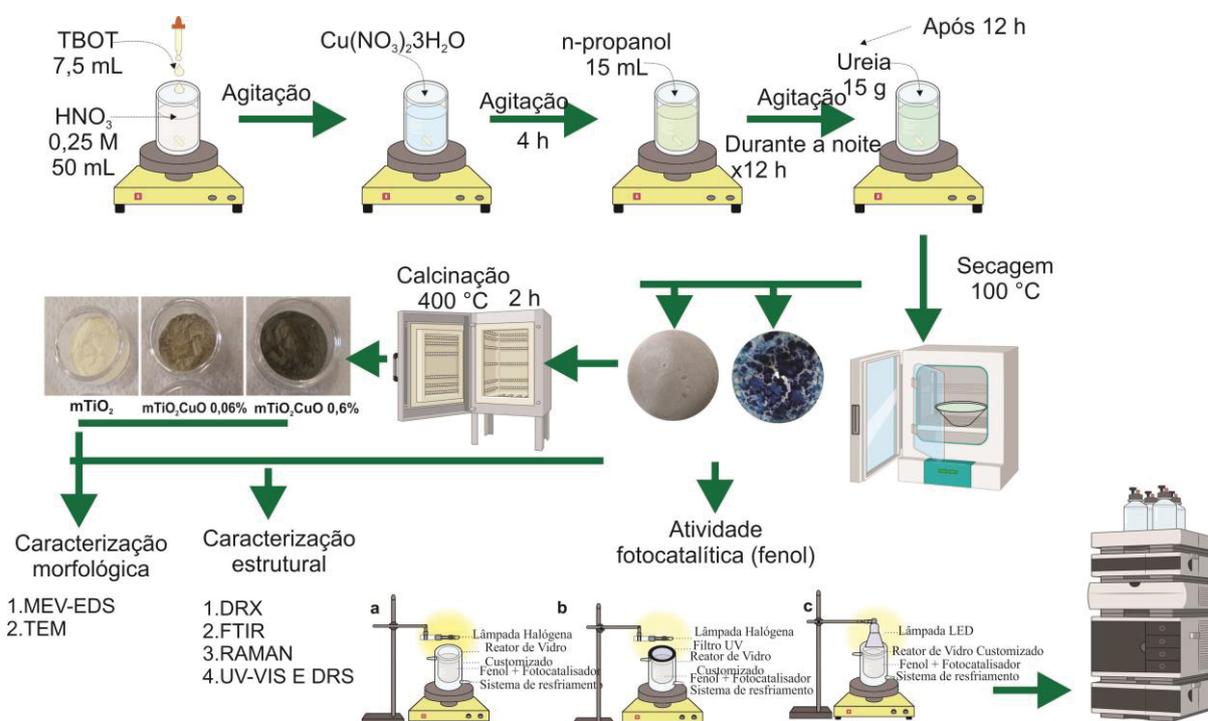
FONTE: O autor (2021) a partir de imagens produzidas em software CorelDRAW e Biorender

#### 4.2.3. $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ pelo método sol gel e precipitação com uréia

A síntese do material misto contendo óxido de cúprico foi realizada de acordo com metodologia sol-gel proposta por MOUSTAKAS et al., (2013); ARFANIS et al., (2019). Neste método, 7,5 mL de Butóxido de Titânio (IV) (TBOT) foi adicionado gota a gota a solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  ( $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , 50 mL). A seguir, quantidades apropriadas de nitrato de cobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram adicionadas (34,5 mg e 345 mg), mantendo-se a suspensão sob agitação vigorosa até completa dissolução, por 4 horas. Posteriormente, adicionou-se 15 mL de n-propanol, mantendo-se a solução sob agitação durante a noite por 12 horas. Na sequência, adicionaram-se 15 g de ureia, e posteriormente a solução foi seca a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para remoção gradual do solvente, até a

obtenção de um produto viscoso. Este material foi submetido a calcinação a 400 °C durante 2 horas, após o qual foi pulverizado e lavado abundantemente com água deionizada. O procedimento foi repetido na ausência de precursor de cobre, para obtenção do material de referência m-TiO<sub>2</sub>. A cor dos catalisadores variou de amarelo a verde escuro, dependendo da concentração relativa de cobre. As amostras modificadas foram designadas como CuO-x-m-TiO<sub>2</sub>, onde x é igual à porcentagem de massa (% wt.) de cobre. O procedimento completo pode ser observado na FIGURA 22.

FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR CuO/TiO<sub>2</sub> SG



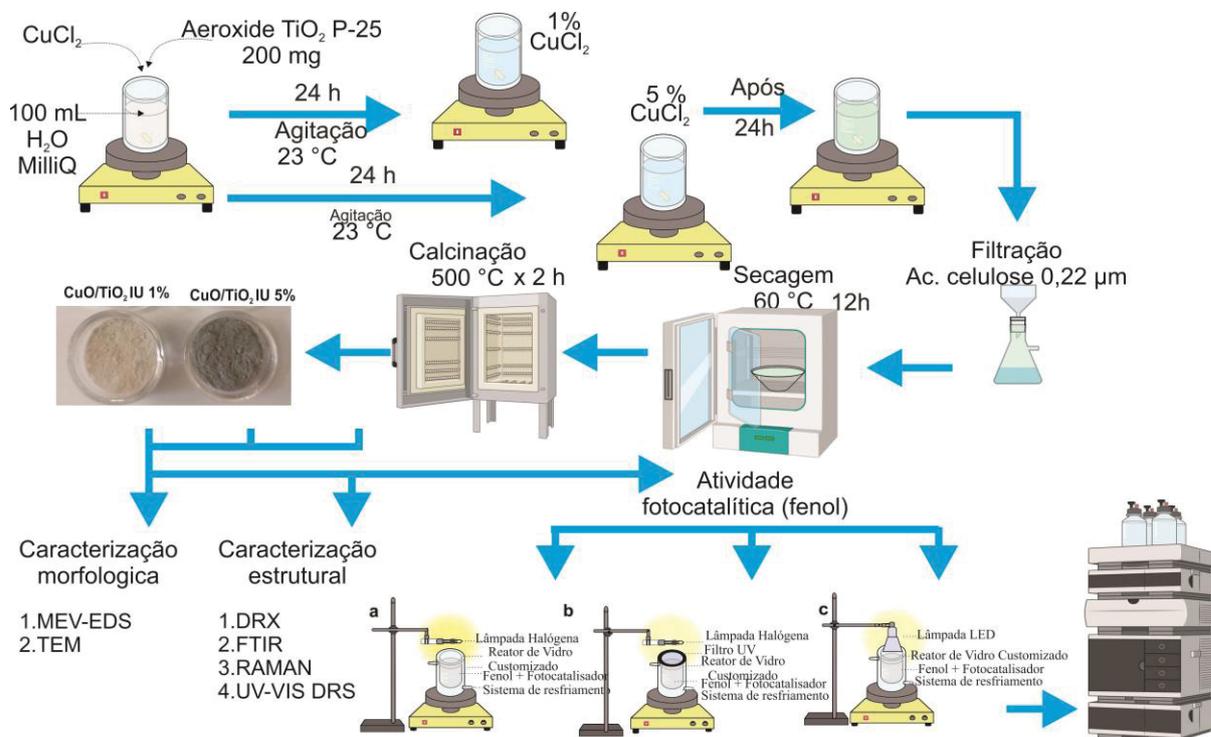
FONTE: O autor (2021) a partir de imagens produzidas em software CorelDRAW e Biorender

#### 4.2.4. CuO/TiO<sub>2</sub> pelo método Impregnação úmida

A síntese do segundo material misto contendo óxido cúprico foi realizada de acordo com metodologia de impregnação úmida proposta por KHRAISHEH et al. (2015), utilizando-se AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 e CuCl<sub>2</sub> como precursor de cobre. Quantidades específicas de CuCl<sub>2</sub> (1,34 gramas e 5,32 gramas) foram misturadas com AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 (100 gramas), suspensas em 100 mL de água MilliQ e agitadas por 24 h a temperatura ambiente (23,7°C). O sólido foi lavado através de filtragem a vácuo com água MiliQ, seco a 60 °C durante a noite por 12 horas e

posteriormente calcinado a 500 °C por 2 h. O procedimento completo é apresentado na FIGURA 23.

FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR CuO/TiO<sub>2</sub> IU

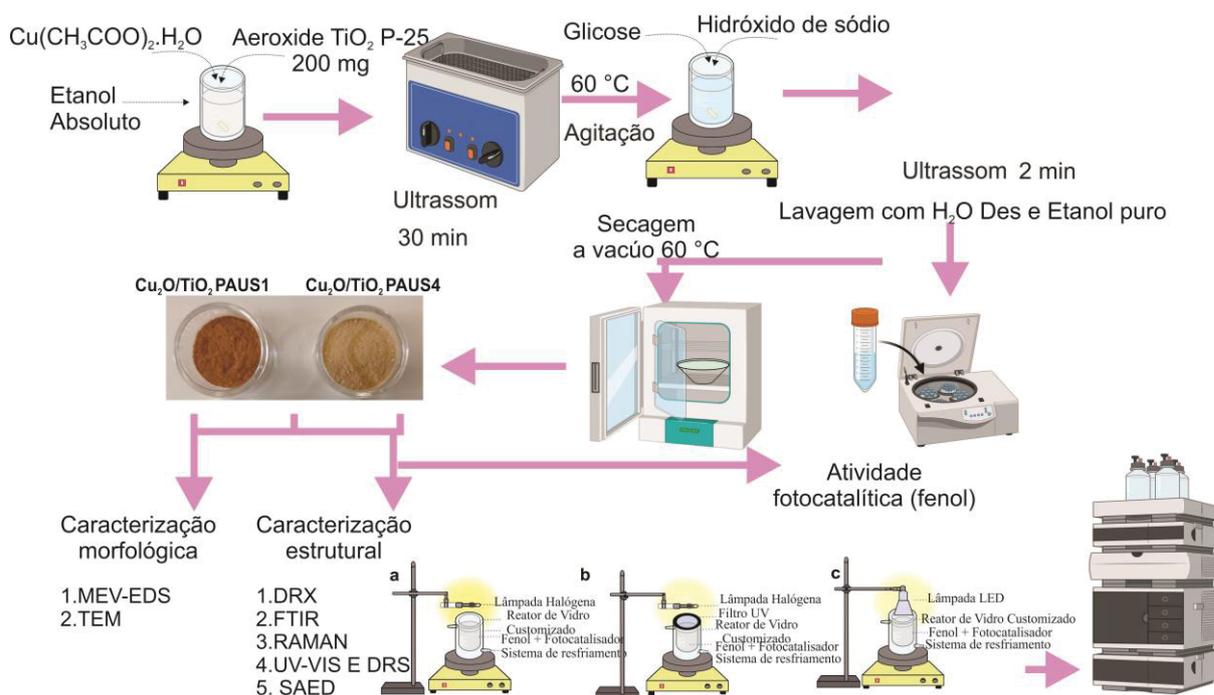


FONTE: O autor (2022) a partir de imagens produzidas em software CorelDRAW e Biorender

#### 4.2.5. Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> pelo método Precipitação assistida por ultrassom

Para a síntese Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> foi utilizada a rota sintética descrita previamente por HAN et al. (2015), em que nanocompósitos de Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> foram preparados pelo método de penetração assistida por ultrassom. Assim, 0,3 g de acetato de cobre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) foram dissolvidos em 25 mL de etanol absoluto seguido da adição de AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 (0,3 gramas e 1,5 gramas), sob ultrassom durante 30 min. Aqueceu-se a solução a 60 °C sob agitação, seguida pela adição de uma solução aquosa de glicose 25 mL (0,4 mol L<sup>-1</sup>) e de 30 mL de hidróxido de sódio (0,3 mol L<sup>-1</sup>), levado a ultrassom durante mais 2 min. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 60 °C sob agitação por mais 30 minutos, a seguir foi esfriado a temperatura ambiente. O sólido precipitado foi lavado com água MilliQ e posteriormente com etanol puro para remover impurezas de CH<sub>3</sub>COOH, glicose e NaOH. Finalmente, as amostras foram secas sob vácuo a uma temperatura de 60 °C por 12 h. O procedimento completo pode ser visualizado na FIGURA 24.

FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS



FONTE: O autor (2022) a partir de imagens produzidas em software CorelDRAW e Biorender

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Estudos de caracterização por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em espectrofotômetros da marca BOMEN MB100 e Bruker, modelo Vertex 70. Os espectros de FT-IR das amostras foram obtidos com 32 varreduras na faixa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Cada amostra foi misturada com KBr e prensada em disco na pressão  $80 \text{ kN}$  (kilo Newton) por 2 minutos.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no Centro de Microscopia da UFPR em um microscópio Raman confocal Witec alpha 300R, com laser confocal de  $532 \text{ nm}$ , com resolução lateral de  $200 \text{ nm}$  e resolução vertical de  $500 \text{ nm}$ . Os espectros foram obtidos na região de  $200$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  com tempo de integração de  $1,09595$  segundos e o número de acumulações foi de 50 a quantidade de espectros foram de 4 para cada material.

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis de sólido (DRUV-Vis) em um espectrômetro UV-Visível Cary 100Bio no modo refletância registrando-se os espectros entre  $200$  e  $800 \text{ nm}$ , com passo de  $0,5 \text{ nm}$ . Como material de referência foi utilizada uma placa de sulfato de bário  $\text{BaSO}_4$ .

Caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFPR, utilizando-se equipamento TESCAN VEGA3 LMU. Utilizando grades de alumínio as amostras foram depositadas sobre um filme de carbono dupla face e metalizadas com ouro em metalizador Sputter Coater (Baltec) modelo SCD 050.

Análises químicas de Energia dispersiva de raios X (EDS) foram obtidas em um detector da OXFORD Instruments equipado com software AZ Tech (*Advanced*). Com detector tipo SDD de 80 mm<sup>2</sup> que está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura descrito acima.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFPR, em equipamento JEOL modelo JEM-1200EX-II. O registro das imagens foi efetuado por meio da câmera CCD Gatan (BioScan). As amostras foram suspendidas em etanol, levadas a ultrassom por 15 minutos e depositadas em grids de Formvar/Carbono, sendo secas a temperatura ambiente. Juntamente foram realizadas análises cristalográficas por Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED), utilizando-se o programa Image J. para a determinação dos espaçamentos  $d_{hkl}$  dos dados experimentais.

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação de Cu de alta intensidade  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram coletados com passo de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , numa faixa de varredura de  $20 <2\theta> 90^\circ$ .

As análises de emissão luminescente por catodoluminescência (CL) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFPR, utilizando-se microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360-LV com temperatura controlada de (-180 °C a +110 °C) e pressão controlada de (1 a 270 Pa) os espectros foram obtidos entre 165 e 930 nm com uma resolução de 1 nm.

#### 4.4 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DO FENOL COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL

O tratamento fotocatalítico foi realizado em reatores fotoquímicos de bancada, equipados com agitação magnética e sistema de refrigeração por circulação de água.

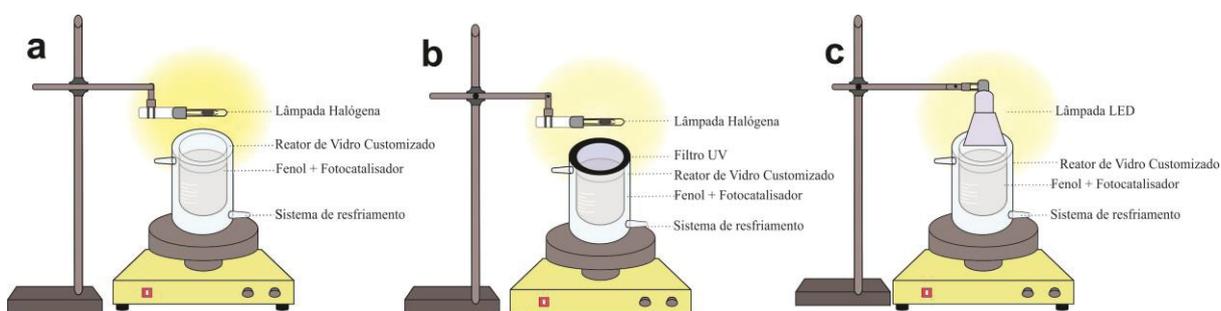
Inicialmente, os estudos de degradação fotocatalítica de fenol (10 mg L<sup>-1</sup>; volume: 200 mL) envolveram o uso do fotocatalisador de referência (AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25. O efeito do pH (4 e 8) e da massa do fotocatalisador (10 e 50 mg) foi

avaliado por um planejamento fatorial  $2^2$ , com repetição do ponto central ( $n=3$ ) para avaliação do desvio experimental.

Para os estudos preliminares da avaliação fotocatalítica do material de referência AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 foi utilizada uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W Marca OSRAM, sem o bulbo protetor original. Neste caso, a lâmpada foi inserida na solução, sendo protegida por um bulbo de vidro Pyrex ou quartzo para avaliação do sistema sob radiação UVA e UVC respectivamente.

Para a avaliação fotocatalítica dos materiais sintetizados foram utilizados os três sistemas apresentados na FIGURA 25. No primeiro (FIGURA 25A), denominado de sistema de irradiação UV-Vis, foi utilizada uma lâmpada halógena de 250 W Marca Xelux, colocada sobre o reator a uma distância padrão de 3 cm da superfície da solução. No segundo sistema (FIGURA 25B), denominado de sistema de irradiação Vis, foi utilizada a mesma configuração anterior, interpondo-se um filtro de corte UV (Foto Be Stway) de 67 mm de diâmetro. Finalmente o terceiro sistema (FIGURA 25C) envolveu o uso de uma lâmpada LED de baixa potência (5W, DAIKO), colocada por cima do reator.

FIGURA 25 – ESQUEMA DE REATOR FOTOQUÍMICO PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FOTOCATALISE COM DIVERSAS FONTES DE RADIAÇÃO



FONTE: O autor (2020). a partir de imagens produzidas em software CorelDRAW  
 LEGENDA: (a) Sistema UV-Vis Lâmpada Halógena posição horizontal (b) Sistema Vis Lâmpada Halógena + Filtro UV 67 mm de diâmetro (c) Sistema Vis Lâmpada LED

A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi avaliada utilizando-se um reator de menor volume (150 mL). Em soluções aquosas de fenol (100 mL, 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 6) foram adicionadas a quantidade de 25 mg de fotocatalisador, levadas ao ultrassom por 15 min e deixadas sob agitação no escuro por mais 15 min para atingir o processo de equilíbrio de adsorção. A seguir, a suspensão foi irradiada por tempos de até 120 min. Alíquotas foram coletadas em tempos regulares (0, 5, 10, 20, 30, 45,

60, 90, 120 min), estas amostras foram filtradas em membrana de acetato celulose de 0,45 µm (Sartorius, Alemanha) e submetidas a análise cromatográfica.

A intensidade da potência das lâmpadas halógena e LED nas regiões UV, foram medidas com radiômetros: Medidor de Luz Ultravioleta Digital (RS-232) Modelos (202 e 203) da marca INSTRUTHERM.

Também os espectros de emissão óptica tanto da lâmpada halógena como da lâmpada LED foram medidas com Espectrômetro de fibra óptica USB4000 Ocean Optics.

#### 4.4.1 Ajuste cinético

Os estudos cinéticos envolveram a avaliação de modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme equações 10 e 11, respectivamente. utilizando-se o programa OriginPro 2016.

$$C = C_o * e^{(-kt)} \quad (10)$$

$$C = \frac{C_o}{1 + ktC_o} \quad (11)$$

Onde: C = concentração do substrato (mol L<sup>-1</sup>), no tempo t, C<sub>o</sub> = concentração inicial do substrato (mol L<sup>-1</sup>), k = constante de velocidade e t = tempo de reação (s)

#### 4.4.2 Métodos Analíticos de Controle

O controle analítico foi realizado por cromatografia a líquido com detector de arranjo de diodos (LC-DAD), utilizando-se dois equipamentos Agilent® 1260 e Varian LC-920 equipados com injetor automático, coluna marca Agilent Microsorb C18, tamanho do Poro: 100 Å, tamanho da partícula 5,0 µ, diâmetro Interno 4,6 mm, comprimento 250 mm e pré-coluna Agilent Microsorb C18 100Å 30 x 50 mm, 5 µm. A fase móvel foi constituída de água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente B), utilizada no modo gradiente utilizada no modo gradiente de acordo com: 0-12 min: 15 -100% B, 12-15 min: 100% B, 15- 16 min: 100-15% B, 16-19 min: 15% B. As condições cromatográficas foram: vazão de 0,6 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção de 50 µL e temperatura de 30°C condições estas adaptadas da literatura (STETS *et al.*, 2017). A detecção de fenol foi realizada em 212 nm, enquanto subprodutos de degradação

foram monitorados a 247 nm. Todas as amostras foram filtradas em membrana de acetato celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  (Sartorius, Alemanha), com o auxílio de uma seringa de vidro e holder.

Controles adicionais foram realizados por espectroscopia UV-Vis, utilizando-se equipamento VARIAN 50-BIO e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico na região de 200 a 800 nm e resolução de 0,9 nm.

Para monitorar a degradação do substrato modelo fenol avaliou-se a razão da concentração final ( $C_t$ ) em relação a concentração inicial ( $C_0$ ) 10 mg. L<sup>-1</sup>, em função do tempo (minutos). Dessa forma, os gráficos de degradação, sejam eles monitorados por espectroscopia UV-Vis ou por LC-DAD, têm no eixo das ordenadas a razão entre as concentrações ( $C/C_0$ ) em função do tempo (eixo das abscissas).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Inicialmente, é importante destacar que o fenol foi selecionado como substrato modelo para os estudos de degradação fotocatalítica, basicamente em razão de ser bastante representativo de muitos poluentes de relevância ambiental, de apresentar elevada toxicidade e resistência frente a processos de degradação natural, incluindo processos de fotólise, e da relativa simplicidade do seu monitoramento.

Adicionalmente com objetivo de entender o processo fotocatalítico, foram conduzidos alguns estudos preliminares. Assim, foram estabelecidas as técnicas analíticas de controle e foram realizados estudos de degradação fotocatalítica de fenol com o fotocatalisador de referência (AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25), definindo-se parâmetros experimentais (pH e massa) por meio de um estudo de otimização por planejamento fatorial de experimentos.

#### 5.1.1 Estabelecimento de técnicas analíticas de controle

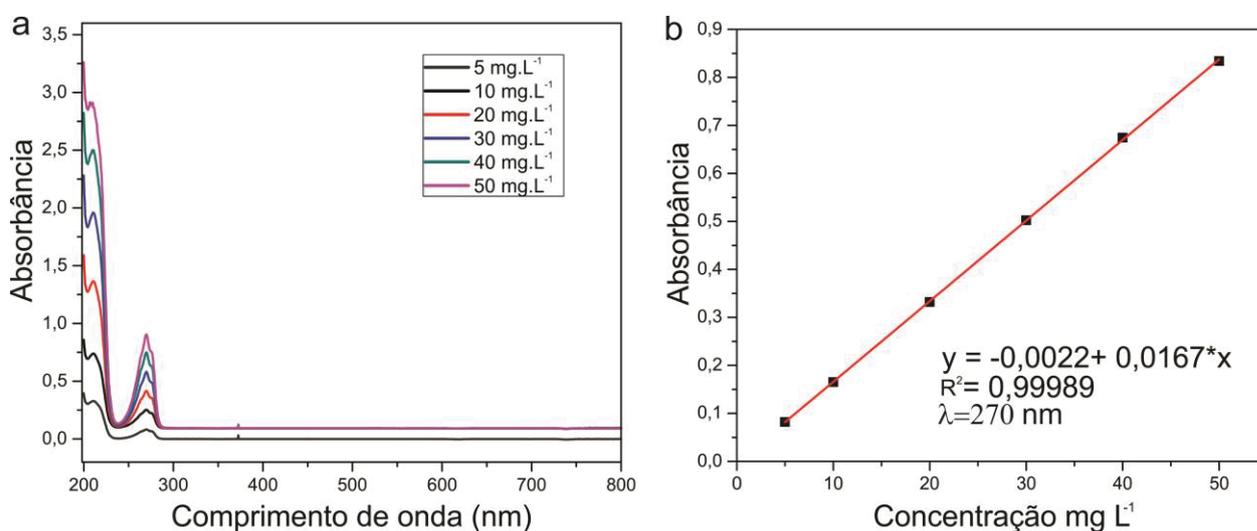
##### 5.1.1.1 *Espectrofotometria UV-Vis*

Mediante Espectrofotometria UV-Vis é possível observar que o Fenol apresenta uma banda de absorção centrada em 270 nm, a qual se correlaciona linearmente com a sua concentração, na faixa avaliada compreendida entre 5 até 50 mg L<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,999$ ) (FIGURA 26A-B).

Assim, a técnica pode ser utilizada eficientemente na determinação de fenol, desde que na ausência de subprodutos de degradação de natureza química similar (ex. estudos de adsorção), que absorvem nesta mesma região do espectro.

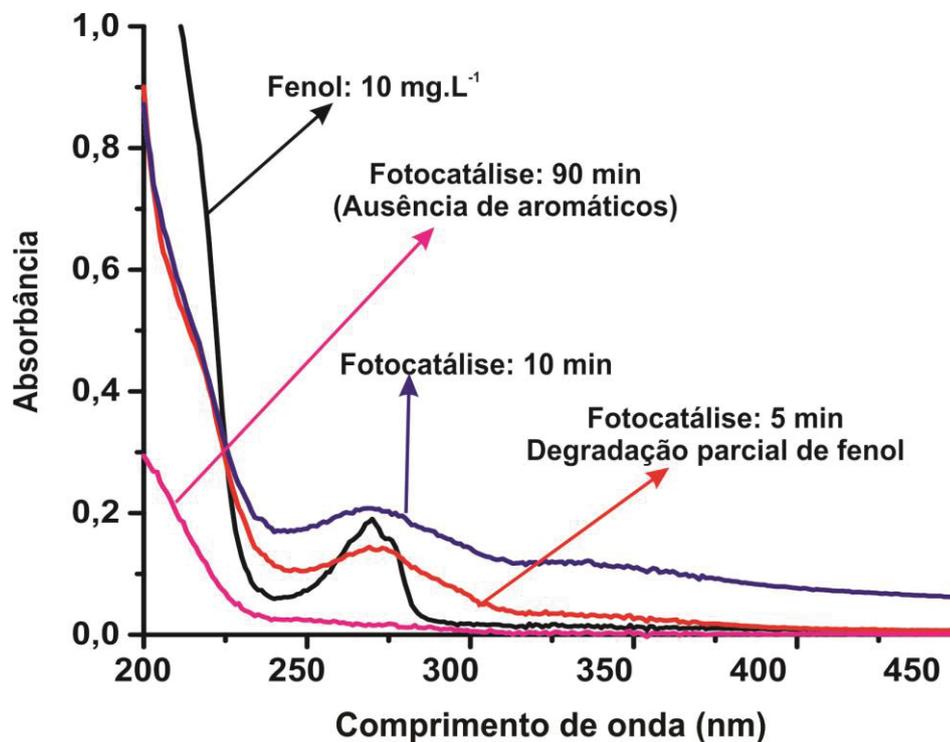
Como ilustrado na FIGURA 27, o sinal espectrofotométrico de fenol é bem característico, apresentando banda em 270 nm. Após 5 min de tratamento, o sinal centrado em 270 nm decresce, o que é coerente com a degradação parcial de fenol, ao mesmo tempo em que aumenta a absorção em maiores comprimentos de onda, por conta da geração de subprodutos ainda aromáticos. Em tempos maiores (10 min), a degradação de fenol é maior, mas a intensidade do sinal aumenta, em razão da geração de espécies polihidroxiladas de maior absorvidade, como resorcinol e hidroquinona. Finalmente, observa-se que em elevados tempos de tratamento (90 min) o sinal característico de espécies aromáticas decresce substancialmente, permanecendo, apenas, um sinal residual na região próxima a 200 nm, usualmente correlacionada com a geração de ácidos carboxílicos de cadeia curta, como ácido oxálico.

FIGURA 26 – ESPECTROS UV-VIS DOS PADRÕES DE FENOL (A) E CURVA ANALÍTICA  $\lambda = 270$  nm (B)



Desta forma, mais importante do que o uso quantitativo da espectrofotometria nestes processos é o uso como ferramenta qualitativa, para avaliar o surgimento de subprodutos aromáticos poli hidroxilados e, principalmente, para avaliar a ausência de fragmentos aromáticos em etapas avançadas do tratamento.

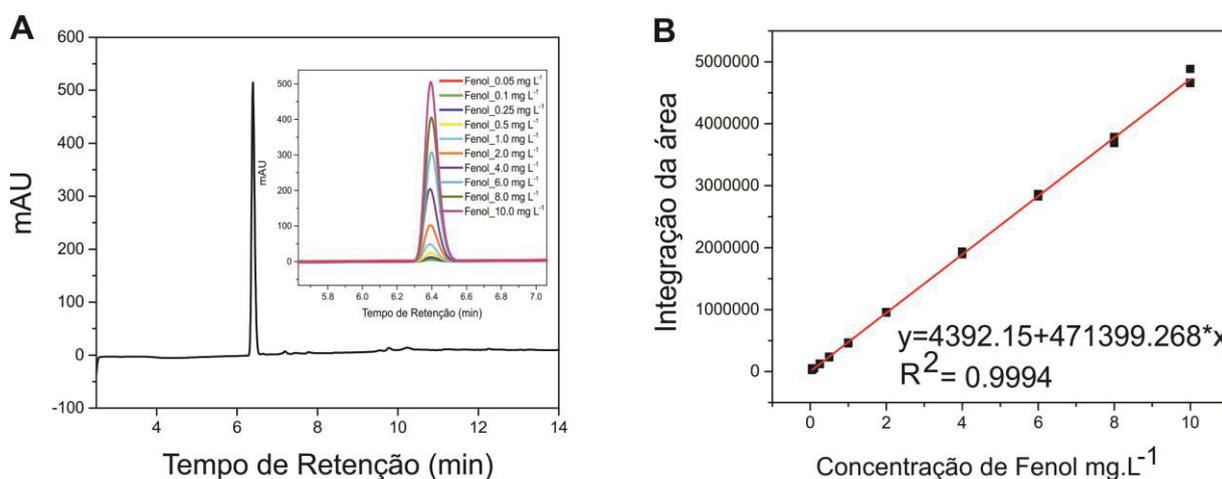
FIGURA 27 – EVOLUÇÃO TÍPICA DO ESPECTRO UV-VIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL COM AÉROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 FRENTE RADIAÇÃO UVC



#### 5.1.1.2 Cromatografia em fase líquida

Mediante a Cromatografia em Fase Líquida LC-DAD utilizando-se o sistema de eluição por gradiente, obteve-se o perfil cromatográfico do fenol apresentado na FIGURA 28A, que mostra eluição de fenol em tempo de retenção de 6,39 min, apresentando um pico simétrico. A curva analítica foi elaborada em triplicata entre 0,05 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>, observando-se boa linearidade e coeficiente de determinação de 0,9994 (FIGURA 28B). Os LOD e LOQ foram calculados de acordo com recomendações da ANVISA, obtendo-se os valores de 0,088 e 0,290 mg L<sup>-1</sup> respectivamente, valores satisfatórios para a detecção de compostos fenólicos em águas residuais, que apresentam como limite máximo permissível a concentração de 0,5 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA No 430 de 2011).

FIGURA 28 – CROMATOGRAMAS DOS PADRÕES DE FENOL E CURVA ANALÍTICA

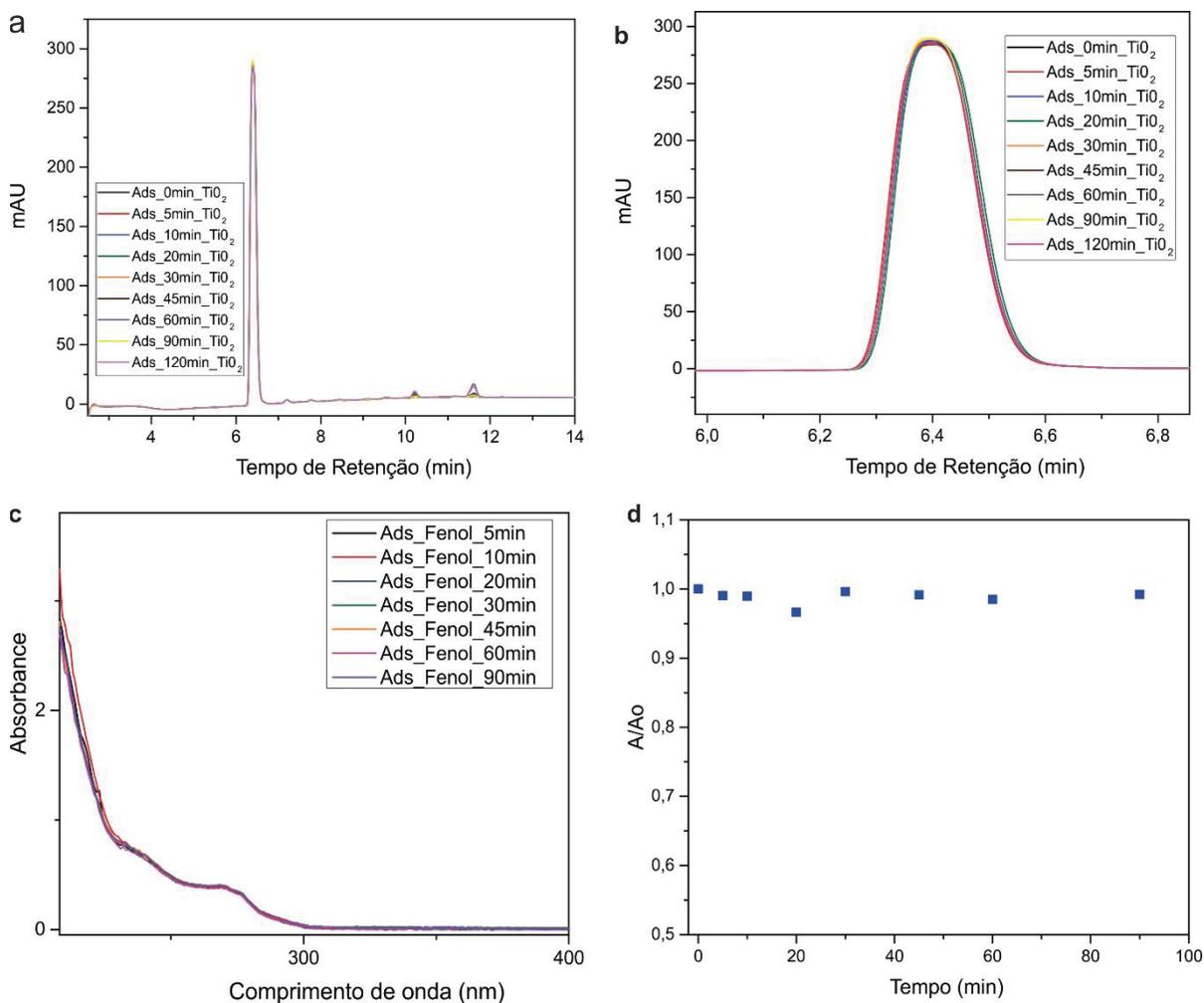


### 5.1.2. Estudos de degradação fotocatalítica de fenol com fotocatalisador de referência (AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25) sob radiação UV

Um parâmetro que se mostra relevante em todos os processos fotocatalíticos é a adsorção, uma vez que, em princípio, a degradação fotocatalítica ocorre na superfície do fotocatalisador. Assim, a adsorção do fenol no material de referência (AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25) foi avaliada: 200 mL da solução de fenol (10 mg L<sup>-1</sup>) sem ajuste de pH (5,76) e 50 mg do fotocatalisador. O processo foi conduzido em reatores de bancada, equipados com agitação magnética e sistema de refrigeração por circulação de água, enquanto a determinação de fenol residual foi realizada por análise cromatográfica.

De acordo com os cromatogramas apresentados na FIGURA 29 A-B e com a sequência de espectros da FIGURA 29C, o processo de adsorção é pouco significativo, envolvendo a remoção de fenol em aproximadamente 1%. A baixa adsorção de fenol pode ser explicada pela baixa disponibilidade de sítios de sorção, em razão da intensa interação entre estes sítios de Titânio (IV) e moléculas de água (MONTROYA *et al.*, 2014).

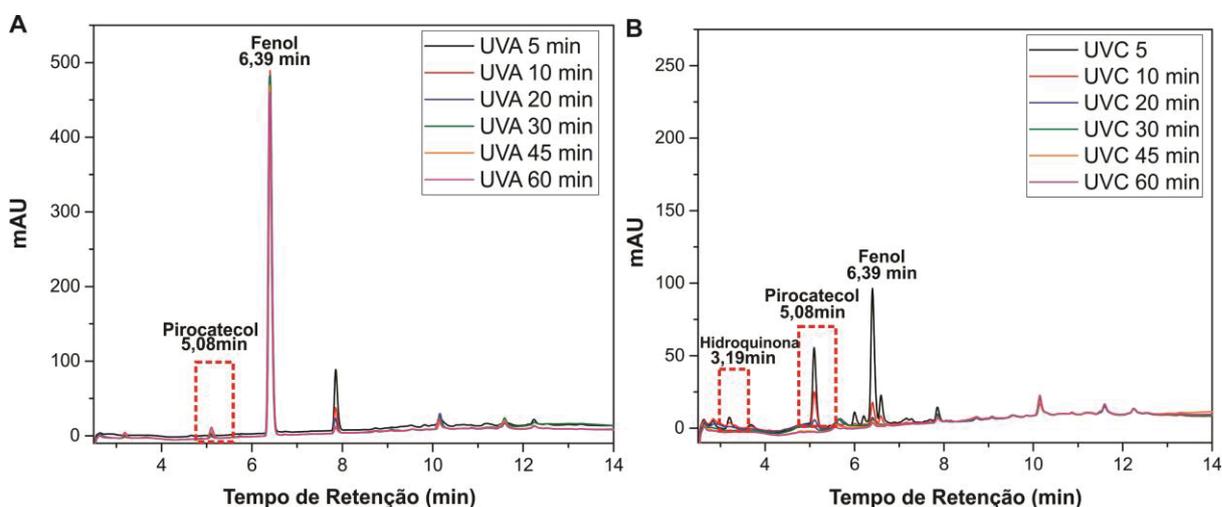
FIGURA 29 – CROMATOGRAMAS OBTIDOS DA AVALIAÇÃO POR ADSORÇÃO DO FENOL NO FOTOCATALISADOR (A) ZOOM DOS CROMATOGRAMAS (B), ESPECTROS UV-VIS (C) E TAXAS DE REMOÇÃO DE FENOL (D)



Uma vez que os processos em estudo são assistidos por radiação, é conveniente avaliar a degradação do substrato por processos isolados de fotólise, particularmente quando se utilizam fontes de radiação de elevada intensidade. Sendo assim, foi avaliada a fotólise na ausência do fotocatalisador e na presença da radiação fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, protegida por bulbos de vidro (Radiação UVA-Vis) e quartzo (Radiação UVC-Vis).

Na presença de radiação UVA-Vis (FIGURA 30A), a degradação de fenol é pouco significativa. Entretanto, observa-se o surgimento de dois subprodutos de degradação.

FIGURA 30 – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FOTÓLISE (A) UVA-Vis (B) UVC-Vis



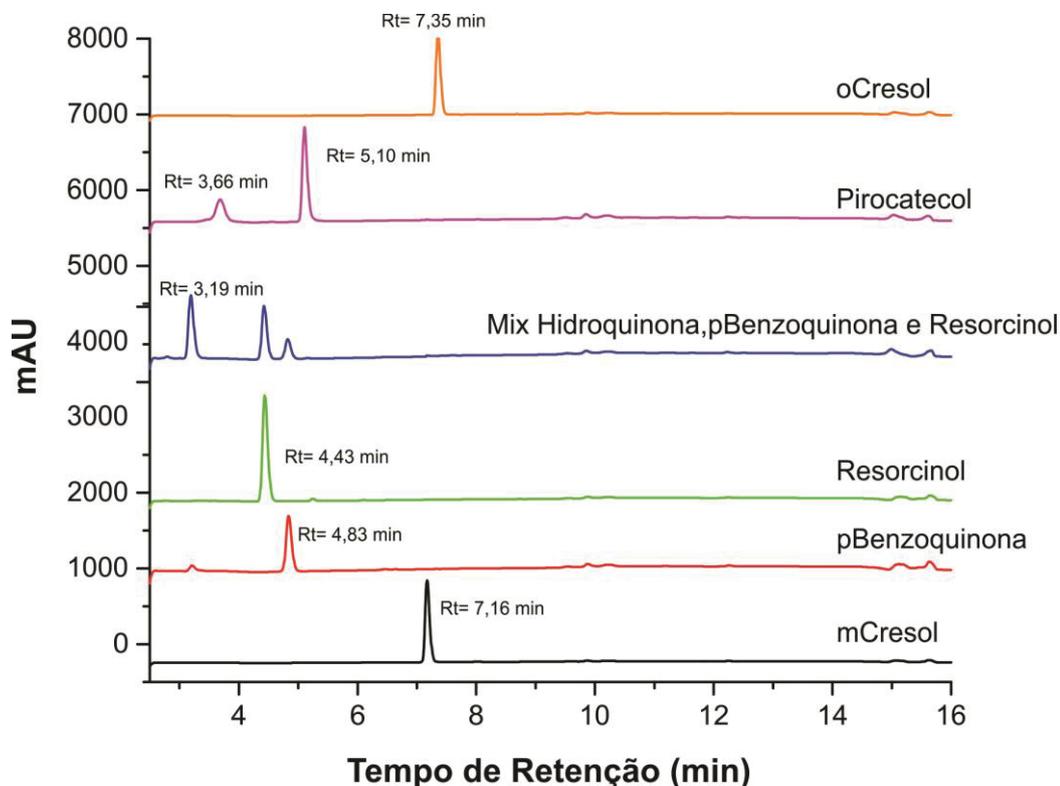
De acordo com relatos de (CHUN et al., 2000), existe diferença significativa na degradação de fenol por meio de fotólise UVA e UVC, sendo que, em geral, a radiação UVA ( $\lambda > 330$  nm) provoca efeitos pouco expressivos.

Na presença de radiação UVC (FIGURA 30B) o processo de fotólise é mais intenso, o que permite uma degradação praticamente completa de fenol em tempos de exposição de 10 min e o surgimento de um maior número de subprodutos. É relevante salientar, entretanto, que após 60 min de fotólise, tanto fenol, como os subprodutos de degradação são eficientemente degradados.

Para a elucidação das transformações observadas na presença de radiação UVA e UVC foi realizada uma caracterização cromatográfica de possíveis subprodutos (FIGURA 31), com o uso de padrões incluindo hidroquinona ( $Tr = 3,19$  min), resorcinol ( $Tr = 4,43$  min), p-benzoquinona ( $Tr = 4,83$  min), pirocatecol ( $Tr = 5,10$  min), m-cresol ( $Tr = 7,16$  min) e o-cresol ( $Tr = 7,35$  min). Com base nestas informações, sugere-se que a degradação assistida por radiação UVA levou à geração de pirocatecol ( $Tr = 5,08$  min) e mais um subproduto não identificado ( $7,82$  min), enquanto o processo assistido por radiação UVC leve à geração de pirocatecol e hidroquinona.

Estudos realizados por (SUZUKI et al., 2015) relatam que a degradação de fenol por radiação UVC é altamente efetiva, podendo levar a degradação completa de concentrações da ordem de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , em tratamentos de 180 min. Estudos relatados por CHUN et al., (2000) demonstram a formação de espécies poliméricas de fenol, as quais tendem a precipitar no meio reacional como foi observado no filtro.

FIGURA 31 – CROMATOGRAMA DOS PADRÕES SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MONITORADO POR LC-DAD



De acordo com AHMED et al., 2010, o ataque dos radicais hidroxila sobre os carbonos do anel do fenol resulta em vários intermediários de oxidação, como a hidroquinona, catecol e a p-benzoquinona; outro intermediário da reação é o resorcinol, que eventualmente podem ser convertidos em acetileno, ácido maleico até finalmente dióxido de carbono

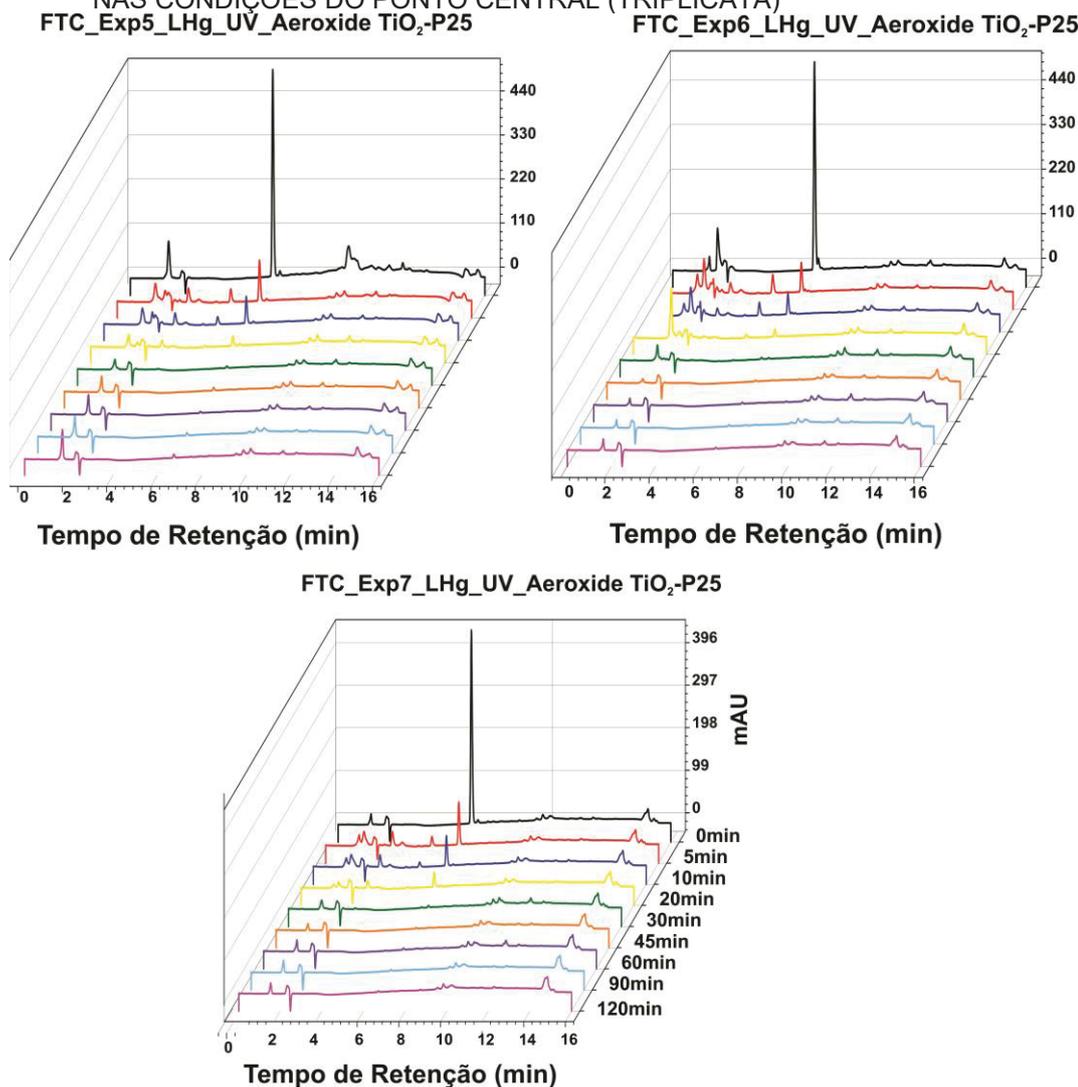
Finalmente, os estudos preliminares de degradação do fenol por fotocatalise foram realizados com dióxido de titânio comercial (AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25). A degradação de fenol por fotocatalise foi assistida por radiação UVA e avaliada mediante um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, realizado nas condições apresentadas na (TABELA 1). Como resposta foi utilizado o valor da constante de velocidade (k), calculada a partir dos resultados do monitoramento cromatográfico.

Os estudos cinéticos envolveram a avaliação de modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme equações 10 e 11, respectivamente. Apenas para ilustração, apresentam-se na FIGURA 32 os cromatogramas correspondentes a triplicata do ponto central (Experimentos 5-7).

TABELA 1 – PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  COM REPETIÇÃO DO PONTO CENTRAL PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL MEDIADA POR RADIAÇÃO UVA USANDO AÉROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 (Fenol:  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; Volume:  $200 \text{ mL}$ )

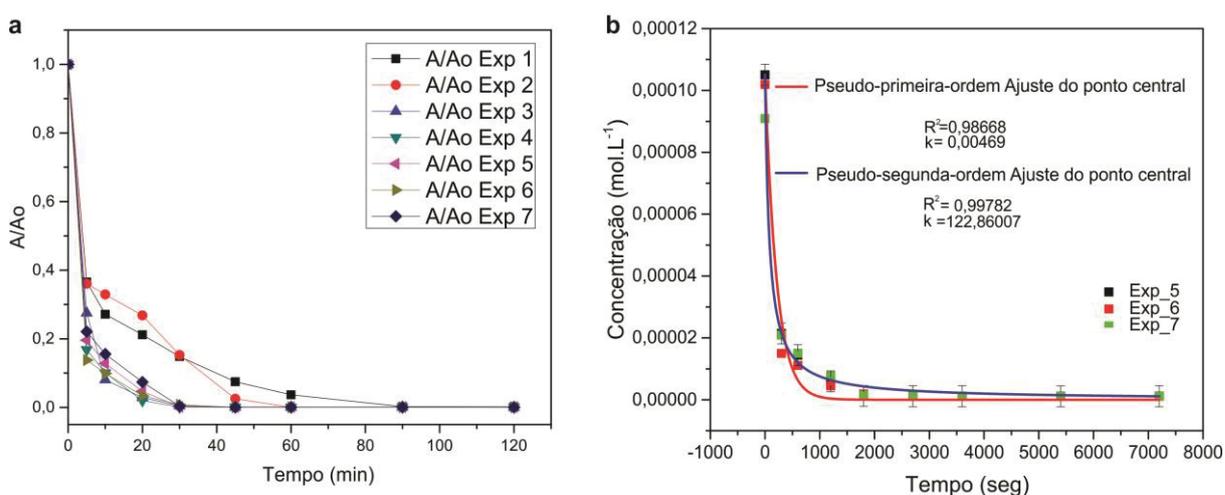
Tratamento	Variáveis codificadas		Variáveis reais		Resposta
	Massa de fotocatalisador (mg)	pH	Massa de fotocatalisador (mg)	pH	Constante de velocidade $k$ ( $\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ )
1	-1,00	-1,00	10	4	44
2	1,00	-1,00	50	4	40
3	-1,00	1,00	10	8	107
4	1,00	1,00	50	8	154
5	0	0	30	6	123
6	0	0	30	6	101
7	0	0	30	6	117

FIGURA 32 – CROMATOGRAMAS QUE MOSTRAM A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL NAS CONDIÇÕES DO PONTO CENTRAL (TRIPPLICATA)



A FIGURA 33A mostra o perfil de degradação observada em cada um dos 7 ensaios do planejamento fatorial, enquanto a FIGURA 34B mostra os ajustes cinéticos. Embora muitos estudos relatados na literatura apontem para cinéticas de pseudo-primeira ordem (LING et al., 2015; SUZUKI et al., 2015; TURKI et al., 2015), os valores de  $R^2$  demonstram que os resultados apresentados se ajustam melhor a uma cinética de pseudo-segunda ordem.

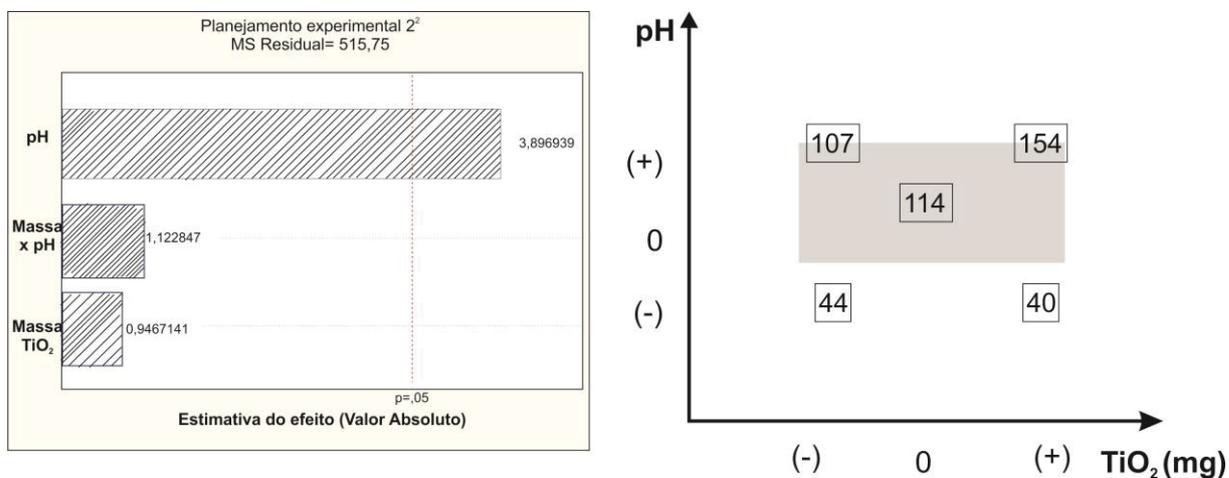
FIGURA 33 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO E AVALIAÇÃO DE AJUSTE A MODELOS CINÉTICOS DOS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O PONTO CENTRAL EXPERIMENTOS 5,6 E 7



Processando-se o planejamento com base nas constantes de pseudo-segunda ordem, obtêm-se o gráfico de pareto e a representação geométrica apresentadas na FIGURA 34. De acordo com estes resultados, o pH apresenta um efeito positivo na eficiência de degradação do processo fotocatalítico, enquanto a massa de fotocatalisador e o efeito de interação (pH x massa) são irrelevantes nestas condições.

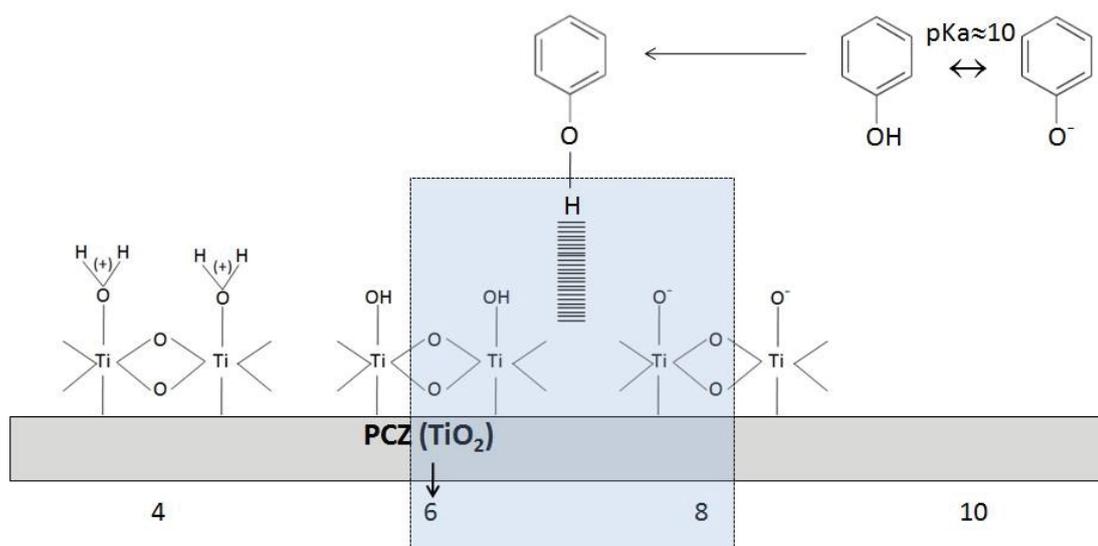
Embora este resultado sugira reações fotocatalíticas em pH 8, a inclusão do ponto central permite verificar que uma eficiente degradação também pode ser observada em pH 6, o que, finalmente, sugere um pH de trabalho entre 6 e 8.

FIGURA 34 – DIAGRAMA DE PARETO E REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DOS EFEITOS DE pH E MASSA DO AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 NA DEGRADAÇÃO DO FENOL



Interpretar o efeito do pH no processo de fotocatalise é sempre um desafio, em razão deste parâmetro influenciar, tanto as características da superfície do fotocatalisador, como a estrutura do substrato, o que, por sua vez, comanda o processo de adsorção. No caso do  $\text{TiO}_2$ , o valor de pH correspondente ao ponto de carga zero (PCZ) é aproximadamente 6, o que implica que entre pH 6 e 8 a superfície deste fotocatalisador deva se apresentar neutra a aniônica (FIGURA 35).

FIGURA 35 – REPRESENTAÇÃO DAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES ENTRE FENOL E  $\text{TiO}_2$  EM FUNÇÃO DO pH



FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: Destaque em cor azul implica que entre pH 6 e 8 a superfície deste fotocatalisador deva se apresentar neutra a aniônica respectivamente

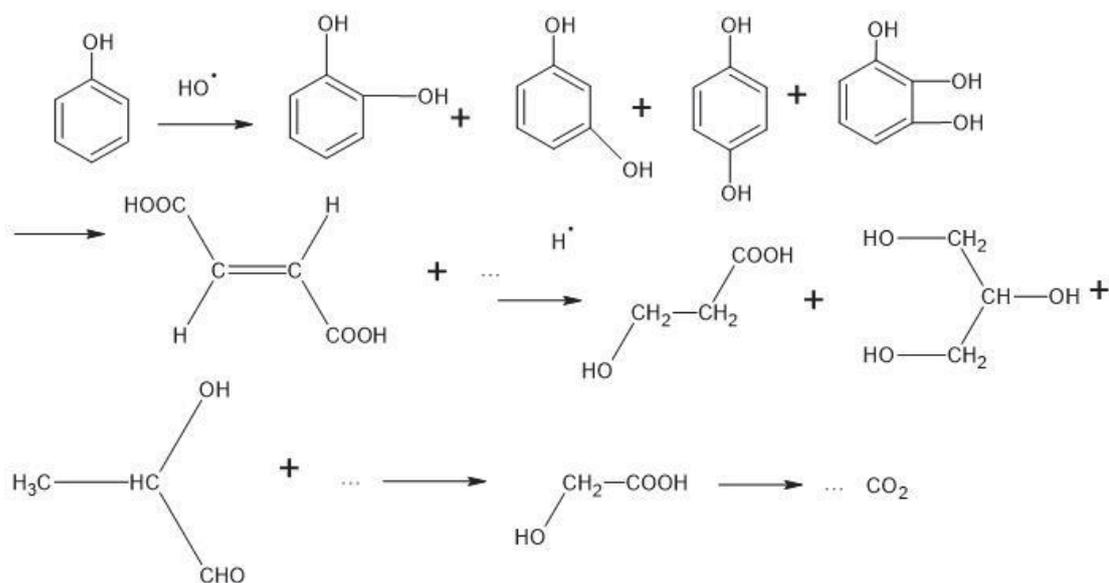
Por outro lado, o fenol apresenta um valor de pKa próximo de 10, o que faz com que em valores de pH entre 6 e 8 ele se apresente na forma protonada. Levando-se em consideração estes argumentos, é possível admitir que a maior eficiência de degradação observada entre pH 6 e 8 seja devida à uma maior taxa de adsorção de fenol na superfície do TiO<sub>2</sub>, provavelmente em decorrência do favorecimento de interações via ligações de hidrogênio. Resultados similares foram relatados por (CHIOU; WU; JUANG, 2008) em estudos de degradação fotocatalítica de fenol.

Embora o monitoramento cromatográfico evidencie a rápida degradação de fenol (FIGURA 33), com remoção praticamente completa em tratamentos da ordem de 60 min, o monitoramento espectrofotométrico indica que nos primeiros minutos são formados subprodutos de maior absorvidade na região monitorada (ver FIGURA 27), os quais, são degradados em maiores tempos de reação. Durante os primeiros minutos de reação também foi observada a formação de um precipitado marrom, provavelmente correspondendo a dímeros de fenol, que degradam em maiores tempos de reação.

De acordo com muitos relatos da literatura, a degradação de fenol se inicia com o ataque de radical  $\cdot\text{OH}$  ao anel fenil, o que leva à geração de espécies como catecol, resorcinol, 1,2,3-benzenotriol e hidroquinona. A seguir, o anel aromático é clivado, com formação de ácido malônico e, posteriormente, ácidos orgânicos de cadeia curta, como, oxálico, acético e fórmico. Finalmente, estes ácidos são degradados a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (FIGURA 36).

Observações de SUZUKI et al., (2015), fenol é inicialmente transformado em catecol e hidroquinona, espécies que rapidamente podem ser oxidadas a o-benzoquinona e p-benzoquinona. Posteriormente ocorrem reações de abertura de anel, que derivam a ácidos carboxílicos, como mucônico, acético, fumárico, málico, fórmico, succínico, oxálico e maleico (AUGUGLIARO et al., 2012; CHUN et al., 2000).

FIGURA 36 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SUGERIDA PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL POR  $\text{TiO}_2$



FONTE: Adaptado de AHMED et al., (2010)

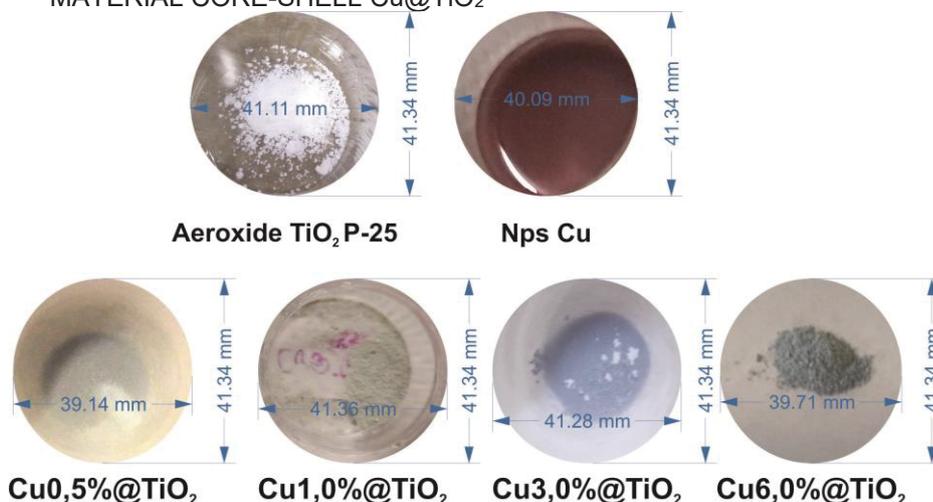
## 5.2. PARTE I: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE MATERIAIS MISTOS CONTENDO $\text{TiO}_2$ E COBRE METÁLICO ( $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ )

### 5.2.1. Síntese de $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ pelo método de impregnação úmida

Inicialmente foram sintetizadas nanopartículas de cobre metálico, utilizando-se o método de síntese poli-ol. O método envolve o uso de etileno glicol como solvente, ácido ascórbico como agente redutor e Polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante.

Após adição do ácido ascórbico, se observou a formação de um sólido avermelhado, indicando positivamente a formação de nanopartículas de cobre (WANG et al., 2006). Gradualmente, as partículas se tornam cor vermelho escuro, até chegar a uma coloração vinho que indica o crescimento das nanopartículas (FIGURA 37). Estudos similares realizados por WANG et al., (2006) relatam a obtenção de nanocubos de cobre, com tamanhos entre 25 e 100 nm.

FIGURA 37 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS: NANOPARTICULAS DE COBRE E MATERIAL CORE-SHELL Cu@TiO<sub>2</sub>

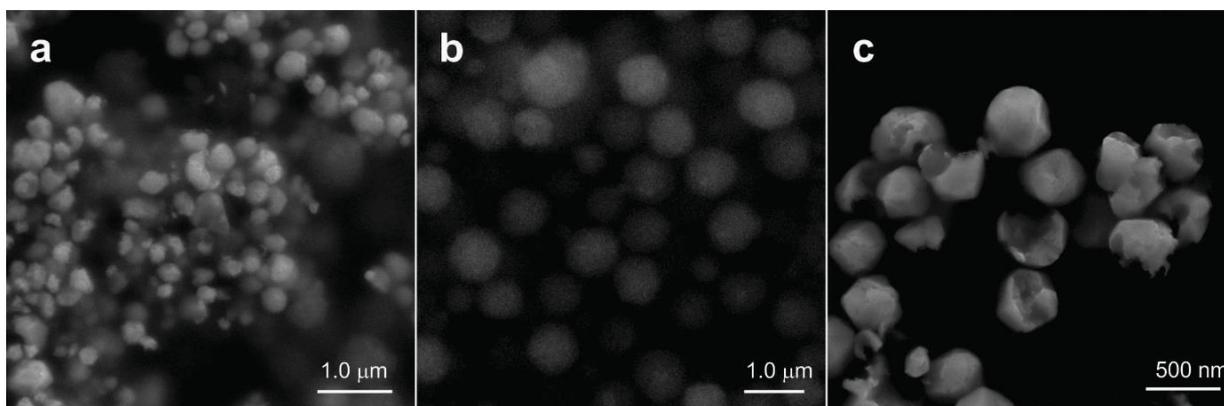


Após a síntese das nanopartículas de cobre, procedeu-se ao processo de impregnação úmida do dióxido de titânio (AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25) obtendo-se um material de coloração azul (FIGURA 38). Neste trabalho foram obtidas 4 porcentagens de impregnação do material sendo elas: 0,5%, 1,0%, 3,0% e 6,0%. De acordo com relatos de MONGA et al., (2017), este tipo de processo leva a formação de estruturas do tipo *core-shell* (Cu@TiO<sub>2</sub>).

#### 5.2.1.1 Caracterização morfológica dos materiais Cu@TiO<sub>2</sub>

A caracterização morfológica destes materiais foi realizada por técnicas de microscopia eletrônicas de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET). O MEV permitiu primeiramente avaliar o crescimento das nanopartículas de cobre, em amostras que foram coletadas em tempos de reação de 30, 60 e 120 minutos (FIGURA 38A-C), respectivamente. De acordo com observações de WANG et al., (2006) a técnica MEV permite verificar as etapas de nucleação e crescimento nas sínteses de nanopartículas. Neste caso, as micrografias permitiram identificar o crescimento das nanopartículas de cobre e a consolidação da sua forma final poligonal com bordas irregulares em um tempo de 120 minutos (FIGURA 39A).

FIGURA 38 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA NPS Cu MOSTRANDO O PROCESSO DE CRESCIMENTO

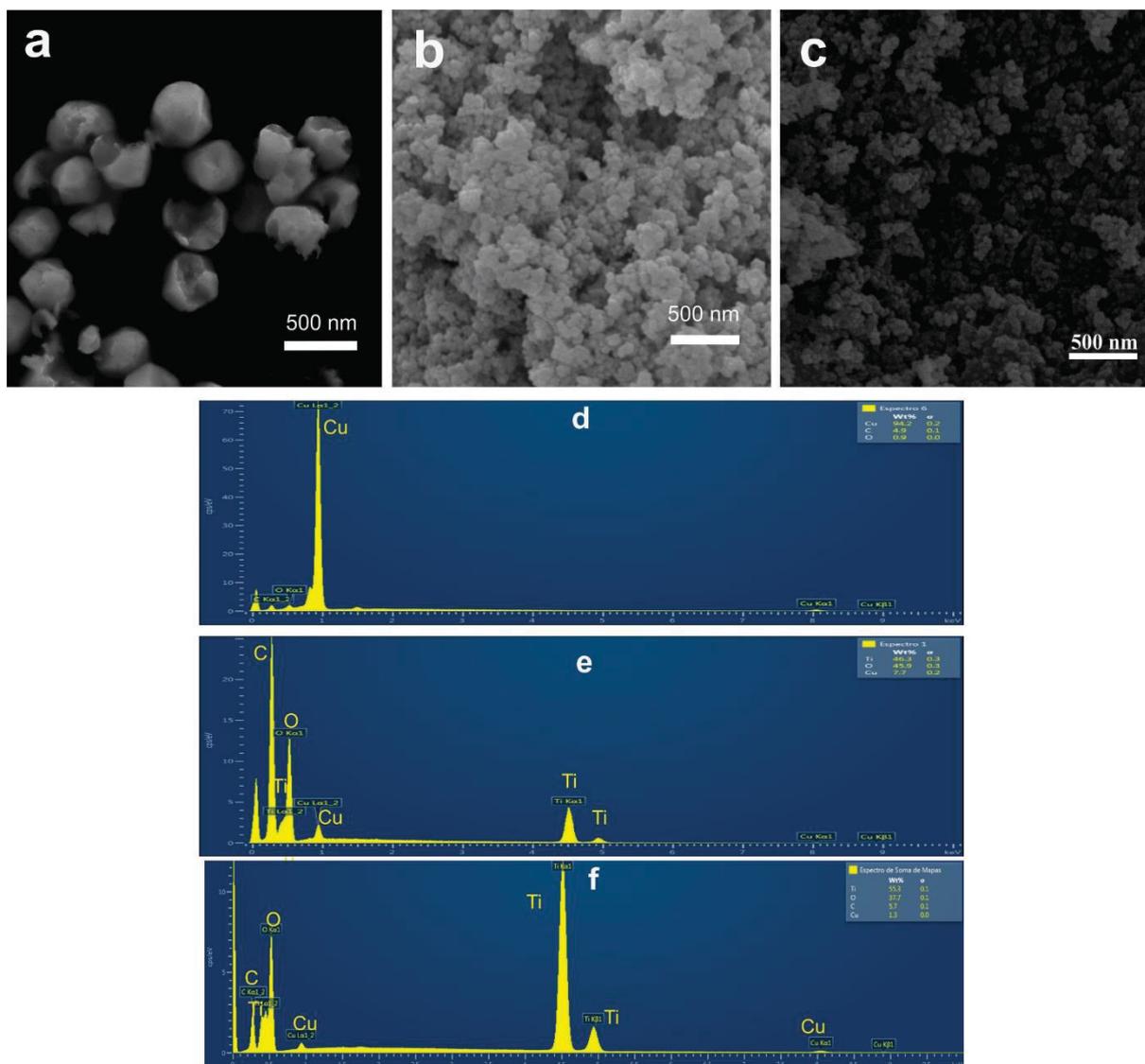


LEGENDA: (a) amostras que foram coletadas em tempos de reação de 30 minutos (b) 60 minutos (c) e 120 minutos

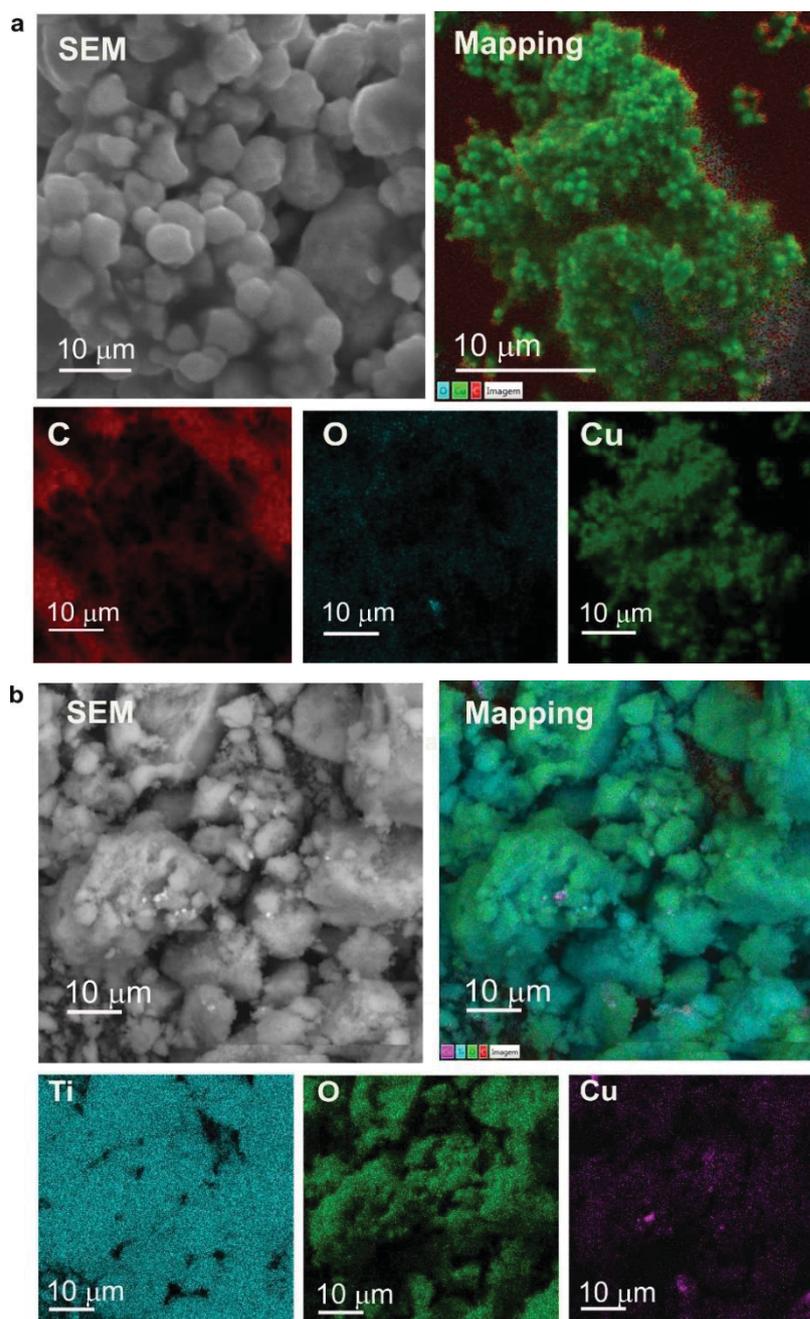
A caracterização dos materiais mistos  $\text{Cu}@\text{TiO}_2$  mostrou que as partículas obtidas nestas condições contêm morfologias esféricas e aglomeradas (FIGURA 39 B-C). A morfologia sólida com formação de nanopartículas agregadas é característica do  $\text{TiO}_2$ , assim como comentado por HAIDER et al., (2017) que relatam nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de forma esférica, com tamanho inferior a 20 nm, o que se mostra bastante semelhante ao observado neste trabalho.

Estudos de caracterização por EDS foram conduzidos para as nanopartículas de cobre e para os materiais  $\text{Cu}_{0,5}\%@\text{TiO}_2$  e  $\text{Cu}_{3,0}\%@\text{TiO}_2$ . Neste caso, o espectro mostra os picos com as suas respectivas energias, informando a composição elementar da amostra. Para as nanopartículas de cobre confirma-se a presença de cobre, na região selecionada (FIGURA 39D) e para os materiais  $\text{Cu}_{3,0}\%@\text{TiO}_2$  e  $\text{Cu}_{0,5}\%@\text{TiO}_2$  confirmaram-se a presença de cobre, Ti, e O na região selecionada (FIGURA 39E-F).

FIGURA 39 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS PARA NPS Cu (A e D) Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub> (B e E) Cu<sub>0,5%</sub>@TiO<sub>2</sub> (C e F)



O mapeamento químico obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi feito em diferentes regiões da amostra, esta traz informações igualmente sobre a composição elementar da estrutura na superfície dos materiais obtidos, assim a imagem de uma região selecionada confirma a presença das nanopartículas de cobre (FIGURA 40A) e para o caso do mapeamento químico do material misto Cu<sub>0,5%</sub>@TiO<sub>2</sub>, confirma a presença de titânio, oxigênio e cobre, assim como a homogênea distribuição de cobre na superfície (FIGURA 40B) além disso aglomerados de cobre foram identificadas na cor roxa do mapeamento .

FIGURA 40 – IMAGENS MEV E MAPEAMENTO QUÍMICO DE NPS Cu (A) E DE Cu<sub>0,5%</sub>@TiO<sub>2</sub> (B)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite uma melhor resolução das imagens, sendo possível a verificação de informações morfológicas, composicionais e cristalográficas (CHIRAYIL *et al.*, 2017).

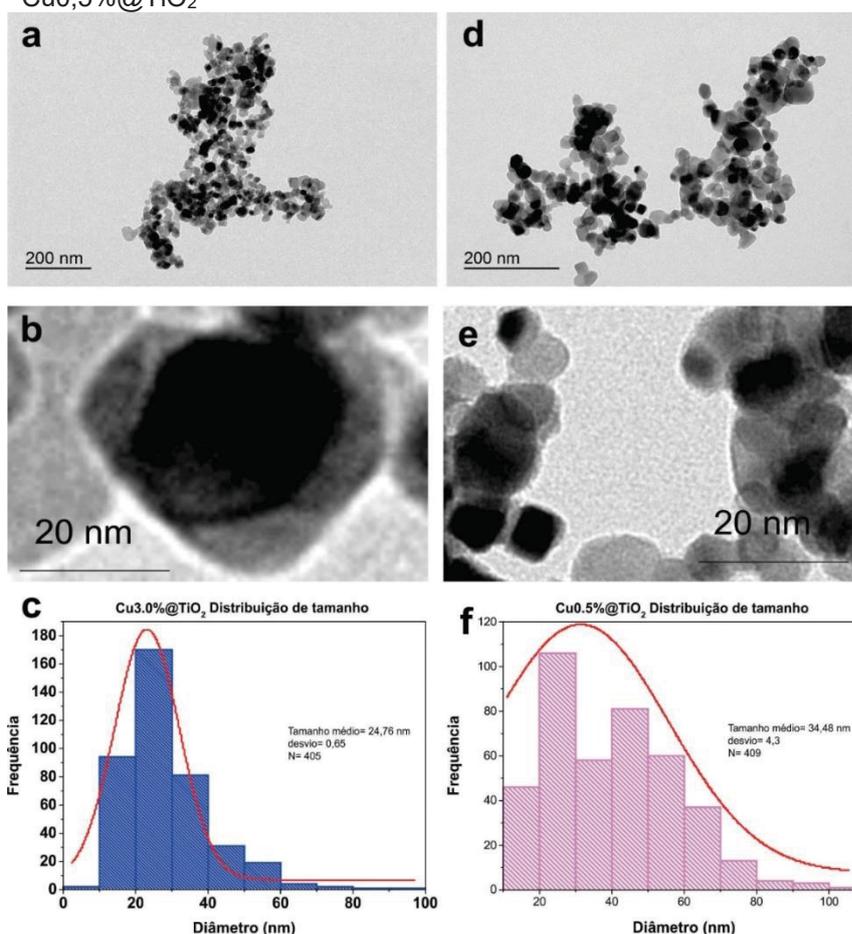
As imagens de MET mostram partículas agregadas de diferentes morfologias esféricas, cúbicas e octaédricas (FIGURAS 41A-B, D-E).

De acordo com VAKHRUSHEV; BOITSOVA, (2021) na microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, pode ser identificados cristalitos individuais de

anatase e rutilo, assim como do cobre. Três partículas diferentes combinadas foram igualmente detectadas por Qi et al., (2022), relativas a partículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

A partir das micrografias é possível calcular o tamanho das partículas, sendo da ordem de 25 nm para o material  $\text{Cu}_{3,0\%}\text{@TiO}_2$  e de 35 nm para  $\text{Cu}_{0,5\%}\text{@TiO}_2$  conforme mostrado nos histogramas da (FIGURA 41 C-F).

FIGURA 41 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DO MATERIAL  $\text{Cu@TiO}_2$  (A-C)  $\text{Cu}_{3,0\%}\text{@TiO}_2$  (D-F)  $\text{Cu}_{0,5\%}\text{@TiO}_2$



#### 5.2.1.2. Caracterização estrutural dos materiais $\text{Cu@TiO}_2$

A estrutura cristalina dos materiais foi avaliada por difração de raios-X (DRX), obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 42. As nanopartículas de cobre apresentaram alta cristalinidade e sinais em  $2\theta = 43,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$ ,  $74,0^\circ$  que podem ser atribuídos à difração dos planos (111), (200), (220), característicos de nanopartículas de cobre com geometria cúbica de face centrada. É importante salientar que não foram observados picos característicos de óxidos de cobre, o que sugere a estabilidade das nanopartículas metálicas. Estudos prévios de WANG et al., (2006) e

BABU et al., (2016) informaram os mesmos picos na síntese de nanocubos de cobre, assim como a presença de sinais de cobre em materiais core-shell (GAN *et al.*, 2019a).

Na caracterização do AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 foram observados os sinais característicos das fases anatase do TiO<sub>2</sub>, picos de difração em 2θ de 25,39°, 37,96°, 48,18°, 54,18°, 55,22°, 62,81°, 68,83°, 70,39°, 75,26° associados aos planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), respectivamente. Picos em 2θ de 27,51°, 36,01°, 41,23° correspondem a fase rutilo do TiO<sub>2</sub>, com planos cristalinos em (110), (101) e (111) (JIANG *et al.*, 2018).

A caracterização do material core-shell Cu@TiO<sub>2</sub> permitiu identificar as mesmas fases cristalinas do AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 (anatase e rutilo), assim como o sinal característico do plano (111) das nanopartículas de cobre no material contendo maior porcentagem de cobre (3,0%).

Embora os resultados de EDS confirmem a presença de cobre, os sinais de DRX não foram detectados nos materiais mistos, provavelmente em razão da sua baixa concentração relativa (XU *et al.*, 2010). Antecedentes relatados na literatura (GAN *et al.*, 2019b) reportam que cargas menores do que 5% de cobre (0,1; 0,5 e 1,0%) em materiais core-shell não são detectadas por DRX, enquanto cargas maiores dos materiais dopados incrementa gradualmente os picos de difração em 2θ de 43,3°, 50,4°, 74,0°. Outra explicação provável pode ser, é que não foram detectados por se tratar de um material em solução sólida caracterizado pela ausência dos sinais de Cu, e deslocamento dos sinais de titânio conforme relatado previamente por (TROTOCHAUD; BOETTCHER, 2011).

Estudos de caracterização por espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de cobre, AEROXIDE TiO<sub>2</sub> e dos materiais Cu@TiO<sub>2</sub> são apresentados na FIGURA 43. O espectro das nanopartículas de cobre apresenta bandas em 3430 cm<sup>-1</sup> característica da vibração do grupo O-H de moléculas de água, assim como a banda em 1635 cm<sup>-1</sup> que corresponde à vibração de flexão de água quimicamente adsorvida. Outros sinais de menor intensidade em 1504 e 1384 cm<sup>-1</sup> que podem estar associados à presença de impurezas, como Polivinilpirrolidona ou ácido ascórbico (UMER *et al.*, 2014).

FIGURA 42 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE NANOPARTICULAS DE COBRE E DOS MATERIAIS Cu@TiO<sub>2</sub> EM DIFERENTES PROPORÇÕES E AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25

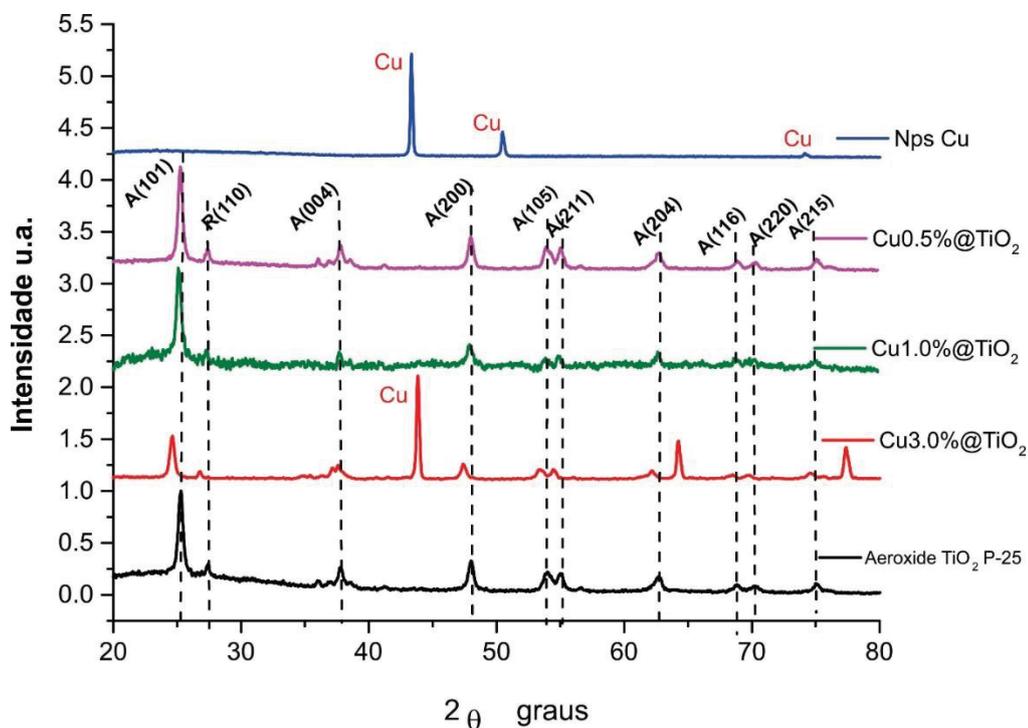
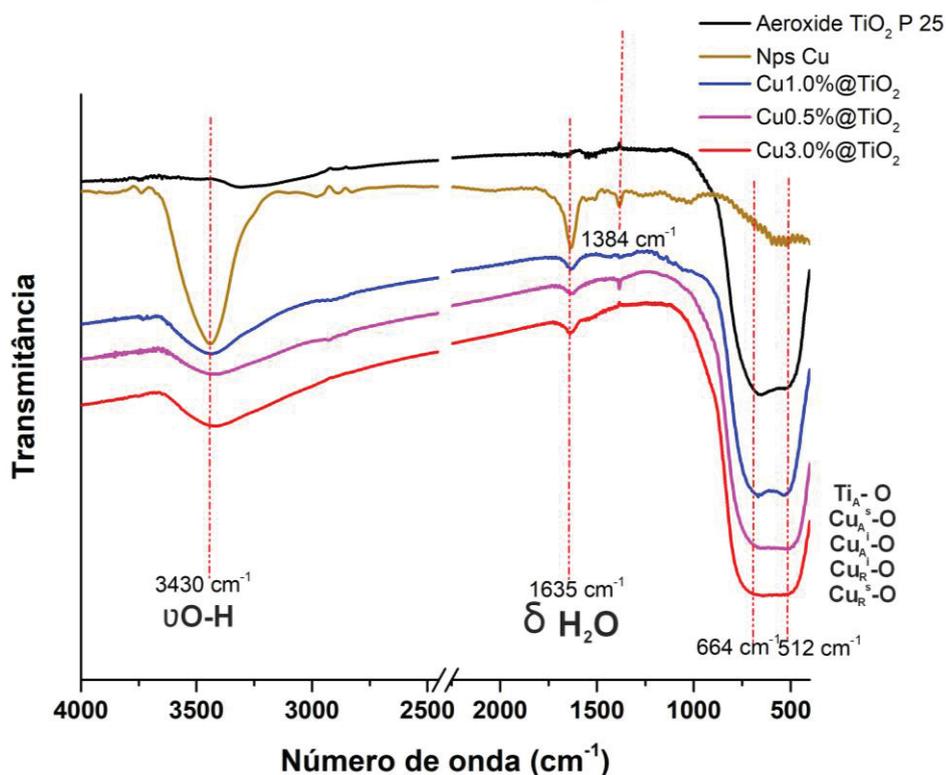


FIGURA 43 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DE NANOPARTICULAS DE COBRE, E DOS MATERIAIS Cu@TiO<sub>2</sub> E AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25



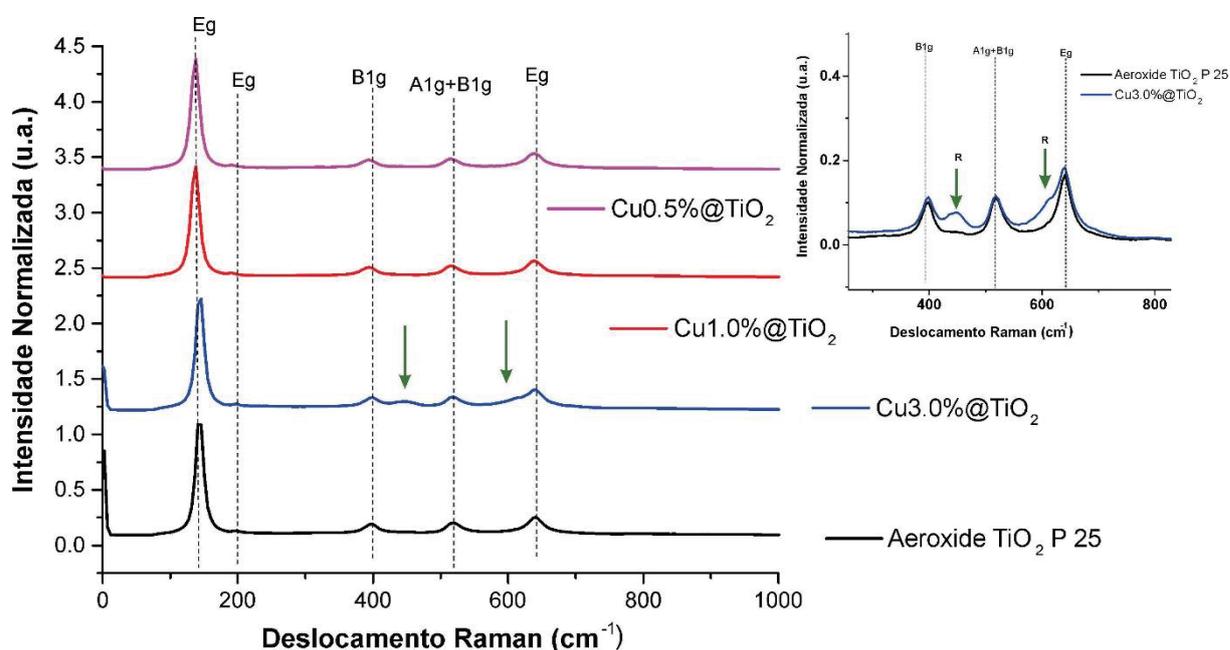
Na caracterização do AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 foram constatadas bandas em 3421 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento das ligações O-H de moléculas de água adsorvida, 1635 cm<sup>-1</sup>, atribuída à flexão da água molecular e em 664 cm<sup>-1</sup> e 512 cm<sup>-1</sup> usualmente associada ao estiramento Ti-O característico do TiO<sub>2</sub> (AL-AMIN *et al.*, 2016).

Na caracterização dos materiais mistos Cu@TiO<sub>2</sub> foram evidenciados sinais característicos dos materiais de origem, aparecendo tanto as bandas da vibração das ligações O-H e vibração de flexão da água adsorvida, como também a ampla banda de absorção em 664 cm<sup>-1</sup> e 512 cm<sup>-1</sup> característico da ligação de metais com oxigênio M-O, neste caso Ti-O do TiO<sub>2</sub> ou do Cu-O nestes materiais mistos nota-se uma mudança de formato dessa banda FIGURA 43 (KRISHNAKUMAR *et al.*, 2016).

A caracterização pela técnica de espalhamento Raman fornece informações sobre as características estruturais dos materiais, a distribuição de tamanho de partícula e a coexistência de fases mistas (MATHPAL *et al.*, 2013).

No AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 foram identificadas 5 bandas características em 141 cm<sup>-1</sup> (Eg1), 197 cm<sup>-1</sup> (Eg2), 399 cm<sup>-1</sup> (B1g1), 516 cm<sup>-1</sup> (B1g2) e 640 cm<sup>-1</sup> (Eg3), associados à fase anatase (HONG; SCHNEIDER; SARATHY, 2020). Todas estas bandas foram identificadas também nos materiais Cu@TiO<sub>2</sub> contendo diferentes proporções de cobre (FIGURA 44). No material Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub> pode ser observada uma banda adicional em 449 cm<sup>-1</sup> e um ombro em 612 cm<sup>-1</sup>, como pode ser observado no inserte da FIGURA 44, o que pode ser correlacionado com a fase rutilo resultado do tratamento térmico do material. Os sinais característicos de cobre não foram observados.

De acordo com a FIGURA 44 é possível observar um deslocamento de banda azul (maior para menor comprimento de onda), principalmente das bandas Eg, B1g e A1g que são relacionadas com a ligação O-Ti-O para os materiais contendo 0,5% e 1,0%. Um deslocamento de banda azul indica relaxamento da estrutura, talvez por conta da vacância de oxigênio adicionalmente se observa um comportamento diferente ocorre para o Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub> este material é completamente diferente.

FIGURA 44 –ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS Cu@TiO<sub>2</sub> E AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25

Trabalhos reportados por (LIU et al., 2012; ARFANIS et al., 2019) informam as mesmas bandas características aqui reportadas o que indicaria uma coerência nos resultados obtidos no presente estudo.

Os resultados obtidos da espectroscopia Raman foram consistentes com a análise de difração de raios-X descrita anteriormente.

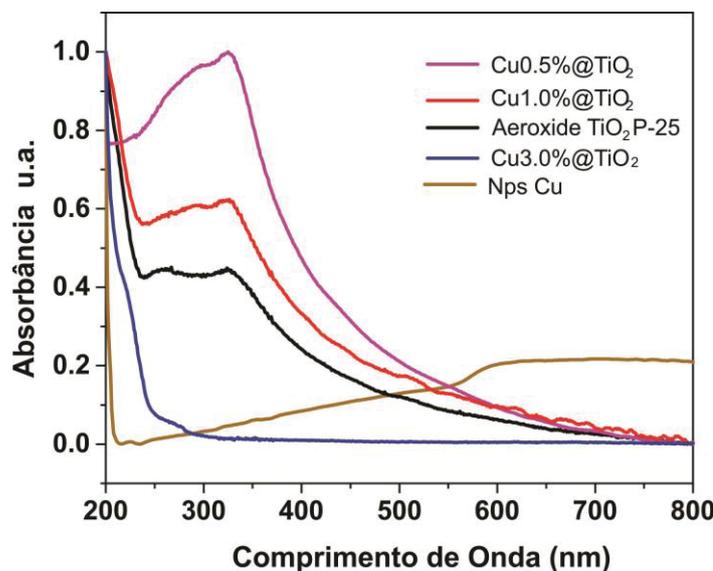
### 5.2.1.3. Propriedades ópticas e determinação do band gap dos materiais Cu@TiO<sub>2</sub>

As propriedades ópticas dos materiais foram avaliadas por espectrofotometria UV-Vis, na faixa de 200 a 800 nm, obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 45. As nanopartículas metálicas apresentam uma banda de absorção na região do visível (600 nm), em decorrência do efeito de ressonância plasmônica de superfície, que se explica em função da oscilação coletiva dos elétrons na superfície das nanopartículas induzida pela luz (MONGA; RATHER; PAL, 2017).

Por sua vez, o TiO<sub>2</sub> apresenta um perfil de absorção bem característico, com um máximo em torno de 325 nm. Os materiais Cu@TiO<sub>2</sub> apresentam um perfil de absorção similar ao do TiO<sub>2</sub>, assim como uma diminuição na absorção com o aumento da concentração de cobre, o que provavelmente se deve à desestabilização e agregação das partículas. De acordo com CHIRAYIL et al., (2017), as bandas de

absorção podem diminuir de intensidade em razão da desestabilização das nanopartículas, enquanto deslocamentos podem ser associados à formação de agregados.

FIGURA 45 –ESPECTRO UV-Vis DE NANOPARTICULAS DE COBRE E DOS MATERIAIS Cu@TiO<sub>2</sub> E AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25



Conhecer o valor de *band gap* ( $E_g$ ) pode auxiliar na determinação da energia necessária para gerar pares elétrons/lacuna ( $e^-/h^+$ ) no semicondutor, o que dá início à reação fotocatalítica (MONGA; RATHER; PAL, 2017). Para estimar o *band gap* ( $E_g$ ) de cada material, os dados de refletância difusa (FIGURA 46A) foram convertidos em coeficiente de absorbância, por meio das funções matemáticas de *Kubelka-Munk* (MAKUŁA et al., 2018). A intensidade do espectro de reflexão difusa que permite estimar o valor do *band gap* de acordo com a expressão das equações 12 e 13.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (12)$$

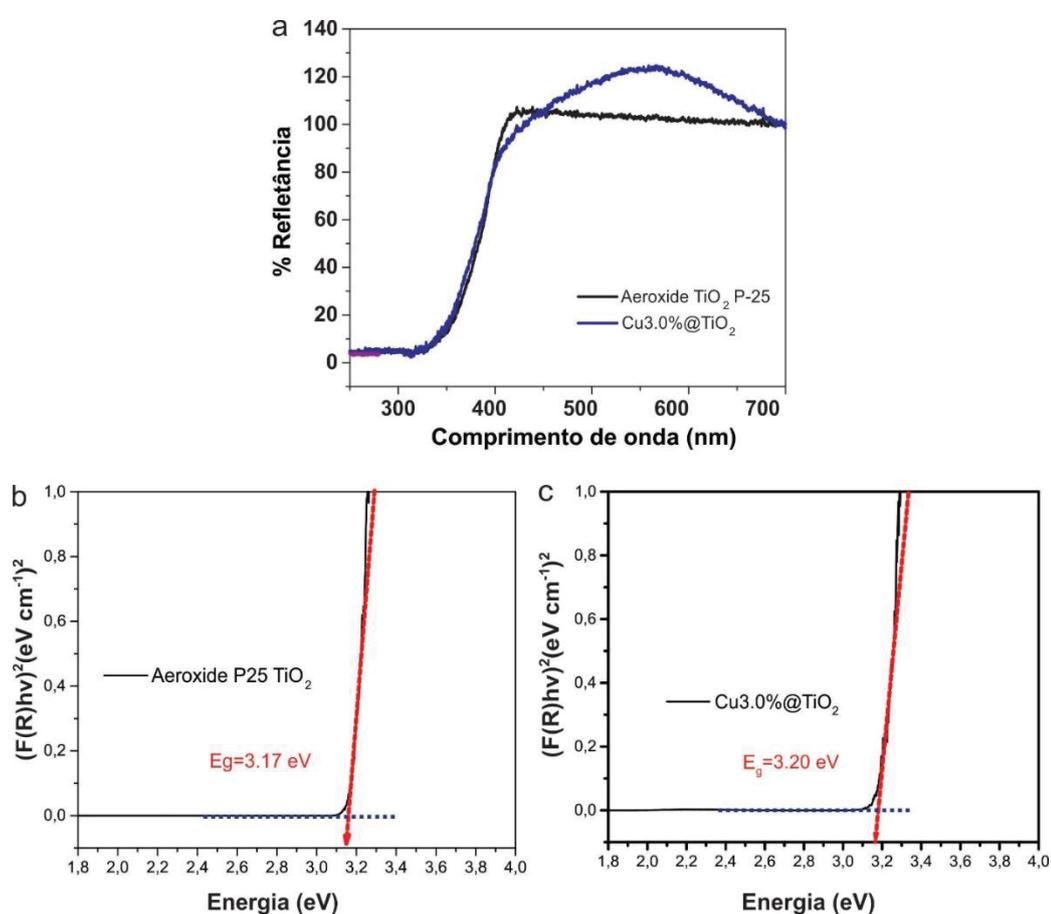
$$F(K) = \alpha h\nu^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Onde:  $\alpha$  é coeficiente de absorção,  $h\nu$  a energia do fóton incidente,  $K$  a constante independente de energia,  $n$  o expoente que representa a natureza da transição do material (intervalos de banda de transição direta  $n=2$  e indireta  $n=1/2$ ) (BHARTI et al., 2016). Os valores para o cálculo podem ser constantes:  $h\nu=1240$  e  $\alpha = 2,303$ , que representam a constante de energia do fóton e a constante do

coeficiente de absorção respectivamente (DAHLAN et al., 2017; LU et al., 2018; HAMPEL et al., 2020).

De acordo com os gráficos *Kubelka Munk* apresentados na FIGURA 46B-C, o AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 apresenta *band gap* da ordem de 3,17 eV, o que é coerente com relatos da literatura (QIN et al., 2011, POZAN et al., 2013). O material modificado Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub> apresentou valores próximos ao observado para TiO<sub>2</sub> (3,20 eV).

FIGURA 46 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DO Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub> E PADRÃO DE AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25

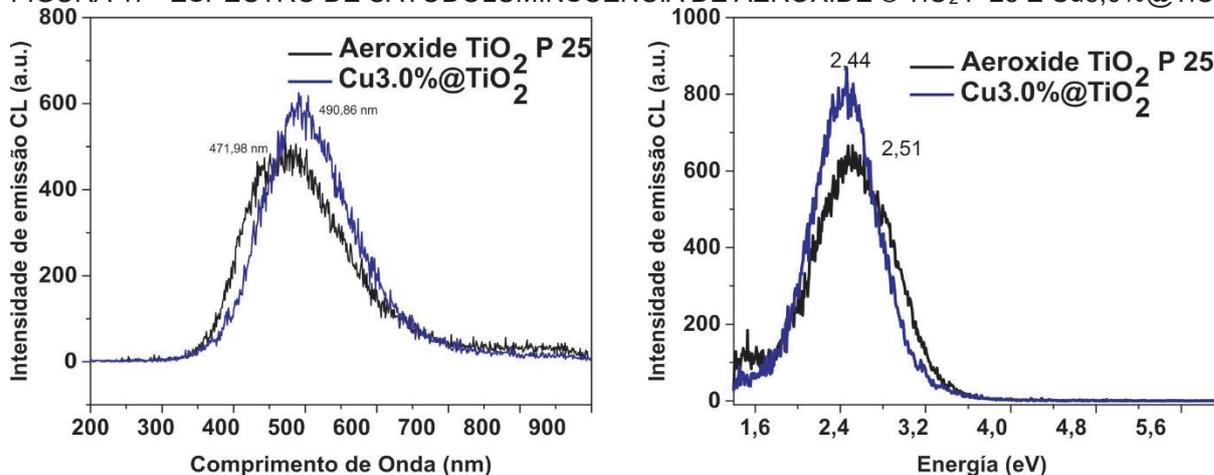


Estudos adicionais foram realizados por catodoluminescência, técnica que permite estabelecer a conexão entre a estrutura dos defeitos do material e o comportamento da superfície, que é fortemente influenciada pela estrutura cristalina, composição e tensão das bandas (FERNÁNDEZ et al., 2005; TRAGER-COWAN et al., 2020).

Os espectros de Catodoluminescência (CL) das amostras de AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 e Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub> são apresentados na FIGURA 47, na faixa espectral

compreendida entre 200 e 900 nm (6,2 a 1,0 eV), sendo obtidos à temperatura ambiente.

FIGURA 47– ESPECTRO DE CATODOLUMINSCÊNCIA DE AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25 E Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub>



Em primeiro lugar, é importante observar que os sinais de superfície têm o mesmo formato quando expressos em comprimento de onda e valor de energia, o que sugere uniformidade das superfícies das amostras (DELSOUZ KHAKI *et al.*, 2017).

Todas as amostras apresentam emissão de luminescência apenas na região visível, na forma de uma banda ampla centrada em 472 nm para AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25 e em 491 nm para Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub>. Por outro lado, a intensidade de emissão dos materiais se mostra similar sendo uma pequena diferença para o material Cu<sub>3,0%</sub>@TiO<sub>2</sub>, provavelmente em decorrência da influência do tamanho das partículas (SADOVNIKOV *et al.*, 2020). o AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 reporta tamanho médio de 15,5 nm para anatase e 19,3 nm para rutilo (TOBALDI *et al.*, 2014), valores que se mostram menores quando comparados com os tamanhos reportados dos materiais sintetizados neste trabalho 24,7 nm e 34,4 nm.

De acordo com BARBERIO *et al.*, (2012), o TiO<sub>2</sub> exibe uma emissão intrínseca de CL na região visível, que é atribuída a vacâncias de oxigênio na superfície, associadas a níveis de energia abaixo da banda de condução e aos íons Ti<sup>3+</sup>. Estes estudos também mostram emissão de CL associada a níveis de energia dentro do *band gap* e associadas apenas a rutilo, que podem estar presentes no TiO<sub>2</sub>.

Valores associados entre 2,4 e 3,3 eV similares a nosso estudo foram reportados anteriormente por VÁSQUEZ *et al.*, (2013), sendo atribuídos principalmente ao defeito de vacâncias de oxigênio.

Desta forma, até aqui as técnicas de caracterização tanto morfológicas como estruturais permitiram concluir que para os materiais sintetizados  $\text{Cu@TiO}_2$  existem diferenças, e que a relação da dopagem do cobre de acordo com a quantidade está relacionada com os defeitos do material. As diferenças para os materiais dopados são mais visíveis no material que contém 3% de cobre neste caso ao ser comparado com material de referência não dopado Aeroxide  $\text{TiO}_2$  P 25 por exemplo na técnica DRX e Raman onde se observa presença do pico de cobre e deslocamento das bandas respectivamente.

#### 5.2.1.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais $\text{Cu@TiO}_2$

##### 5.2.1.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis

Antes de iniciar a avaliação da atividade fotocatalítica também foi avaliada a adsorção de fenol dos materiais *core-shell*  $\text{Cu@TiO}_2$ , observando-se remoções praticamente negligenciáveis em tempos de contato de até 120 minutos. A degradação do fenol pela ação isolada da radiação UV-Vis (fotólise) também foi desprezível, o que é consistente com a sua baixa absorção na região UVA.

Os experimentos de degradação fotocatalítica dos novos materiais sintetizados foram conduzidos com o uso de uma lâmpada halógena de 250 W, que emite intensamente na região do visível (FIGURA 48A), fornecendo, ainda, mesmo que em baixa intensidade, radiação UVA (320-390 nm) e UVC (200-280 nm) (FIGURA 48B).

A potência máxima a uma distância de 3 cm utilizada nos experimentos foi da ordem de  $6 \text{ mW cm}^2$  para UVC e de  $4 \text{ mW cm}^2$  para UVA por tanto neste caso foi considerado que o processo fotocatalítico esteve mediado por radiação UV-Vis.

A degradação do fenol na presença de AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25 sob radiação UV-Vis se processa rapidamente, alcançando remoções da ordem de 66% em tratamentos de 120 min (FIGURA 49A). O processo se ajusta a cinéticas de pseudo-primeira ordem (FIGURA 49B), o que permitiu o cálculo das constantes de velocidade do processo de degradação do fenol (TABELA 2).

FIGURA 48– ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA HALÓGENA XELUX (A) ZOOM INSERTE DA FIGURA 48 A LINHA PONTEADA VERMELHA INDICANDO EMISSÃO NA REGIÃO UV (B)INTENSIDADE DE EMISSÃO UVA E UVC LÂMPADA HALÓGENA XELUX (C) E ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE FILTROS UV (D) ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA LED (E)

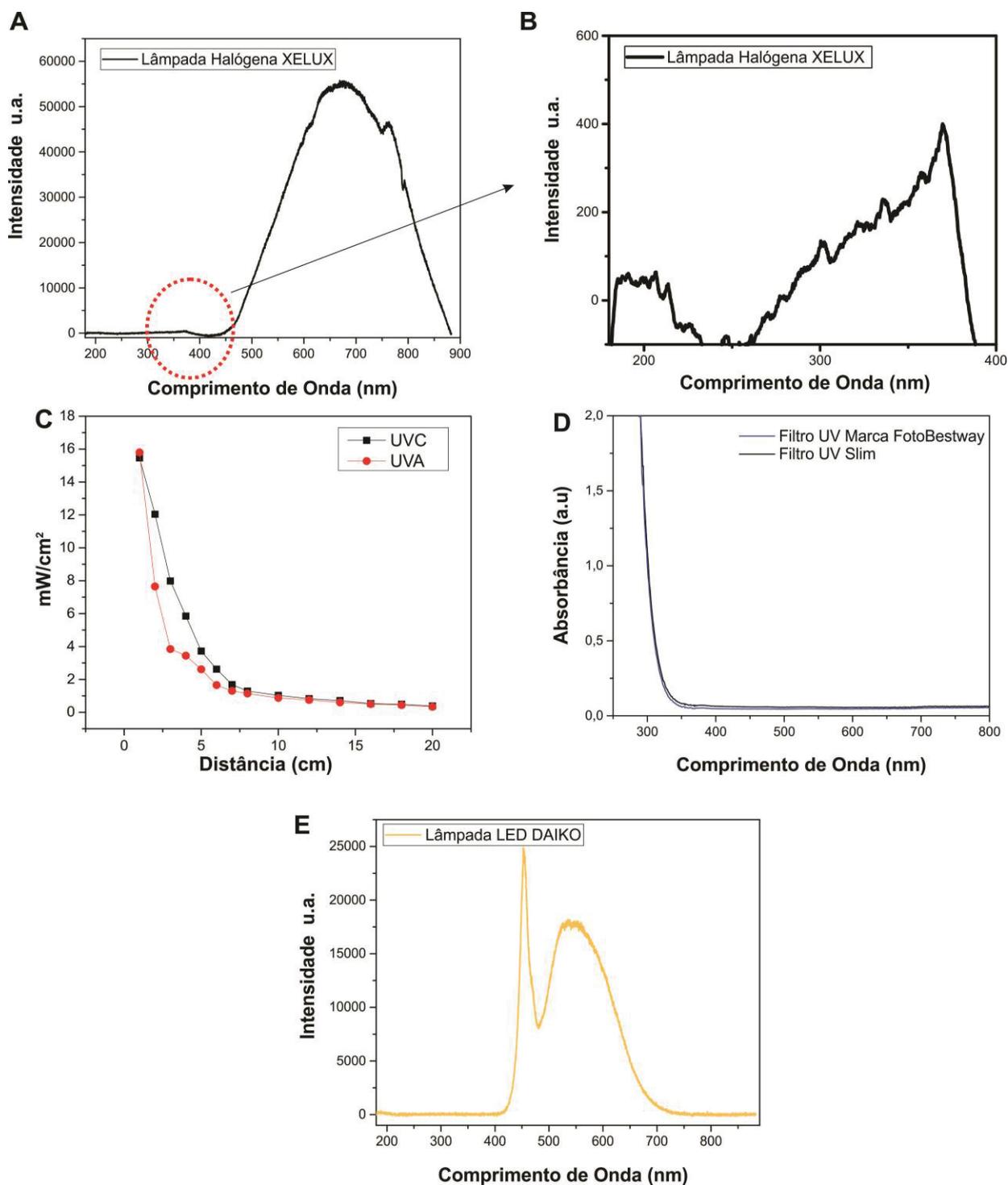
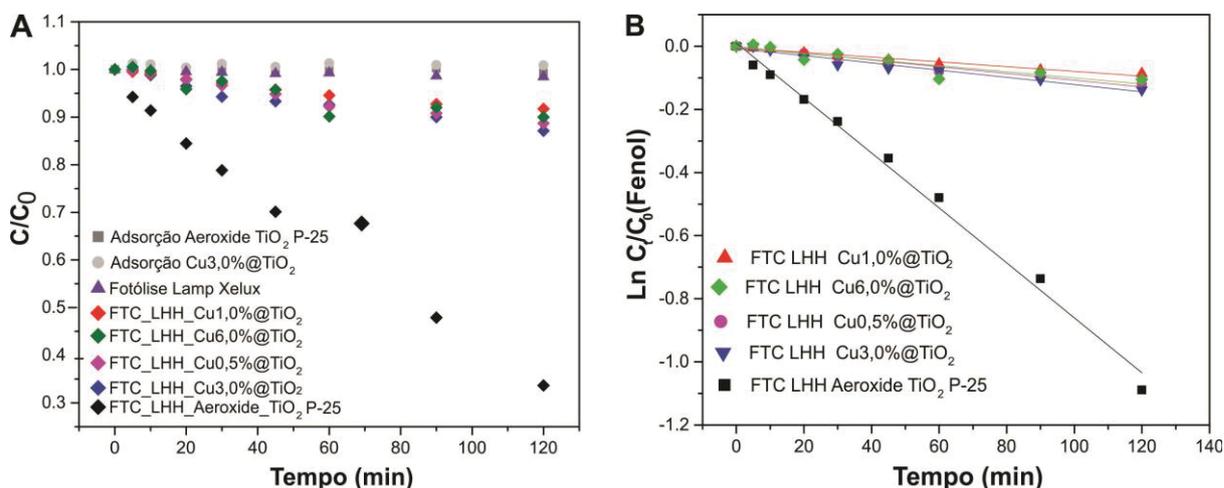


FIGURA 49 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTOLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}0,5\%@\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}1,0\%@\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}3,0\%@\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}6,0\%@\text{TiO}_2$  MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)



A constante de velocidade ( $k$ ) para o AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 foi observada como sendo a mais alta ( $8,71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), seguida por  $\text{Cu}3,0\%@\text{TiO}_2$  ( $1,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ),  $\text{Cu}0,5\% @\text{TiO}_2$  ( $1,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ),  $\text{Cu}6,0\% @\text{TiO}_2$  ( $9,64 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) e  $\text{Cu}1,0\%@\text{TiO}_2$  ( $7,51 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ).

TABELA 2 – CONSTANTES DE VELOCIDADE ( $k$ ) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}0,5\%@\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}1,0\%@\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}3,0\%@\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}6,0\%@\text{TiO}_2$

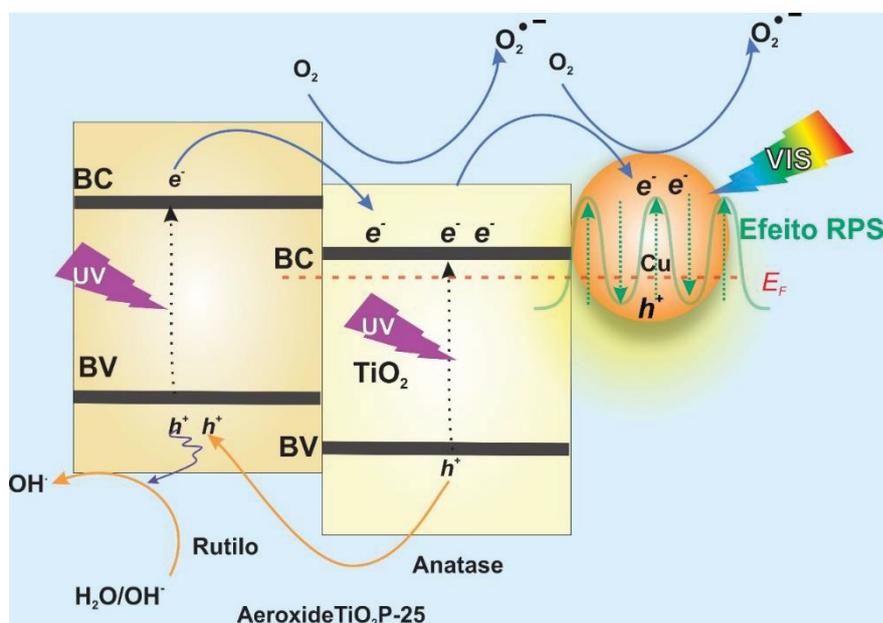
Nome do Material e codificação	Constante cinética ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
FOT_ Lâmpada Halógena Horizontal	$2,63 \times 10^{-6}$	0,841
FTC_LHH_AEROXIDE $\text{TiO}_2$ P 25	$8,71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0,993
FTC_LHH_Cu0,5% $\text{TiO}_2$	$1,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0,974
FTC_LHH_Cu1,0% $\text{TiO}_2$	$7,51 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	0,976
FTC_LHH_Cu3,0% $\text{TiO}_2$	$1,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0,959
FTC_LHH_Cu6,0% $\text{TiO}_2$	$9,64 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	0,818

Como bem documentado HAMPEL et al. (2020), o  $\text{TiO}_2$  P 25 apresenta alta atividade fotoquímica, devido à heterojunção favorável entre as fases anatase/rutilo. Nesta associação, o processo de separação de cargas é favorecido pela migração dos elétrons foto gerados da fase rutilo para a banda de condução da fase anatase, o que aumenta a vida útil das lacunas e melhora substancialmente a eficiência do processo. Assim, os resultados indicam que a presença de cobre é irrelevante em

processos assistidos por radiação UV-Vis, provocando, inclusive, diminuição na atividade fotocatalítica ao aumentar as concentrações de cobre.

Como apontado por JANCZAREK; KOWALSKA (2017), as nanopartículas de Cu como modificadores de superfície de  $\text{TiO}_2$  podem inibir a recombinação de elétrons sob irradiação UV, em razão do nível de energia Fermi do Cu metálico ficar abaixo da banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , favorecendo o acúmulo dos elétrons foto gerados nas NPs de Cu. Por outro lado, a presença de radiação visível pode levar ao acúmulo de elétrons no sistema, em decorrência do efeito de ressonância plasmônica de superfície, o que pode favorecer a ocorrência de processos redutivos (FIGURA 50).

FIGURA 50– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO  $\text{Cu}@\text{TiO}_2$  NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-Vis



Fonte: O Autor 2022

#### 5.2.1.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível

Para avaliar o efeito da radiação visível foi utilizada a mesma lâmpada halógena do estudo anterior, porém na presença de um filtro de corte UV, que bloqueia radiação UV a partir de 350 nm (FIGURA 48C).

Nestas condições, a degradação fotocatalítica mediada por AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25 foi praticamente nula, enquanto os materiais, *core-shell* permitiram uma degradação parcial do fenol, particularmente o material  $\text{Cu}_{0,5\%}@TiO_2$  que propiciou degradações da ordem de 13% após 120 minutos (FIGURA 51). O melhor desempenho deste material provavelmente seja decorrente do favorável efeito da

ressonância plasmônica de superfície, que viabiliza a ativação do processo com radiação Vis. O processo de fotodegradação seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, para o material  $\text{Cu}0,5\%@\text{TiO}_2$ , o cálculo das constantes apresentadas na (TABELA 3).

FIGURA 51 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO FOTOCATALISADORES AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25,  $\text{Cu}0,5\%@\text{TiO}_2$  E  $\text{Cu}3,0\%@\text{TiO}_2$  FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

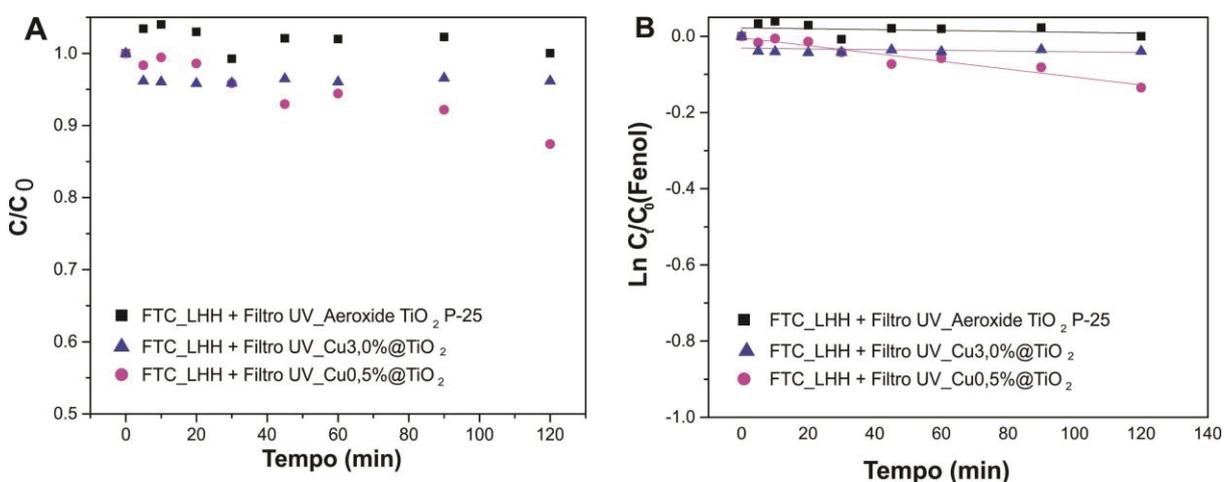


TABELA 3 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO DE CORTE UV) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}0,5\%@\text{TiO}_2$  E  $\text{Cu}3,0\%@\text{TiO}_2$

Nome do Material e codificação	Constante cinética ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
FTC_LHH+Filtro_AEROXIDE ® $\text{TiO}_2$ P 25	$1,16 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	0,085
FTC_LHH+Filtro_Cu0,5%@ $\text{TiO}_2$	$1,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0,924
FTC_LHH+Filtro_Cu3,0%@ $\text{TiO}_2$	$9,60 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$	0,087

Resultados semelhantes foram observados em estudos de degradação de 2,4-diclorofenol, utilizando-se nanoestruturas do tipo  $\text{Cu}@\text{TiO}_2$  e processos assistidos por luz visível (WANG *et al.*, 2015). Relatos de GAN *et al.*, (2019a) confirmam a melhor performance do material  $\text{Cu}@\text{TiO}_2$ , assumindo que a presença de cobre aumenta efetivamente a eficiência do processo de separação de cargas e a fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  para a degradação de ciprofloxacino.

Neste trabalho, no entanto, foram obtidos resultados que sugerem a existência de uma concentração limite para o efeito benéfico do cobre, a partir do qual a atividade fotocatalítica pode diminuir, devido provavelmente às nanopartículas metálicas atuarem como centro de recombinação de carga.

Objetivando diminuir o gasto energético associado ao uso de fontes artificiais de radiação, foi realizado um estudo adicional utilizando-se uma lâmpada LED, que corresponde a uma fonte de energia econômica, que não precisa de resfriamento e que não gera produtos tóxicos, como os vapores de mercúrio. A lâmpada LED emite a partir de 420 nm e em praticamente toda a região do espectro visível com emissões centradas em 452 nm e 545 nm (FIGURA 48D).

Com esta nova fonte de radiação, a degradação do fenol alcança taxas de degradação de aproximadamente 10% em um tempo de 120 minutos para o material  $\text{Cu0,5\%@TiO}_2$  (FIGURA 52), o que se mostra saliente, considerando que o  $\text{TiO}_2$  de referência não é ativado por este tipo de radiação.

Os valores calculados das constantes de velocidade do processo de degradação do fenol são apresentados na TABELA 4.

FIGURA 52– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25,  $\text{Cu1,0\%@TiO}_2$ ,  $\text{Cu0,5\%@TiO}_2$  E  $\text{Cu3,0\%@TiO}_2$  FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSUEDO PRIMEIRA ORDEM (B)

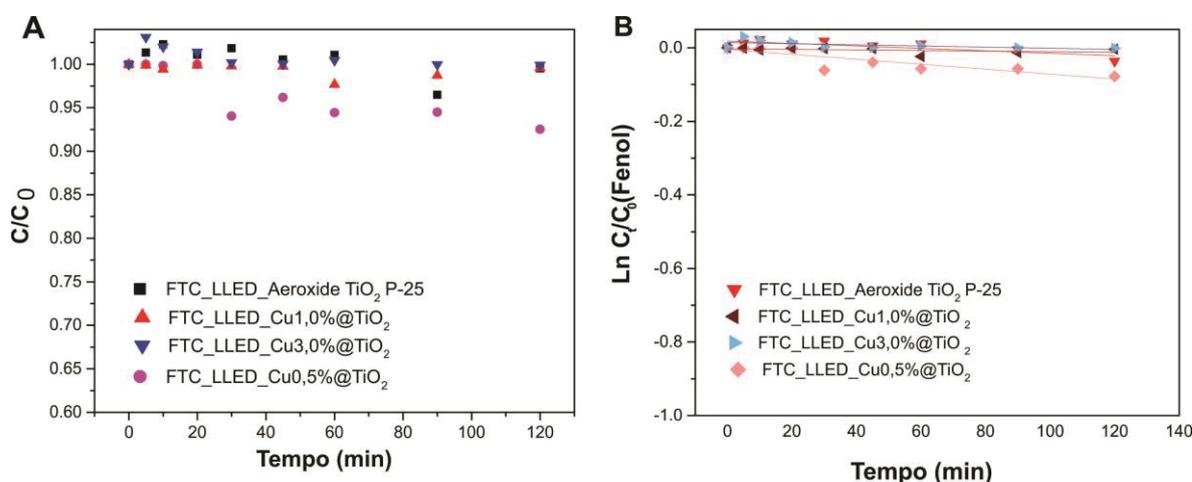


TABELA 4 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu0,5\%@TiO}_2$ ,  $\text{Cu1,0\%@TiO}_2$  E  $\text{Cu3,0\%@TiO}_2$

Nome do Material e codificação	Constante cinética ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{seg}^{-1}$ )	$R^2$
FTC_LLED_AEROXIDE @ $\text{TiO}_2$ P 25	$5,54 \times 10^{-6} \pm 1,63 \times 10^{-6}$	0,568
FTC_LLED_ $\text{Cu0,5\%@TiO}_2$	$1,12 \times 10^{-5} \pm 2,50 \times 10^{-6}$	0,703
FTC_LLED_ $\text{Cu1,0\%@TiO}_2$	$1,33 \times 10^{-6} \pm 1,06 \times 10^{-6}$	0,065
FTC_LLED_ $\text{Cu3,0\%@TiO}_2$	$2,59 \times 10^{-6} \pm 1,40 \times 10^{-6}$	0,231

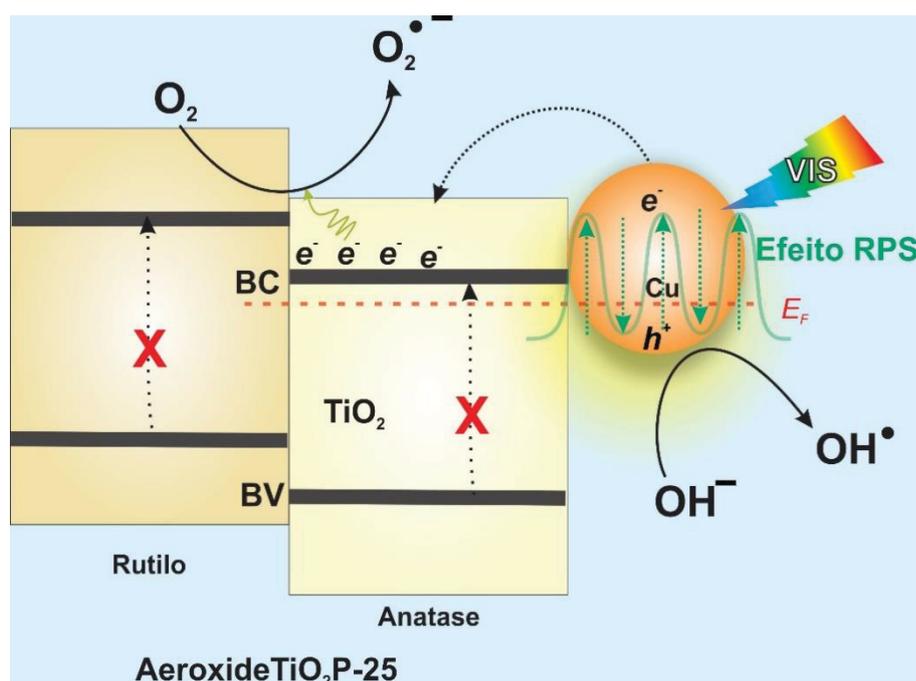
Um possível mecanismo que pode explicar o aumento da atividade dos fotocatalisadores  $\text{Cu@TiO}_2$  foi proposto (FIGURA 53). As nanopartículas de Cu

podem inibir a recombinação de portadores de carga no  $\text{TiO}_2$ , atuando como um promotor de elétrons devido à ressonância Plasmônica de superfície localizada (LSPR). Assim, a radiação visível induz aos elétrons migrar das nanopartículas de Cu para a banda de condução da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , pois a sua energia de Fermi é menor do que a do  $\text{TiO}_2$ . Esse efeito permite a ativação do fotocatalisador por radiação visível, dando origem à fotocatalise plasmônica conforme relatado anteriormente por FAN et al., (2016) e WANG et al., (2015)

De acordo com esta proposta, as nanopartículas de cobre seriam ativadas pela luz visível, gerando-se elétrons que migrariam para banda de condução da fase anatase, onde ocorreriam reações de redução que podem levar à formação de ânion radical superóxido. Em paralelo, as lacunas são concentradas nas NPs de Cu, o que representaria centros ativos para reações de oxidação.

Estudos de degradação fotocatalítica de corantes por exemplo, têm sido reportados, utilizando sistemas múltiplos de lâmpadas LED, aumentando assim o valor da potência das lâmpadas no sistema, este tipo de projeto também é conhecido como sistema de módulos LED (JO; PARK; TAYADE, 2015). De acordo CHEVREMONTE et al., (2012) estudos de desinfecção com 4 tipos de LED, que emitem em diferentes comprimentos de onda mostram maior eficiência.

FIGURA 53– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO  $\text{Cu@TiO}_2$  NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISIVEL

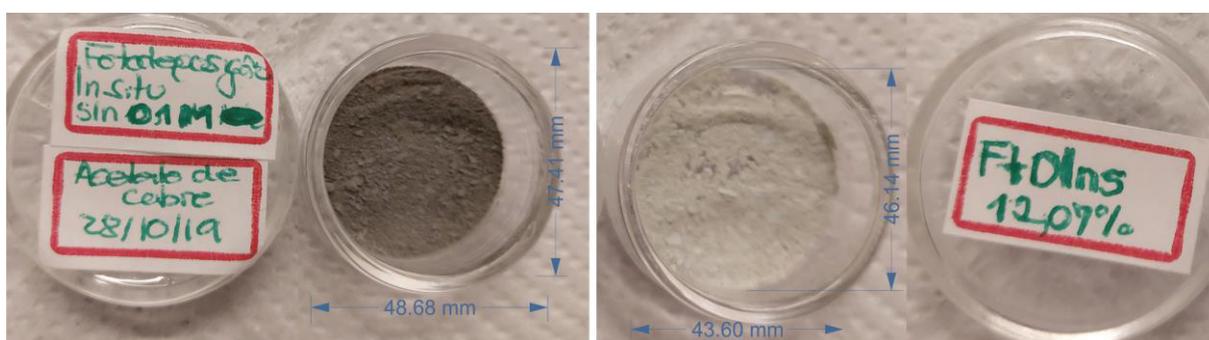


Fonte: O Autor (2022)

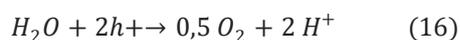
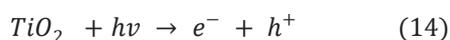
### 5.2.2. Síntese de Cu/TiO<sub>2</sub> pelo método de Foto deposição *in-situ*

Neste procedimento, o precursor de cobre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) foi adicionado, tanto no estado sólido, quanto em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup>, dando origem a dois materiais que foram codificados como Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% e Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M, respectivamente. Em ambas as sínteses o AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 foi utilizado como precursor de titânio. As fotografias dos materiais obtidos são apresentadas na FIGURA 54, nas quais se observa a coloração cinza escuro do material Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M e bege claro do material Cu/TiO<sub>2</sub> s 12% que corresponderia aproximadamente 0,027 M.

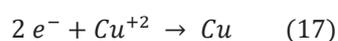
FIGURA 54 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns



O método de deposição fotoquímica *in situ* foi adaptado da metodologia proposta por CHEN et al., (2018), utilizando-se uma lâmpada a vapor mercúrio de 250 W. A radiação UV permite que os elétrons foto gerados no TiO<sub>2</sub> atuem no processo de redução do cobre em solução (Cu<sup>2+</sup>), permitindo à sua redução a cobre metálico (EQUAÇÕES 14-16)



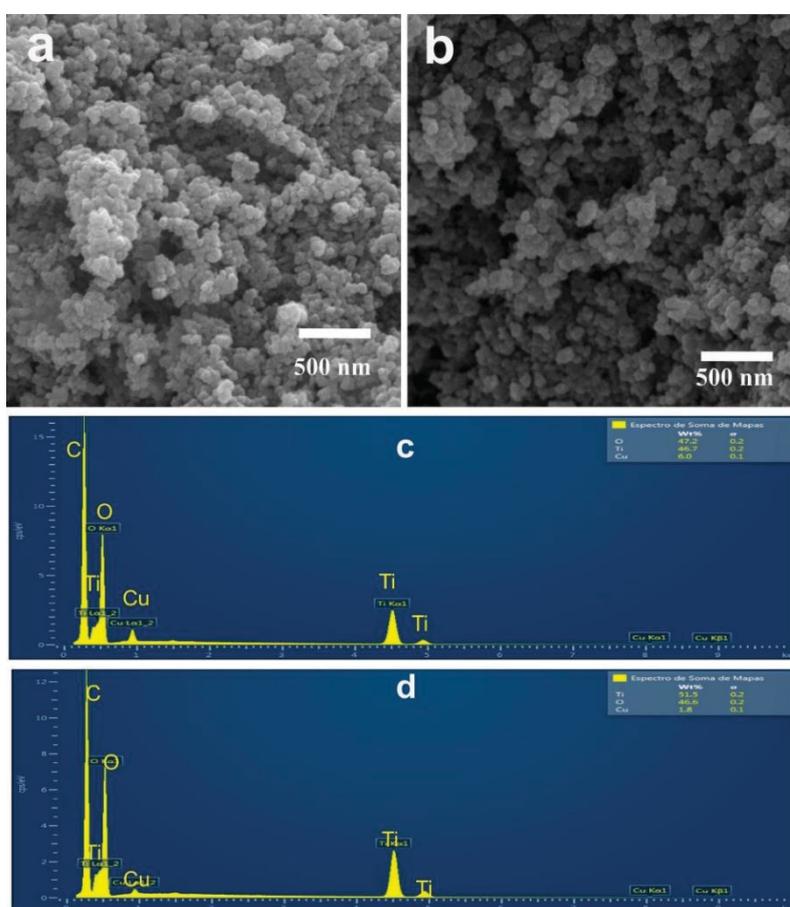
Em função da geração fotoquímica de elétrons e lacunas, o cobre em solução pode ser reduzido ou oxidado, segundo apresentado nas equações 17 e 18. Entretanto, o uso de sequestrantes de lacuna, como metanol, limita os processos de oxidação, o que favorece a formação de cobre metálico.



### 5.2.2.1. Caracterização morfológica dos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns

De acordo com as imagens apresentadas na FIGURA 55, os materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M e Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% apresentam morfologia similar, esférica, e entidades fortemente aglomeradas. As nanopartículas de dióxido de titânio têm a característica de ter forma esférica e tendem a se aglomerar na grade (COSMA *et al.*, 2022).

FIGURA 55 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M (A) E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% (B) E ESPECTRO EDS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M (C) Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% (D)

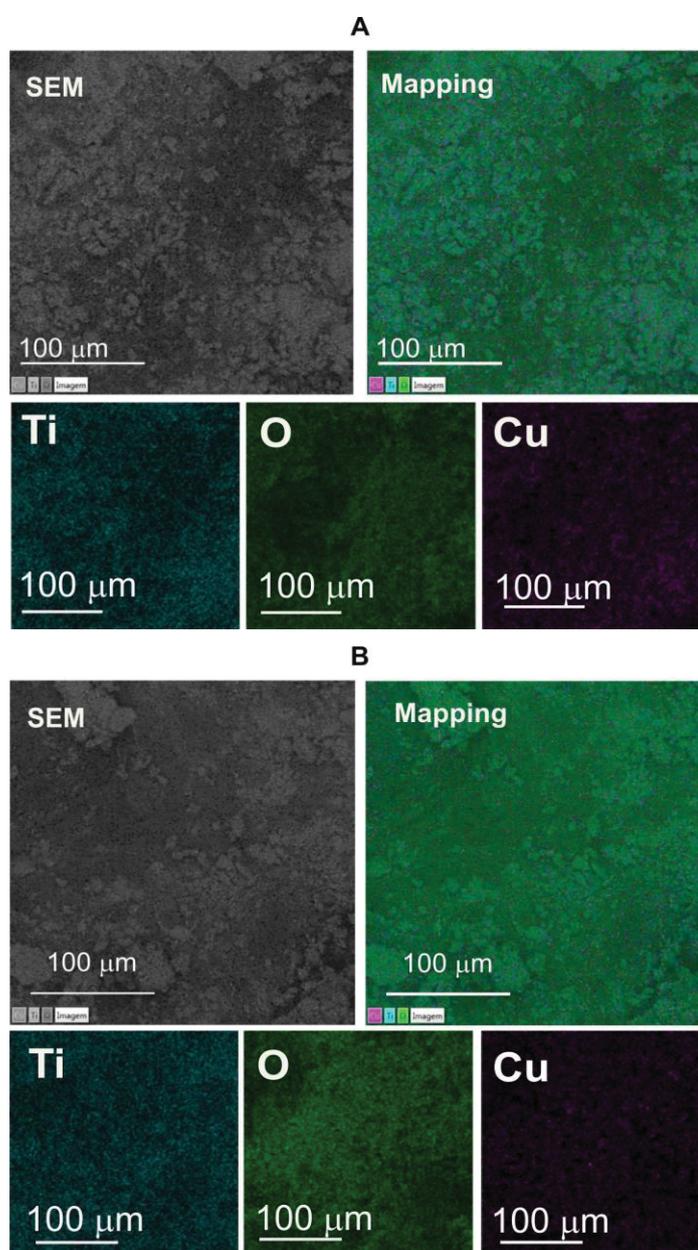


Outros trabalhos que tratam sobre a síntese de materiais a base de TiO<sub>2</sub> e cobre relatam morfologias inespecíficas, por conta da formação de grandes agregados (HAN *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2016), enquanto estudos de HAMPEL *et al.*, (2020) relatam a formação de partículas esféricas e poliédricas.

O MEV foi acompanhado da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), por meio da qual foi possível obter informações sobre a composição elementar da estrutura da superfície dos materiais. Os espectros elementares EDS

representativos para os materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns0,1M e Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns12% (FIGURA 55 B e D) confirmam a presença de titânio e oxigênio, assim como a presença de cobre disperso na região selecionada. Os espectros apresentados, confirmam a presença de cobre incorporado na superfície do TiO<sub>2</sub>, sem a presença de outros picos relacionados a impurezas. O mapeamento químico apresentado na FIGURA 56 mostra uma distribuição homogênea de cobre na superfície do TiO<sub>2</sub>, para as duas porcentagens sintetizadas do material Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns.

FIGURA 56 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M (A) E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% (B)



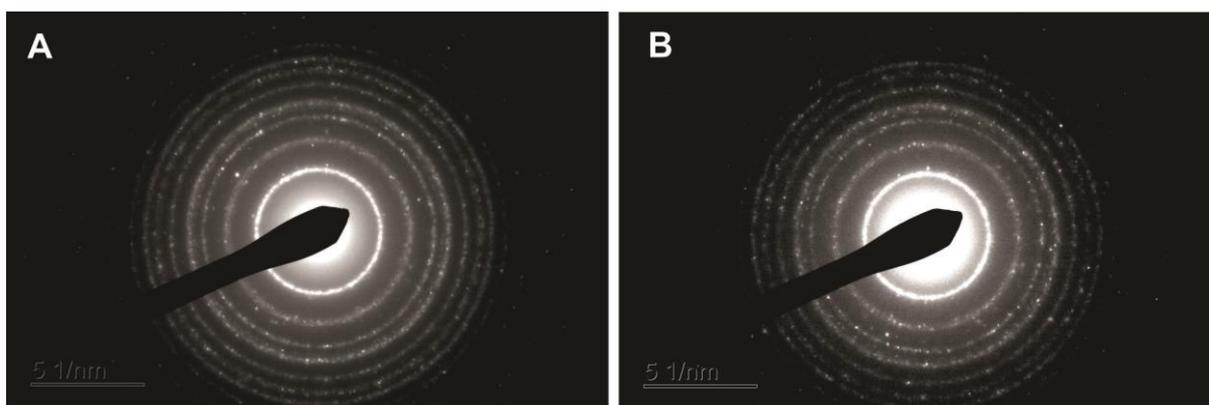


mesmo tempo a proximidade que se observou entre as nanopartículas indicavam a formação de interfaces o que facilitariam a transferência de elétrons neste fotocatalisador.

A imagem de difração de elétrons de área selecionada (SAED), conforme ilustrado na (FIGURA 58), mostrou a boa morfologia policristalina dos nanocompósitos Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M e Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12%, devido a que existem círculos concêntricos assim como foi possível medir o espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ).

De acordo com (ANSARI; SHEIBANI; FERNANDEZ-GARCÍA, 2022) os padrões de difração de área selecionada (SAED) das amostras são comumente empregados para provar a formação de heteroestrutura entre semicondutores.

FIGURA 58 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM AREA SELECIONADA SAED DOS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M (A) Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% (B)

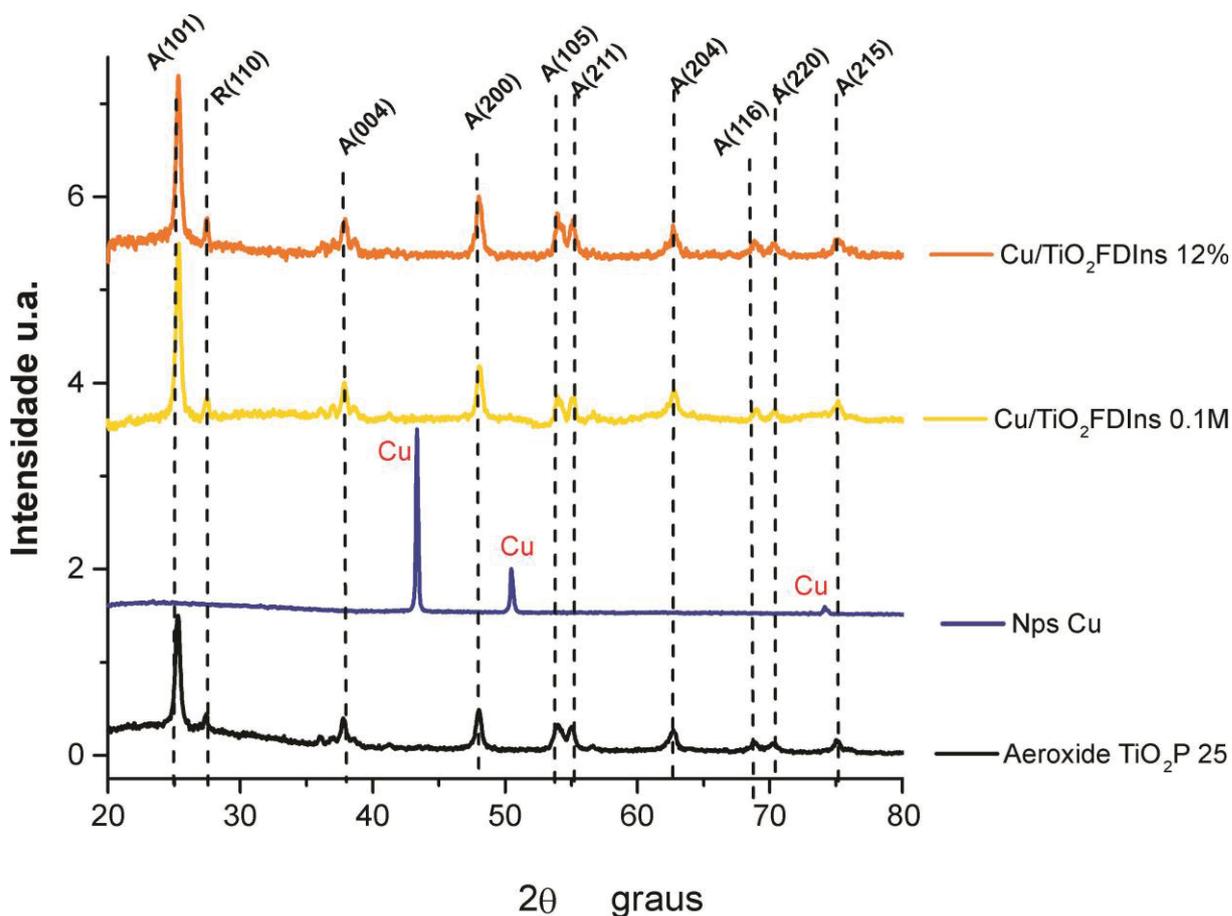


#### 5.2.2.2. Caracterização estrutural dos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns

A FIGURA 59 mostra os padrões de difração de raios X dos materiais sintetizados assim como o dos materiais de referência. Os difratogramas apresentaram picos de elevada intensidade, o que podem ser associados a cristalinidade dos materiais (HAIDER *et al.*, 2017), assim como um padrão semelhante, principalmente associado às fases anatase e rutilo do AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25. Nos materiais dopados não foi possível detectar nenhum pico referente ao cobre metálico ou a óxidos de cobre, em razão da sua baixa concentração relativa e elevada dispersão (HANANI SYAZWAN *et al.*, 2016; BYRNE *et al.*, 2019).

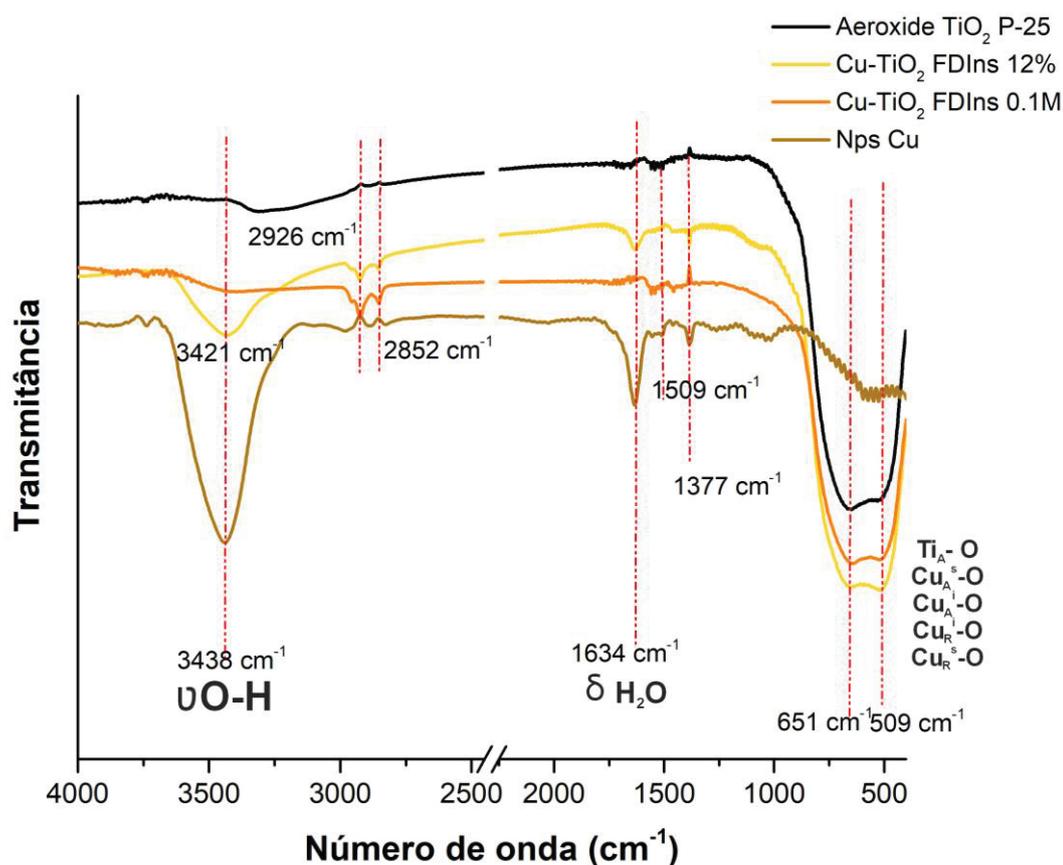
Também é possível observar que pela razão sinal/ruído do material dopado, dá para ver que existe uma menor cristalinidade do material comparado com o TiO<sub>2</sub>.

FIGURA 59 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS Cu-TiO<sub>2</sub> FDIIns E AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25



Estudos de caracterização por espectroscopia de infravermelho FTIR, FIGURA 60 evidenciaram algumas diferenças nos sinais característicos dos materiais mistos quando comparados com os materiais de referência AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 e as nanopartículas de cobre previamente obtidas no material anterior relatado na seção 5.2.1.2. A banda larga e intensa na região de 3421 cm<sup>-1</sup> que é atribuída ao alongamento da vibração das ligações O-H das camadas e das moléculas de água intercaladas e adsorvidas. A banda em 1634 cm<sup>-1</sup> foi atribuída à vibração de flexão da água adsorvida, no entanto, as bandas em 2926 cm<sup>-1</sup> e 2852 cm<sup>-1</sup> são atribuíveis a grupos C-H e finalmente a ampla banda na região abaixo de 900 cm<sup>-1</sup> mostram que foram atribuídas às vibrações de estiramentos Ti-O característicos de TiO<sub>2</sub> ou do cobre em 651 cm<sup>-1</sup> e 509 cm<sup>-1</sup> como também reportado por estudos prévios de (SHIRZAD TAGHANAKI *et al.*, 2021).

FIGURA 60 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIIns, AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25 E Nps DE COBRE



A caracterização realizada por espectroscopia Raman (FIGURA 61) permitiu identificar as 5 bandas características que correspondem aos 6 modos ativos no Raman para fase anatase do dióxido de titânio ( $A1g+2B1g+3Eg$ ). Ambos os materiais sintetizados apresentam similaridade, assim como um deslocamento e alargamento de bandas dos modos vibracionais quando comparadas com o AEROXIDE isto deve-se provavelmente a defeitos na estrutura o que concorda com os resultados obtidos no DRX. As bandas identificadas para o Cu/TiO<sub>2</sub> FDIIns 0,1M se encontram em ( $151\text{ cm}^{-1}, 208\text{ cm}^{-1}, 405\text{ cm}^{-1}, 507\text{ cm}^{-1}, 620\text{ cm}^{-1}$ ), enquanto para o Cu/TiO<sub>2</sub> FDIIns 12% as bandas foram ( $151\text{ cm}^{-1}, 208\text{ cm}^{-1}, 430\text{ cm}^{-1}, 512\text{ cm}^{-1}, 623\text{ cm}^{-1}$ ).

Em geral, estima-se que diferenças significativas na intensidade e largura dos picos dos modos vibracionais deve-se à desordem da superfície, assim como os descolamentos vermelhos nas bandas característicos de vacâncias de oxigênio (defeitos não estequiométricos) na interação atômica Ti-O-Cu (HANANI SYAZWAN *et al.*, 2016).

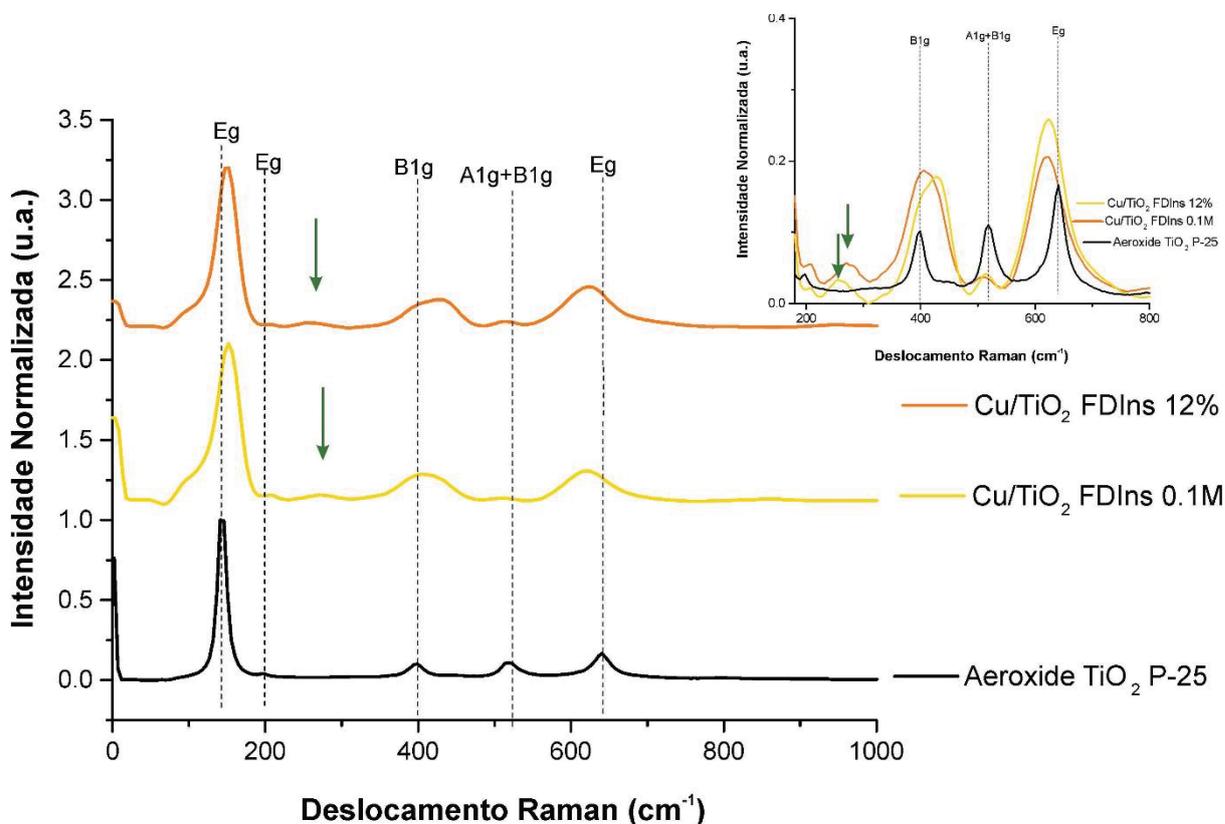
De acordo com ILIE *et al.*, (2017), tanto os deslocamentos quanto o alargamento dos modos Raman são atribuídos aos efeitos da diminuição do tamanho

das partículas, nas constantes de força e amplitudes vibracionais das ligações vizinhas mais próximas, assim como o confinamento de fônons e defeitos estruturais.

Outra característica do espectro dos materiais é um leve ombro em  $256\text{ cm}^{-1}$  e  $270\text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  FDIns 12% e  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  FDIns 0,1M, respectivamente, como mostrado no inserte da FIGURA 61 o que provavelmente está relacionado com sinais da bruquita assim como o ombro antes de  $200\text{ cm}^{-1}$ .

Alguns autores afirmam que a presença de nanopartículas de Cu não é fácil de se detectar a partir de espectroscopia Raman, devido às limitações instrumentais e devido ao fato de que os materiais que possuem constante dielétrica positiva real e imaginária negativa (por exemplo, metais) exibem ressonância plasmônica de superfície (SPR) e, por tanto, tais processos só são visíveis empregando espectroscopia Raman aprimorada por superfície (SERS), útil para caracterizar amostras metálicas (SAHAI *et al.*, 2016).

FIGURA 61–ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  FDIns E AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25



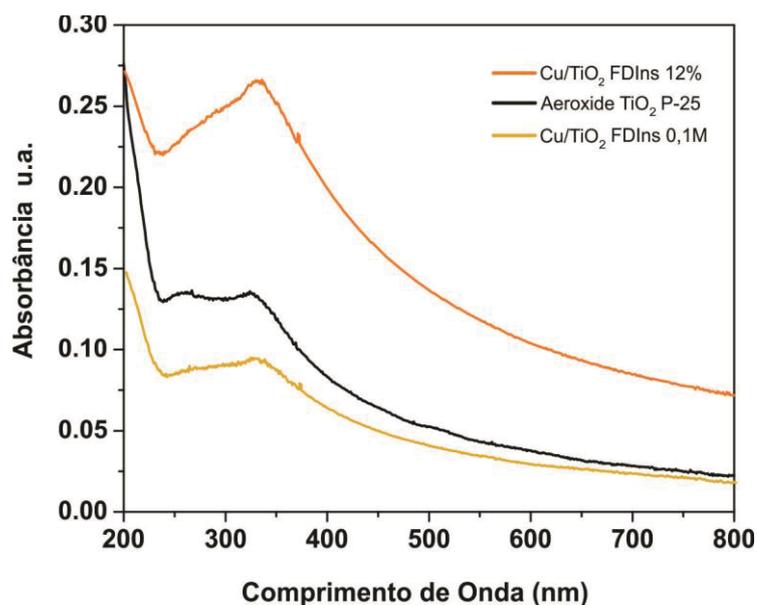
A dopagem no  $\text{TiO}_2$  gera vacâncias de oxigênio que podem distorcer a simetria do pico e causar alargamento, essas vacâncias de oxigênio podem ser maiores

quando a rede de  $\text{TiO}_2$  é dopada pelo átomo de Cu. O alargamento indica que a dopagem foi bem-sucedida e possui uniforme distribuição dos íons metálicos nos sítios de íons de titânio (HANANI SYAZWAN *et al.*, 2016).

### 5.2.2.3. Propriedades ópticas e Determinação de band gap dos materiais $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ FDIns

As propriedades ópticas dos materiais foram avaliadas por espectrofotometria UV-Vis, utilizando-se suspensões dos materiais em estudo, assim como também as amostras sólidas mediante a técnica DRS-UV. Os resultados (FIGURA 62) mostram grande semelhança nos espectros dos materiais em suspensão, somente com algumas diferenças na absorbância.

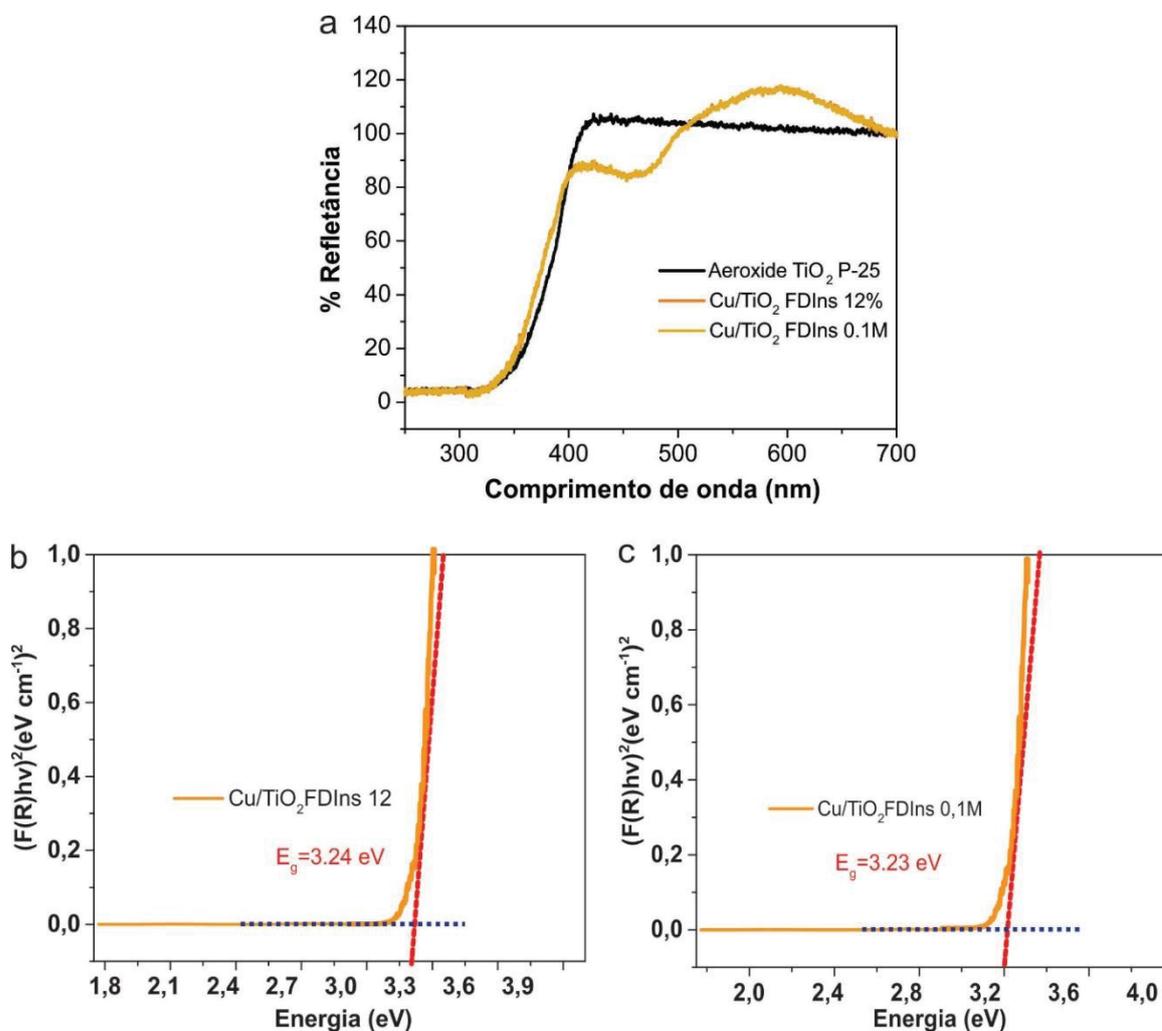
FIGURA 62 –ESPECTRO UV-Vis DOS MATERIAIS AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25,  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  FDIns 0,1M E  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  FDIns 12% EM SUSPENSÃO



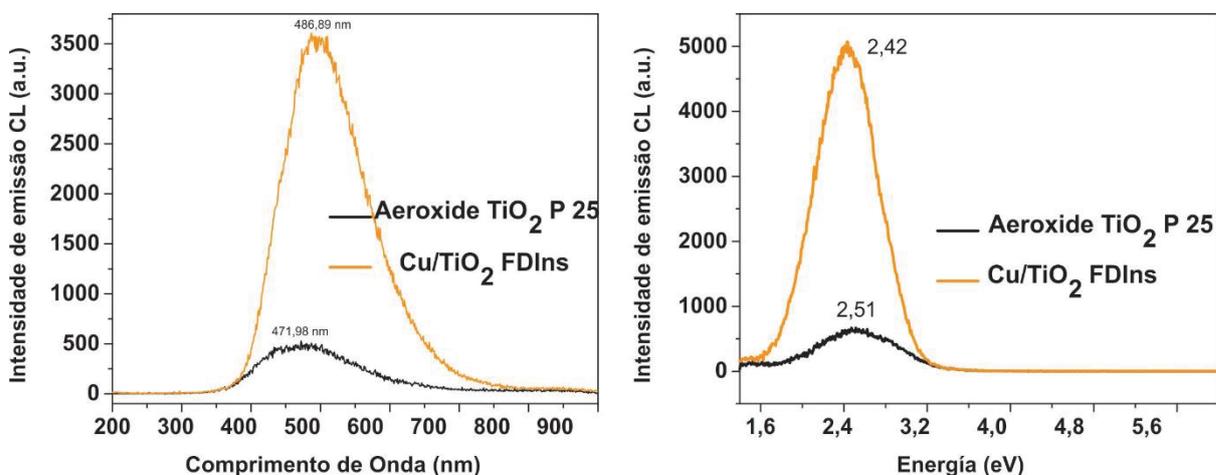
A fim de estudar o efeito da incorporação do cobre nas propriedades ópticas do material, caracterizações complementares foram realizadas por espectrofotometria de refletância difusa UV-Vis. Os resultados (FIGURA 63A) mostram algumas diferenças em relação ao  $\text{TiO}_2$  de referência, principalmente em decorrência da absorção observada a partir de 500 nm, sugerindo maior atividade fotocatalítica dos materiais dopados sob radiação solar.

Os valores de *band gap* calculados a partir dos espectros UV-Vis foram bastante similares (FIGURA 63 B-C) e bastante coerentes com resultados da literatura para materiais deste tipo (DURÁN-ÁLVAREZ *et al.*, 2016).

FIGURA 63 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DOS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns E AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25



Estudos realizados por catodoluminescência evidenciaram bandas análogas para os materiais AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 e Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns, porém, com intensidades bastante diferenciadas (FIGURA 64). De acordo com observações de DELSOUZ KHAKI *et al.*, (2017), a absorção óptica na região do visível pode ser atribuída ao aparecimento de vacâncias de oxigênio na estrutura do TiO<sub>2</sub> e a mudanças na intensidade em função do doping de cobre na rede do TiO<sub>2</sub>. Assim, a técnica indica que a presença de cobre nos materiais dopados influencia a presença de defeitos do material, tal como comentado por VÁSQUEZ *et al.*, (2013).

FIGURA 64 – ESPECTRO DE CATODOLUMINISCÊNCIA DO AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns

#### 5.2.2.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns

##### 5.2.2.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis

Inicialmente foi avaliada a adsorção de fenol nos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns, observando-se remoções negligenciáveis em tempos de contato de até 120 minutos (FIGURA 65A). A avaliação da atividade fotocatalítica do Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns foi inicialmente realizada com radiação proporcionada pela lâmpada halógena, colocada em posição horizontal a 3 cm da solução. Os resultados apresentados na FIGURA 65 A mostram que o material de referência AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 viabilizou eficiente degradação de fenol, com taxas de remoção da ordem de 66% em tratamentos de 120 min. Por outro lado, a eficiência de degradação apresentada pelo Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns12% e pelo Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M novamente mostra um efeito negativo da presença de cobre, em processos assistidos por radiação UV-Vis. Entretanto, as taxas de degradação observadas nestes casos são significativamente melhores que as observadas com o uso do material core-shell. As constantes cinéticas e os R<sup>2</sup> do modelo de pseudo primeira ordem são apresentados na TABELA 5.

O mecanismo fotocatalítico proposto para este processo é apresentado na FIGURA 66 onde o aumento na degradação do fenol provavelmente deve-se as lacunas disponíveis nas nanopartículas embora não é suficiente para melhorar a atividade do material sob irradiação UV-Vis quando comparado com o dióxido de titânio sem dopar.

FIGURA 65 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTOLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

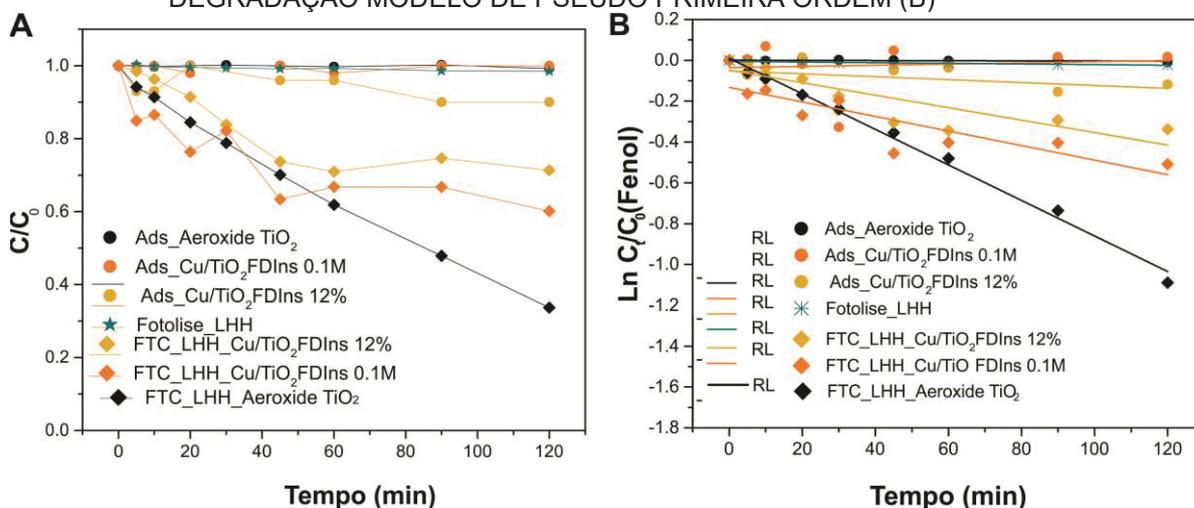
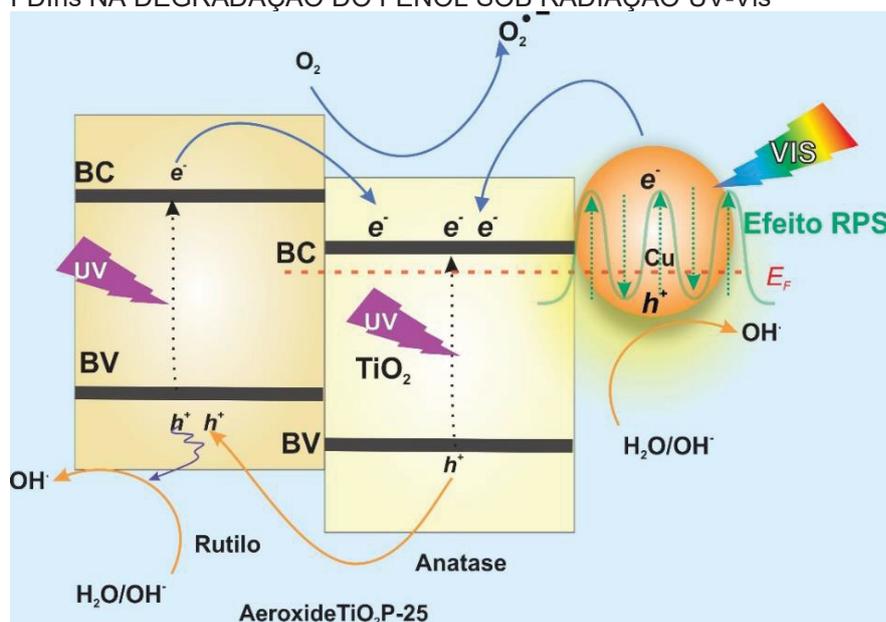


TABELA 5 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12%

Nome do Material e codificação	Constante cinética (mol.L <sup>-1</sup> .seg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FOT_ Lâmpada Halógena Horizontal	1,57 x10 <sup>-4</sup>	0,841
FTC_LHH_AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25	8,71 x10 <sup>-3</sup>	0,992
FTC_LHH_Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1 M	3,06 x10 <sup>-3</sup>	0,752
FTC_LHH_Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 12%	3,57 x10 <sup>-3</sup>	0,743

FIGURA 66– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-Vis



Fonte: O Autor (2022)

#### 5.2.2.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível

Os experimentos conduzidos na presença de radiação visível envolveram o uso de radiação proporcionado por uma lâmpada halógena acrescida de Filtro de corte UV e por uma lâmpada LED.

A eficiência de degradação apresentada pelos materiais Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% e pelo Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M sob radiação visível proporcionada pela lâmpada halógena foi muito baixa (FIGURA 67B e TABELA 6), observando-se algumas melhorias com o uso da lâmpada LED (FIGURA 68 B e TABELA 7).

A maior eficiência observada neste último caso pode ser devida ao efeito de ressonância plasmônica de superfície, que viabiliza a ativação do semiconductor por transferência de elétrons fotoexcitados das Nanopartículas de cobre para a fase anatase do TiO<sub>2</sub>.

FIGURA 67 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25, E OS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSUEDO PRIMEIRA ORDEM (B)

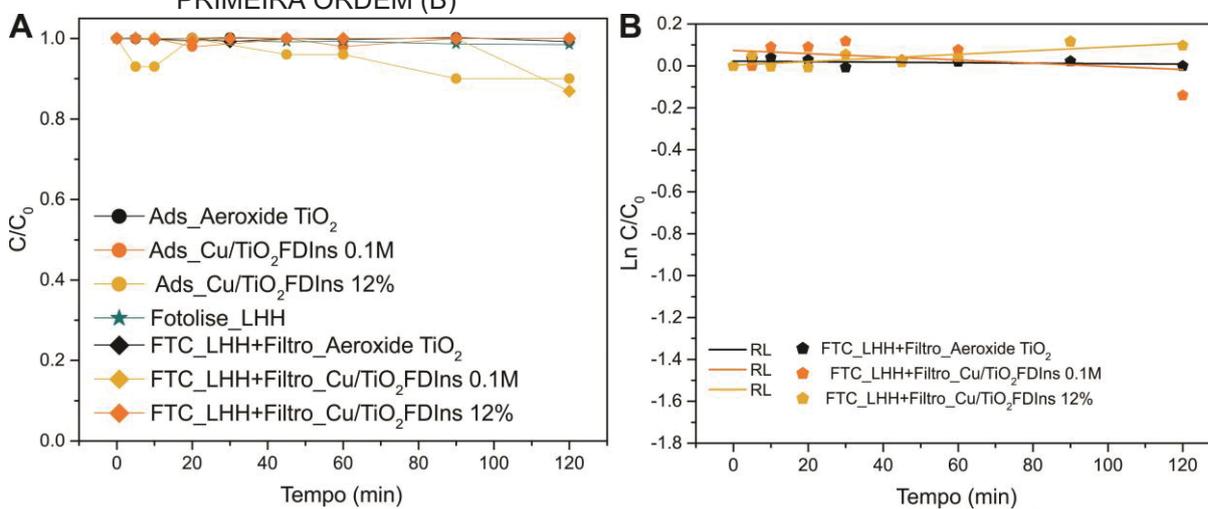


TABELA 6 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO UV) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub>FDIns 0,1M E Cu/TiO<sub>2</sub>FDIns 12%

Nome do Material e codificação	Constante cinética (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FTC_LHH+FILTRO_AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25	1,16 x10 <sup>-4</sup>	0,085
FTC_LHH+FILTRO_Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 0,1 M	7,60 x10 <sup>-4</sup>	0,145
FTC_LHH+FILTRO_Cu/TiO <sub>2</sub> FDIns 12%	8,66 x10 <sup>-4</sup>	0,640

FIGURA 68 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25, Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1 M E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12% FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

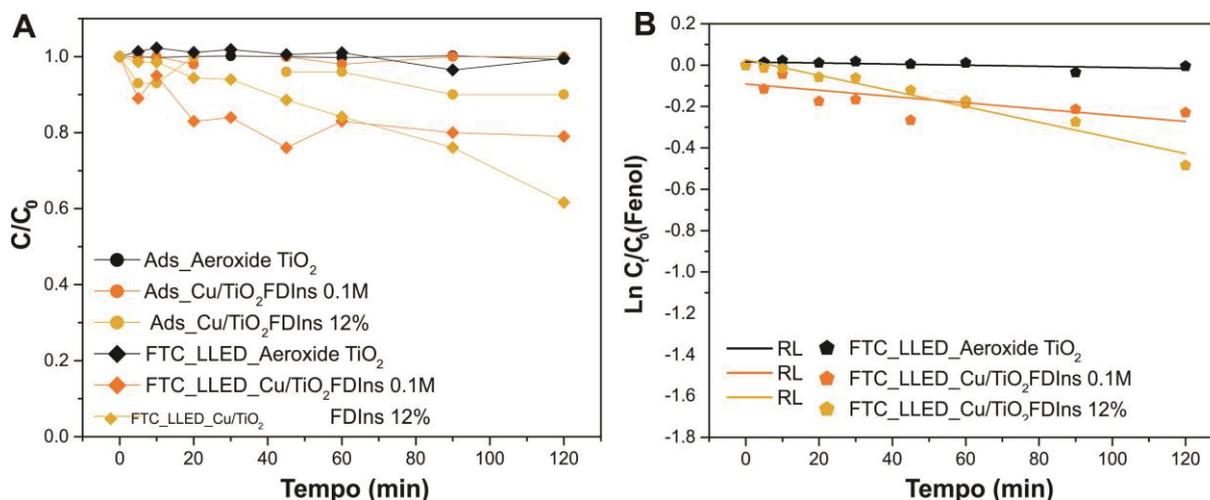


TABELA 7 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 0,1M E Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns 12%

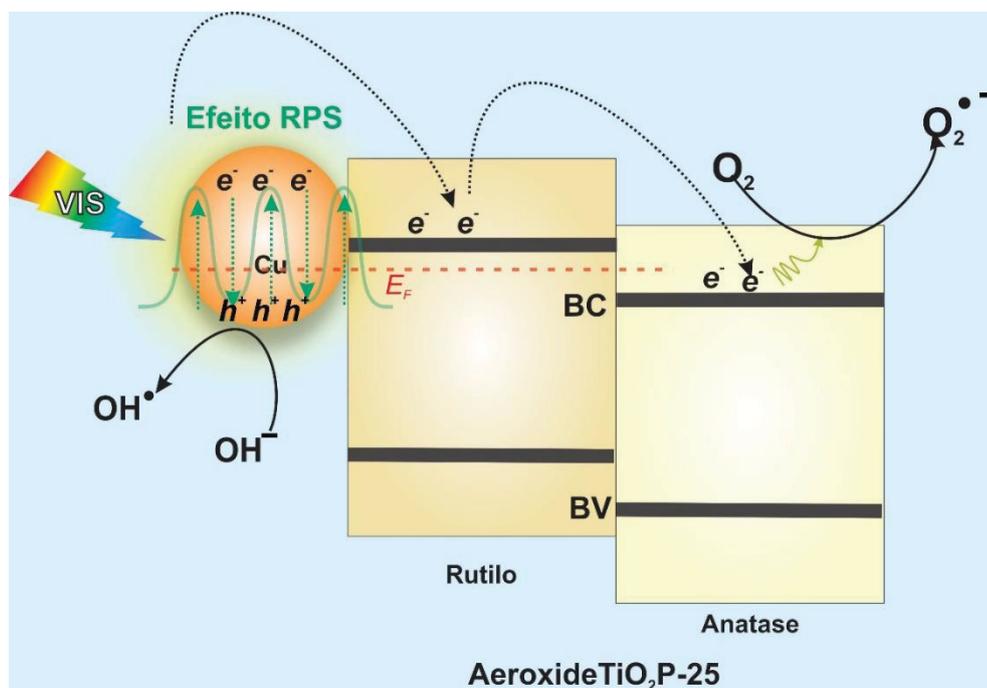
Nome do Material e codificação	Constante cinética (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FTC_LLED_AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25	2,63 x10 <sup>-4</sup>	0,390
FTC_LLED_Cu-TiO <sub>2</sub> FDINS 0,1M	1,51 x10 <sup>-3</sup>	0,505
FTC_LLED_Cu-TiO <sub>2</sub> FDINS 12%	3,78 x10 <sup>-3</sup>	0,959

Trabalhos envolvendo o sistema Cu/TiO<sub>2</sub> têm sido propostos para a degradação de substratos de relevância, observando-se um efeito benéfico da presença de nanopartículas de cobre em processos assistidos por radiação visível. Por exemplo, nano bastões de TiO<sub>2</sub> dopados com nanopartículas de Cu demonstraram um aumento significativo na eficiência do processo fotocatalítico na degradação do Bisfenol A (CHIANG; DOONG, 2014). Segundo esses autores, isso se deve basicamente ao efeito benéfico do cobre no processo de separação de cargas, que inibe o processo de recombinação e favorece a geração do radical hidroxila. Outros estudos demonstraram os benefícios da dopagem de TiO<sub>2</sub> com Cu na fotodegradação de azul de metileno (SANGPOUR; HASHEM; MOSHFEGH, 2010; UDAYABHANU *et al.*, 2020) e 2-propanol (IPA) (NOGAWA *et al.*, 2012).

As propriedades plasmônicas nestas sínteses podem estar favorecidas e preservadas neste material quando comparado com o outro sistema Cu/TiO<sub>2</sub>, o que pode ser devido a diferença de síntese para obtenção do material dopado. O AEROXIDE ® TiO<sub>2</sub> P 25 apresenta uma heterojunção entre anatase e rutilo o possível

mecanismo da transferência de portadores de carga quando dopado com cobre metálico seria um sistema de junção tripla, como representados no esquema proposto na (FIGURA 69).

FIGURA 69– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  FDIns NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISIVEL



### 5.2.3. Conclusão parcial PARTE I

Duas rotas de síntese foram utilizadas para o preparo de materiais contendo dióxido de titânio e cobre metálico ( $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ). Uma fundamentada em impregnação úmida e outra em foto deposição *in situ*.

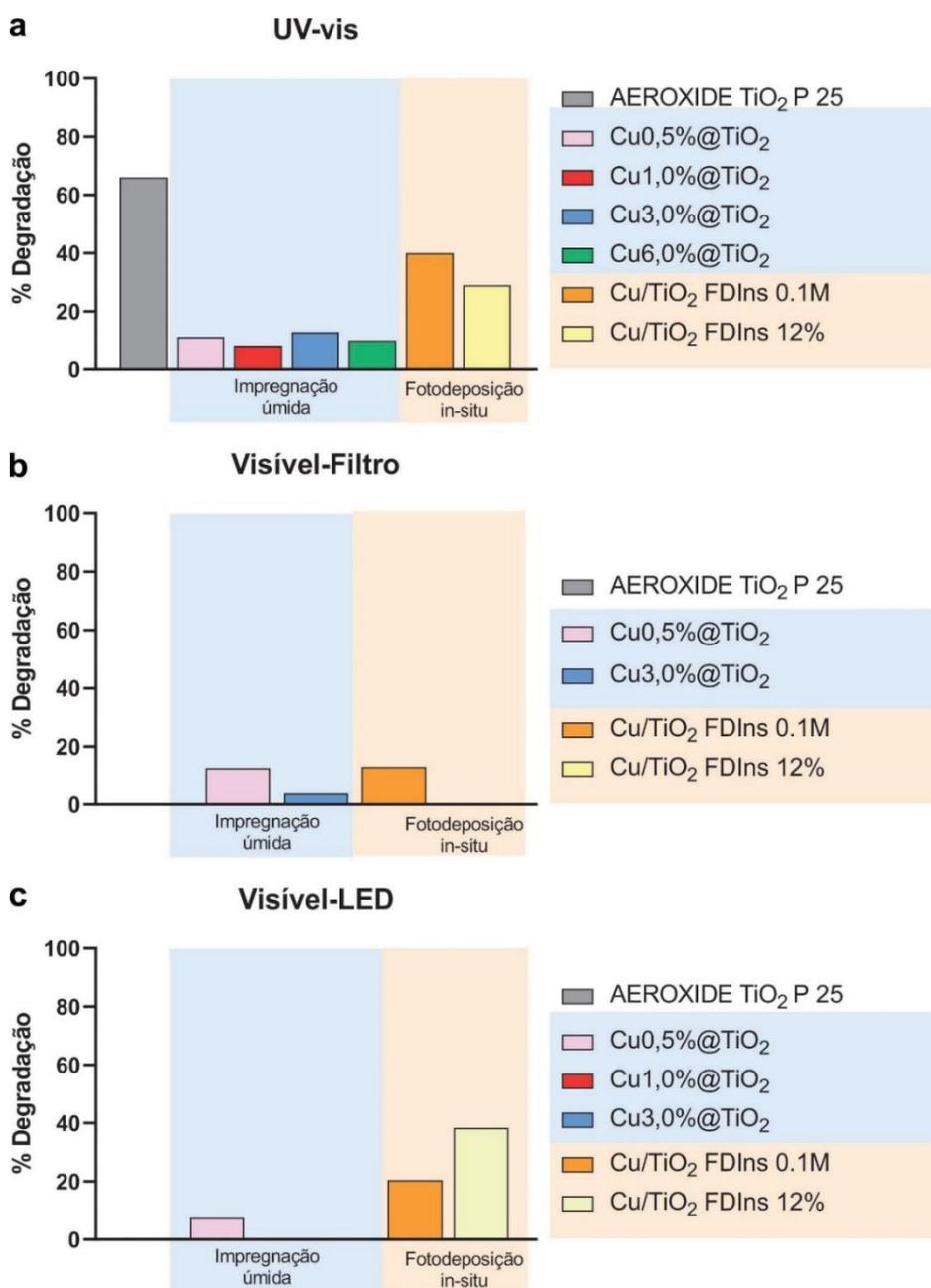
Em geral, os métodos permitiram a obtenção de materiais de morfologia e estrutura análoga a materiais descritos na literatura.

Todos os materiais foram utilizados em estudos de degradação fotocatalítica de um substrato modelo em solução aquosa (fenol), utilizando-se processos assistidos por radiação UV-Vis e visível.

Em todos os processos assistidos por radiação UV-Vis, os estudos de degradação fotocatalítica do fenol mostraram uma maior eficiência do AEROXIDE  $\text{TiO}_2\text{P} 25$  (FIGURA 70A), bem como um efeito deletério causado pela presença de cobre. Este resultado sugere pouca relevância do efeito plasmônico em processos assistidos por radiação UV-Vis.

Na presença de radiação visível a atividade fotocatalítica do AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 foi desprezível, enquanto os resultados observados com o uso dos materiais Cu<sub>0,5%</sub>@TiO<sub>2</sub> e Cu/TiO<sub>2</sub> FDIns sugere uma atividade mediada por radiação visível. Trata-se de um resultado que confirma o efeito favorável do fenômeno plasmônico associado à presença de nanopartículas metálicas em baixa concentração.

FIGURA 70 – EFICIENCIA FOTOCATALITICA DA DEGRADAÇÃO DE FENOL NA PRESENÇA DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS NO SISTEMA Cu/TiO<sub>2</sub> DIFERENTE SINTESE NO TEMPO DE 120 MINUTOS



### 5.3. PARTE II: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE MATERIAIS MISTOS CONTENDO $\text{TiO}_2$ E ÓXIDO DE COBRE (II) ( $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ )

#### 5.3.1. Síntese de $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ pelo método Sol-Gel

Nesta síntese foi preparado dióxido de titânio pelo método sol-gel, utilizando como precursor um alcóxido metálico (butóxido de titânio). O método sol-gel envolve etapas de hidrólise e condensação, em que o precursor solubilizado em álcool reage com água por um processo de substituição nucleofílica, formando uma espécie reativa que condensa na forma de partículas coloidais dispersas (sol). Após várias etapas de condensação, forma-se o número suficiente de ligações Ti-O-Ti e se dá a formação de partículas nanométricas de  $\text{TiO}_2$  (ARFANIS *et al.*, 2019).

A síntese se fundamentou em três passos. O primeiro envolveu as reações de hidrólise e condensação descritas anteriormente, o segundo a reação de nitratação para formar  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$  e, finalmente, o terceiro envolveu a combustão do nitrato de titânio na presença de uréia. Os materiais sintetizados receberam a seguinte nomenclatura:  $m\text{-TiO}_2\text{SG}$  para o dióxido de titânio modificado sem adição de cobre,  $\text{CuO}0,06\%\text{-}m\text{-TiO}_2\text{SG}$  para o material contendo 0,06% de cobre, e  $m\text{-TiO}_2\text{Cu}0,6\% \text{SG}$  para o material que contém 0,6% de óxido de cobre. De acordo com a quantidade de cobre na amostra, a cor variou de verde claro a verde mais escuro, enquanto  $m\text{-TiO}_2$  apresentou uma cor amarela (FIGURA 71).

FIGURA 71 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS  $\text{CuO-m-TiO}_2 \text{SG}$  (A)  $m\text{-TiO}_2 \text{SG}$  (B),  $\text{CuO}0,06\%\text{-}m\text{-TiO}_2 \text{SG}$  E (C)  $m\text{-TiO}_2\text{Cu}0,6\% \text{SG}$

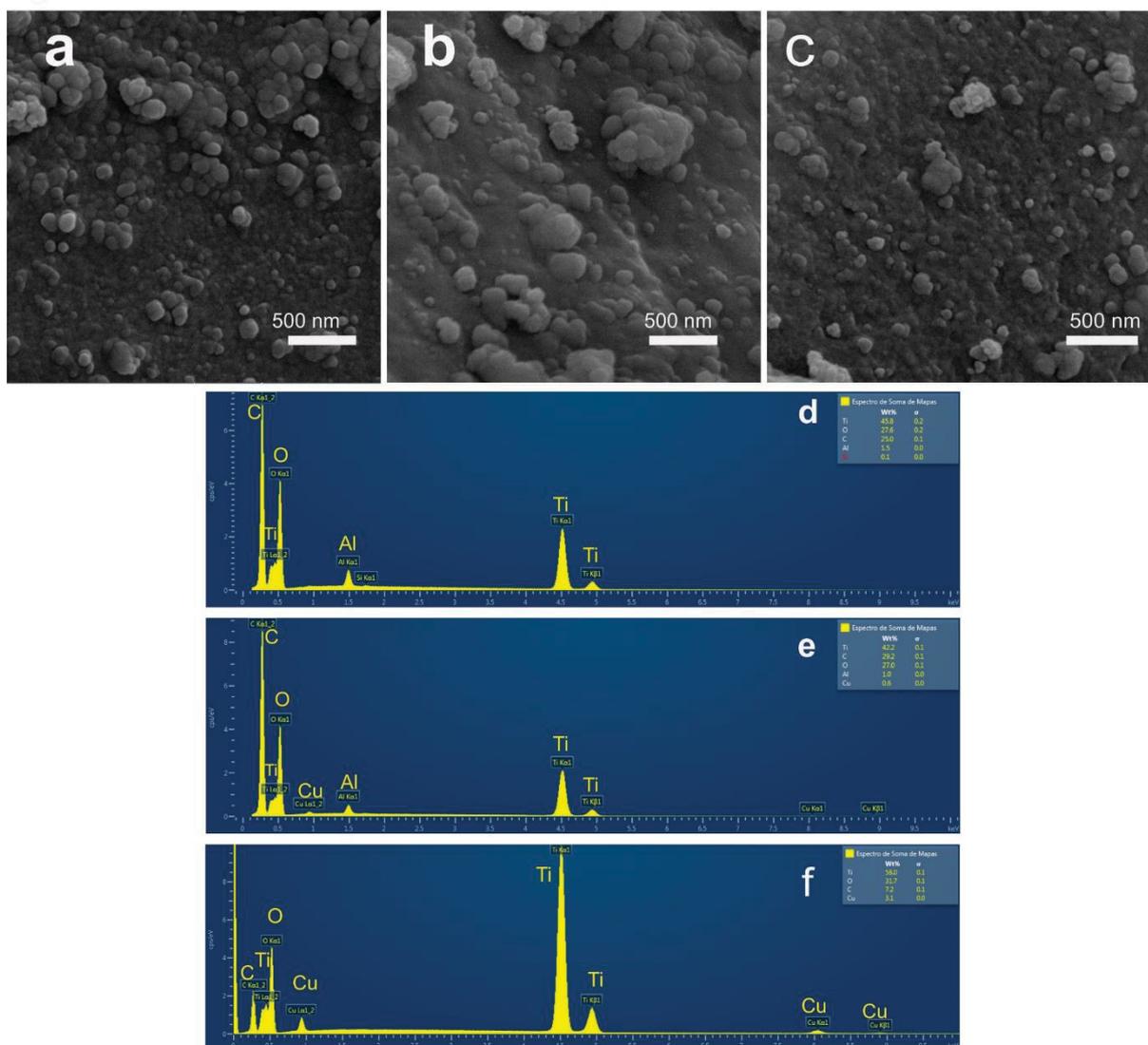


#### 5.3.1.1. Caracterização morfológica dos materiais $\text{CuO-m-TiO}_2 \text{SG}$

As micrografias MEV referente aos três materiais são apresentadas na FIGURA 72 A-C, nas quais é possível distinguir uma morfologia esférica, com alguns agregados de partículas de diferentes tamanhos. Os espectros elementares EDS

confirmam a presença de titânio e oxigênio de todos os materiais, assim como a presença de cobre nos materiais mistos (FIGURA 72 D-F).

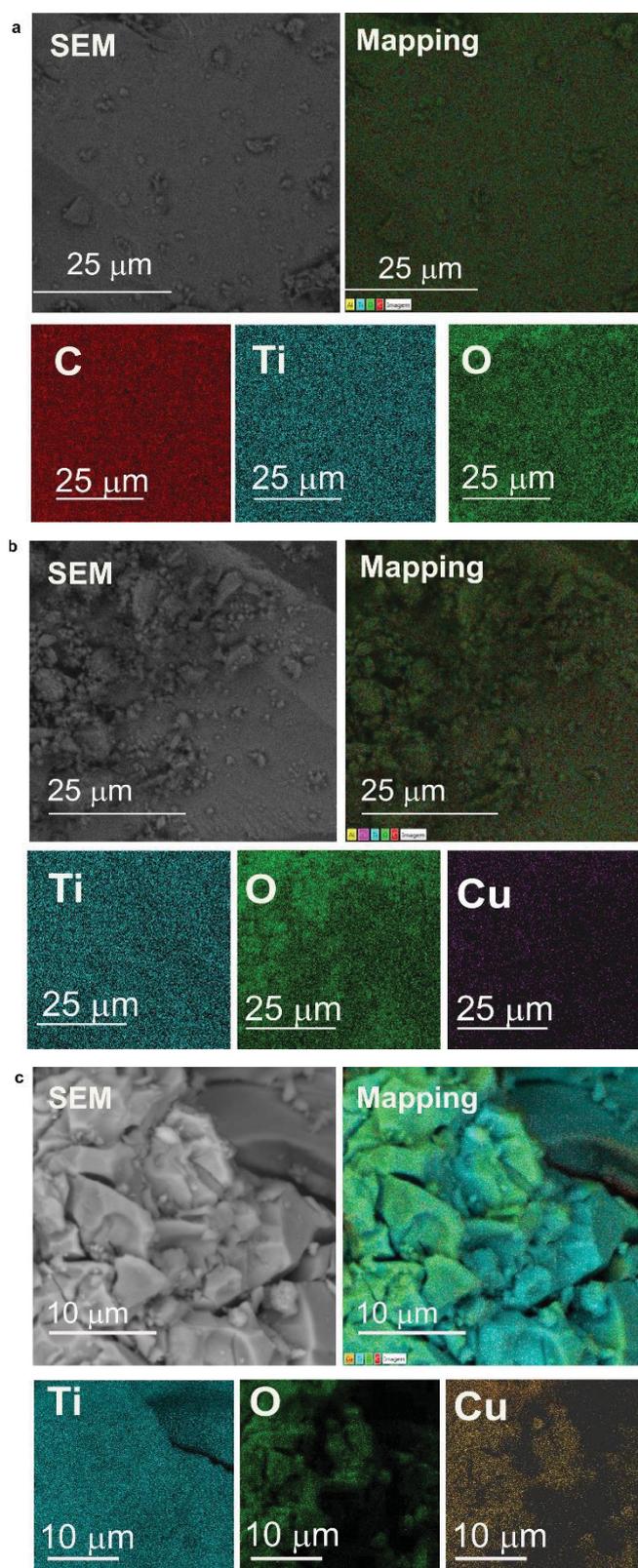
FIGURA 72 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS PARA O MATERIAL  $m\text{-TiO}_2$  (A,D),  $\text{CuO},0,06\%-m\text{-TiO}_2$  (B,E) E  $\text{CuO},0,6\%-m\text{-TiO}_2$  (C,F)



Para determinar a distribuição de  $\text{CuO}$  na superfície de  $\text{TiO}_2$  foi realizado mapeamento de EDS (FIGURA 73 A-C), confirmando a existência de cobre para as heteroestruturas e uma distribuição homogênea e uniforme na superfície das nanopartículas, independentemente das quantidades adicionadas do precursor de cobre.

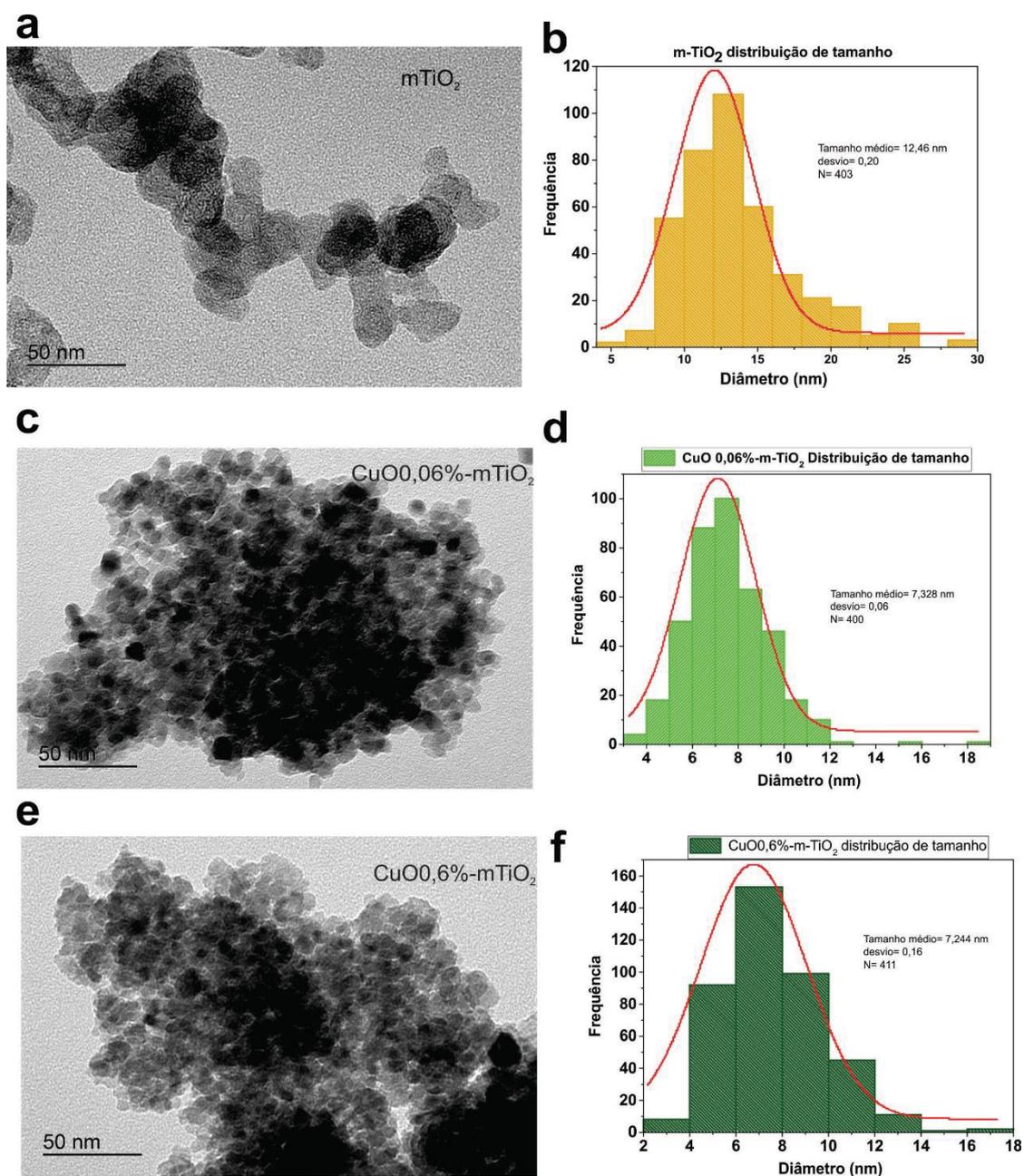
Por meio dos mapeamentos elementares é possível confirmar qualitativamente a presença de cobre em compostos sintetizados pela metodologia sol-gel, enquanto a análise não é capaz de fornecer resultados quantitativos (ARFANIS *et al.*, 2019).

FIGURA 73 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub> (A), CuO0,06%- m-TiO<sub>2</sub> (B) E CuO0,6%- m-TiO<sub>2</sub> (C)



As imagens MET apresentadas na FIGURA 74 mostram aglomerados de partículas de diferentes tamanhos e regiões mais escuras associadas à presença de cobre, nos materiais  $\text{CuO}0,06\%\text{-m-TiO}_2$  SG e  $\text{CuO}0,6\%\text{-m-TiO}_2$  SG. Os histogramas associados da contagem de aproximadamente 400 partículas usando o software livre *Image J* permitiram calcular os tamanhos médios de 12 nm para  $\text{m-TiO}_2$ , 7 nm para  $\text{m-TiO}_2\text{Cu } 0,06\%$  e 7 nm para  $\text{m-TiO}_2\text{Cu } 0,6\%$ , o que mostra a influência do cobre na diminuição do tamanho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

FIGURA 74 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO  $\text{m-TiO}_2$  (A, B),  $\text{CuO}0,06\%\text{-m-TiO}_2$  (C, D) E  $\text{CuO}0,6\%\text{-m-TiO}_2$  (E, F)



Como reportado previamente na literatura (POZAN; ISLEYEN; GOKCEN, 2013), materiais de heteroestruturas CuO-TiO<sub>2</sub> apresentam uma boa dispersão na superfície assim como a influência do Cu<sup>2+</sup> na diminuição de tamanho das partículas. Outros estudos (UDAYABHANU *et al.*, 2020) informam que com o incremento da concentração de cobre a cristalinidade dos materiais pode aumentar levemente, o que é confirmado por DRX.

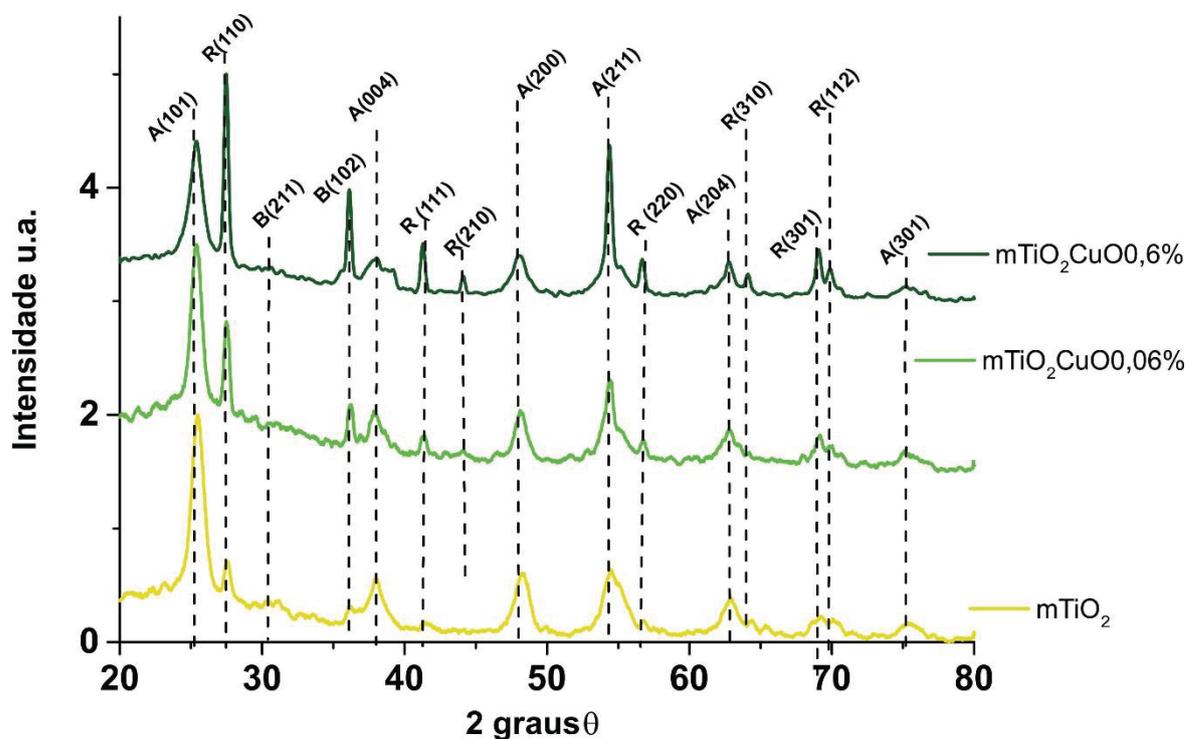
#### 5.3.1.2. Caracterização estrutural dos materiais CuO-m-TiO<sub>2</sub> SG

O difratograma do material m-TiO<sub>2</sub>SG evidencia os principais sinais associados à fase anatase do TiO<sub>2</sub> ( $2\theta = 25,4^\circ; 37,8^\circ; 48,2^\circ; 54,6^\circ; 62,9^\circ; 75,5^\circ$ ; correspondentes aos planos (101), (004), (200), (105), (204), (301), enquanto no difratograma dos materiais CuO0,06%-m-TiO<sub>2</sub> SG e CuO0,6%-m-TiO<sub>2</sub> SG se observa um significativo aumento dos sinais associados à fase rutilo  $2\theta = 27,4^\circ; 39,0^\circ; 41,2^\circ; 44,1^\circ; 56,6^\circ; 64,1^\circ; 69,0^\circ; 69,9$ , que podem ser atribuídos aos planos cristalinos (110), (200), (111), (210), (220), (310), (301), (112). Adicionalmente, outros picos provavelmente relativos à fase bruquita foram encontrados em  $2\theta = 30,9^\circ; 36,2^\circ$  dos planos cristalinos (211) e (102), respectivamente (FIGURA 75). Nas heterojunções de semicondutores contendo dióxido de titânio e óxidos metálicos é possível observar a mudança de transições de fase de anatase para rutilo que são promovidas quando se incrementa a carga do metal (XIE *et al.*, 2019).

De acordo com VÁSQUEZ *et al.*, (2013) a transição de fase anatase para rutilo (ART) é um processo não reversível devido à maior estabilidade termodinâmica do rutilo; portanto, o controle da nanoestrutura do titânio nesta transição é crucial para a atuação deste material em muitas aplicações.

Conseqüentemente não são observados picos relativos ao cobre nem seus respectivos óxidos, o que sugere uma baixa carga relativa. Estudos anteriores reportados por ARFANIS *et al.* (2019) sugerem que cobre metálico e ou seus óxidos nem sempre são detectados no padrão de DRX, em razão da sua grande dispersão nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Por outro lado, espera-se que o cobre não ocupe significativamente os locais da malha intersticial na estrutura cristalina de TiO<sub>2</sub> como elemento dopante.

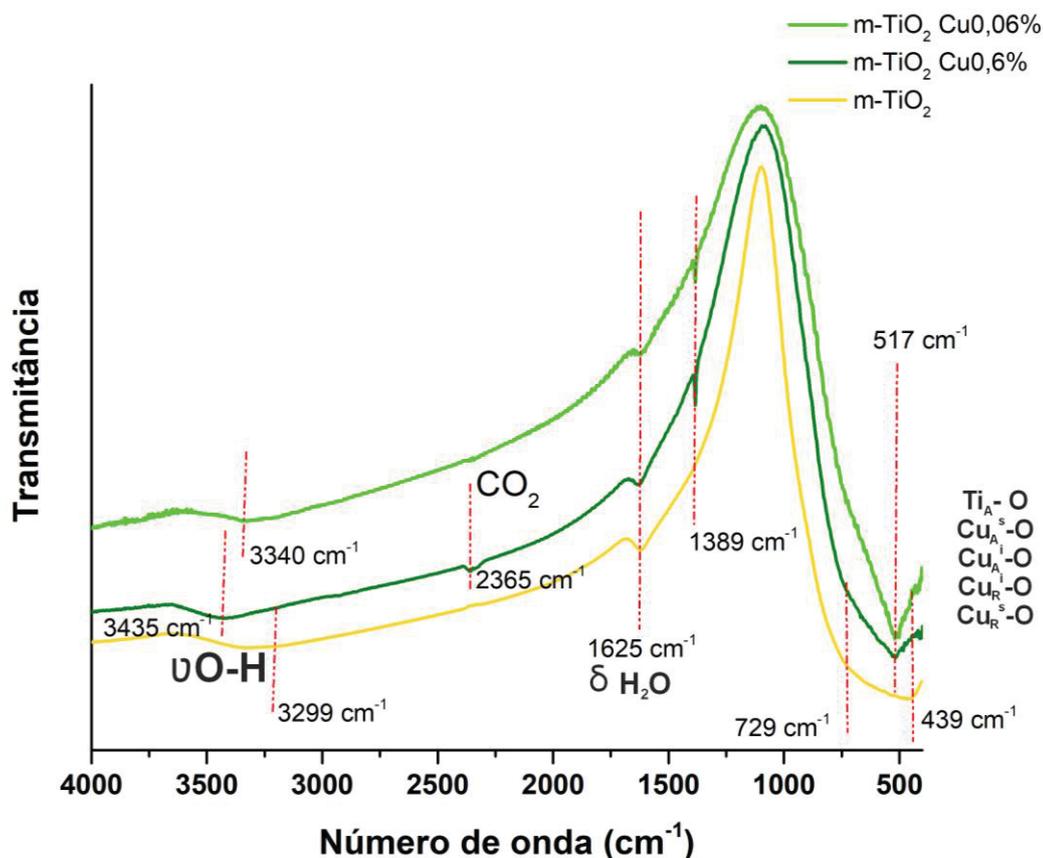
FIGURA 75 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS  $m\text{-TiO}_2$  e  $m\text{-TiO}_2\text{CuO}0,06\%$   $m\text{-TiO}_2\text{CuO}0,6\%$



Estudos de caracterização realizados por espectroscopia no infravermelho FIGURA 76 evidenciaram as bandas características do alongamento da vibração das ligações O-H das camadas e das moléculas de água intercaladas e adsorvidas, em  $3435$ ,  $3340$  e  $3299\text{ cm}^{-1}$ , assim como a banda em  $1625\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de flexão da água, além dos sinais em  $1389\text{ cm}^{-1}$  devidos a ligação C-H, as outras bandas características do estiramento da ligação Ti-O posicionadas em  $729$  e  $439\text{ cm}^{-1}$  característicos do  $m\text{-TiO}_2$  assim como a banda centrada em  $517\text{ cm}^{-1}$  para os materiais contendo CuO.

Os espectros obtidos no nosso estudo se apresentam muito similares a trabalhos previos reportados por ARFANIS et al., (2019), que mostra bandas bastantes alargadas e pronunciadas, assim como uma leve diminuição da intensidade da transmitância das bandas do espectro em relação a maior quantidade de cobre do material misto.

FIGURA 76 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, CuO0,06%-m-TiO<sub>2</sub> E CuO0,6% m-TiO<sub>2</sub>



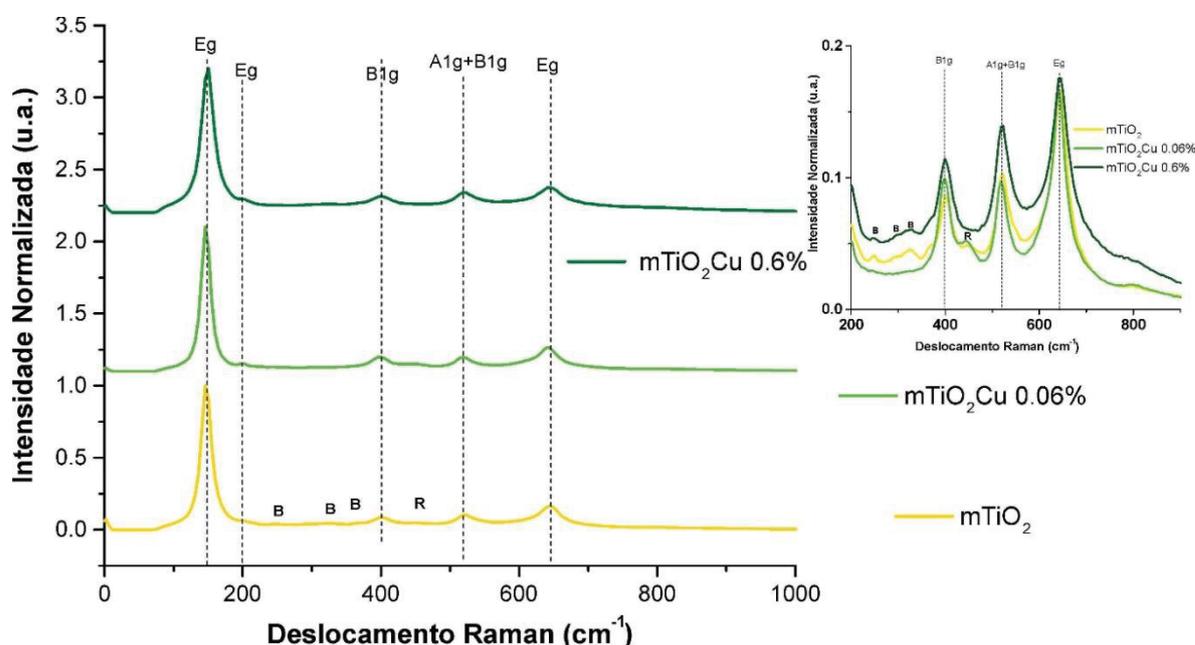
Na FIGURA 77 se apresentam os espectros Raman dos materiais m-TiO<sub>2</sub> SG, CuO0,06%-m-TiO<sub>2</sub> SG e CuO0,6%-m-TiO<sub>2</sub>SG, nos quais se observam as 5 bandas associadas aos seis modos da fase anatase. Isto é, 3 modos E<sub>g</sub> (145 cm<sup>-1</sup>, 198 cm<sup>-1</sup>, 641 cm<sup>-1</sup>), dois modos B<sub>1g</sub> (398cm<sup>-1</sup>, 519cm<sup>-1</sup>) e um modo A<sub>1g</sub> (519 cm<sup>-1</sup>). Também foi observado um sinal em 446 cm<sup>-1</sup>, provavelmente decorrente da presença de rutilo (MOUSTAKAS *et al.*, 2013), assim como três leves sinais em 246 cm<sup>-1</sup>, 322 cm<sup>-1</sup>, 364 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídos à fase bruquita. Além disso, não foram detectados modos característicos Raman de compostos de cobre, refletindo a sua baixa concentração e baixo limite de detecção da técnica.

O mecanismo envolvido na transição de fase anatase para rutilo (ART) é de nucleação e crescimento, que envolve um efeito de tamanho crítico, somente se o tamanho de partícula for pequeno o suficiente para tornar as nanopartículas de anatase mais estáveis que as de rutilo(VÁSQUEZ *et al.*, 2013).

De acordo com CEBALLOS-CHUC et al., (2018), a síntese sol-gel de nano cristais de  $\text{TiO}_2$  sob condições ácidas resulta principalmente na fase anatase; no entanto, uma pequena impureza de bruquita é difícil de eliminar nas condições de reação e geralmente está presente no nanomaterial final.

Os resultados da espectroscopia Raman apresentam-se muito coerentes com os resultados obtidos na técnica de DRX, onde pode se observar as três fases cristalinas (anatase, rutilo e bruquita) do dióxido de titânio neste material modificado ( $\text{m-TiO}_2\text{SG}$ ) que foi sintetizado.

FIGURA 77 – ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS  $\text{m-TiO}_2$ ,  $\text{m-TiO}_2\text{Cu}0,06\%$  E  $\text{m-TiO}_2\text{Cu}0,6\%$



### 5.3.1.3. Propriedades ópticas e Determinação do band gap dos materiais $\text{CuO-m-TiO}_2\text{SG}$

As propriedades ópticas dos materiais em suspensão foram avaliadas por espectrofotometria UV-Vis. A partir dos espectros registrados entre 200 e 800 nm (FIGURA 78) observa-se que os materiais contendo óxido de cobre têm maior absorção, em relação ao  $\text{m-TiO}_2$ . Como já mencionado por outros autores (RAIZADA et al., 2020), as propriedades ópticas dos fotocatalisadores de  $\text{CuO}$  na região de absorção são conquistadas principalmente pela borda de absorção bem definida pelo *band gap*.

A FIGURA 79A mostra os resultados de DRS-UV-Vis dos fotocatalisadores na faixa de absorção de 300 e 700 nm. Os espectros dos materiais contendo óxido de

cobre se mostram bastante diferentes em relação ao m-TiO<sub>2</sub>, principalmente em relação a absortividade na região do visível. A absorção de luz do m-TiO<sub>2</sub> SG está principalmente na faixa UV de 300 e 400 nm. A presença de CuO disperso em m-TiO<sub>2</sub> pode estender a absorção de luz para a faixa de luz visível (400 e 550 nm) o que pode sugerir atividade fotocatalítica frente a radiação solar. De acordo com ARFANIS et al., (2019), nanocompósitos CuO-TiO<sub>2</sub> mostram um pico de absorção acima de 600 nm, provavelmente devido ao óxido de cobre aglomerado de simetria octaédrica.

FIGURA 78 –ESPECTRO UV-Vis DOS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> SG

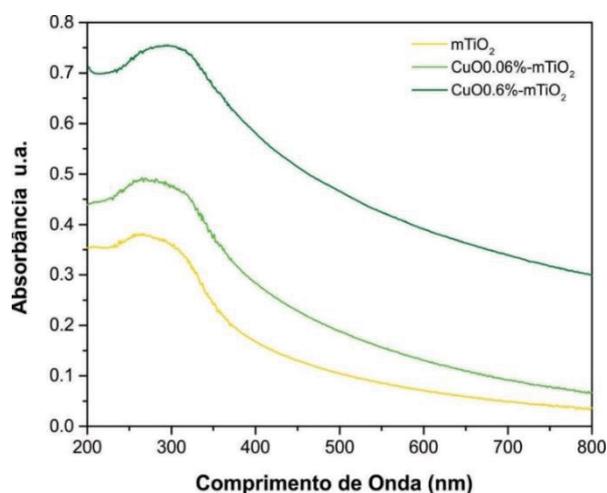
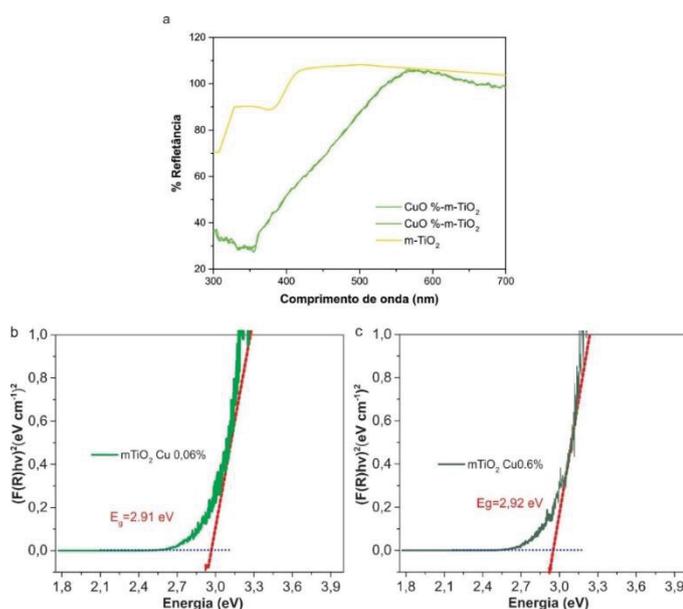


FIGURA 79 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DO m-TiO<sub>2</sub>, CuO 0,06% m-TiO<sub>2</sub> E CuO 0,6% m-TiO<sub>2</sub>

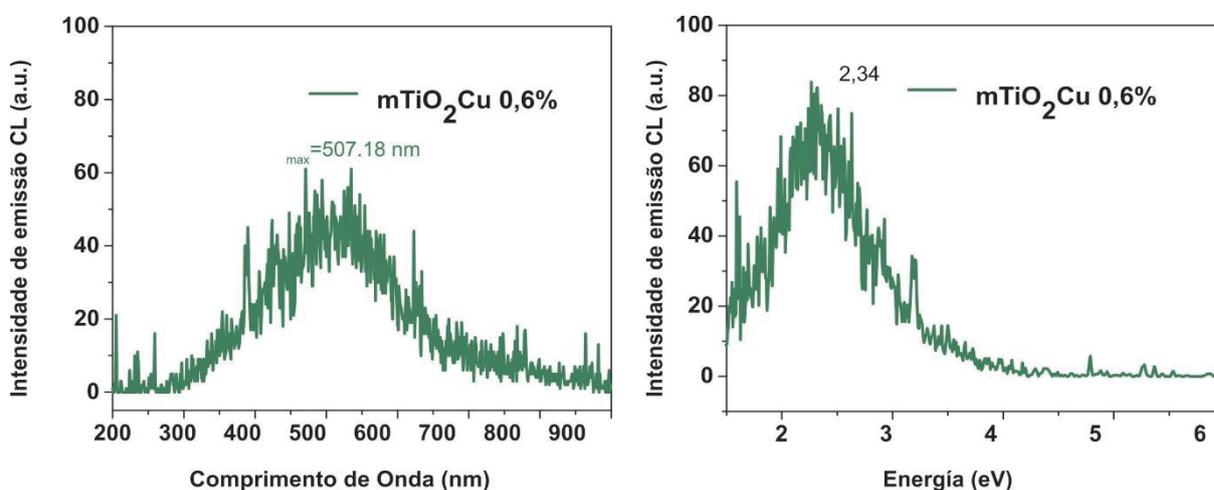


O *band gap* dos materiais CuO0,06%-m-TiO<sub>2</sub> SG (2,91 eV) e CuO0,6%-m-TiO<sub>2</sub> (2,92 eV) foi significativamente menor do que o de fotocatalisadores de referência, 3,17 eV, o que sugere maior atividade sob radiação solar (YANG *et al.*, 2015).

Caracterizações realizadas por Catodoluminescência (FIGURA 80) mostram diferenças nos sinais registrados em comprimento de onda e energia, o que sugere, ao contrário dos materiais descritos anteriormente, heterogeneidade na superfície dos materiais. Adicionalmente, as amostras também apresentaram emissão de luminescência apenas na região visível, com uma banda ampla entre 380 e 700 nm; porém com menor intensidade que a apresentada por outros materiais.

Estudos reportados por SADOVNIKOV *et al.*, (2020) relatam que espectros menos intensos se relacionam com menor tamanho de partícula, o que confirma os resultados prévios obtidos por MET, DRX e Raman observar ANEXO 1 tamanho de cristalitos calculados. Adicionalmente, MONIZ e TANG, (2015) relatam diminuição de intensidade em materiais de TiO<sub>2</sub> dopados com CuO, o que pode ser atribuído a uma eficiente transferência de carga retificadora entre os dois materiais.

FIGURA 80 – ESPECTRO DE CATODOLUMINISCÊNCIA DO MATERIAL CuO0,6%-m-TiO<sub>2</sub> SG



#### 5.3.1.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais CuO- m-TiO<sub>2</sub> SG

##### 5.3.1.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis

Os resultados da avaliação da atividade fotocatalítica sob radiação UV-Vis dos materiais (FIGURA 81A e TABELA 8) mostram uma baixa eficiência de degradação do m-TiO<sub>2</sub>, provavelmente em função de uma proporção anatase/rutilo de menor efeito sinérgico do que o observado no AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25. De acordo com os estudos

de DRX aqui reportados, foi possível observar que existem picos relacionados com a fase rutilo de maior intensidade do que a fase anatase.

Sendo, que a fase rutilo, é a fase mais relevante para a fotocatálise, em função da sua elevada capacidade de adsorção, elevada estabilidade, inércia química, resistência à corrosão, baixa toxicidade e da sua ampla faixa operacional de pH (VÁSQUEZ et al., 2013; JANCZAREK e KOWALSKA, 2017; SARAVANAN et al., 2017).

Os materiais contendo cobre em menor proporção propiciam uma degradação similar de fenol, enquanto a presença de maiores concentrações de cobre diminui a eficiência do processo.

FIGURA 81 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTOLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $m\text{-TiO}_2$ ,  $\text{CuO}0,06\%-m\text{-TiO}_2$ ,  $\text{CuO}0,6\%-m\text{-TiO}_2$  MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSUEDO PRIMEIRA ORDEM (B)

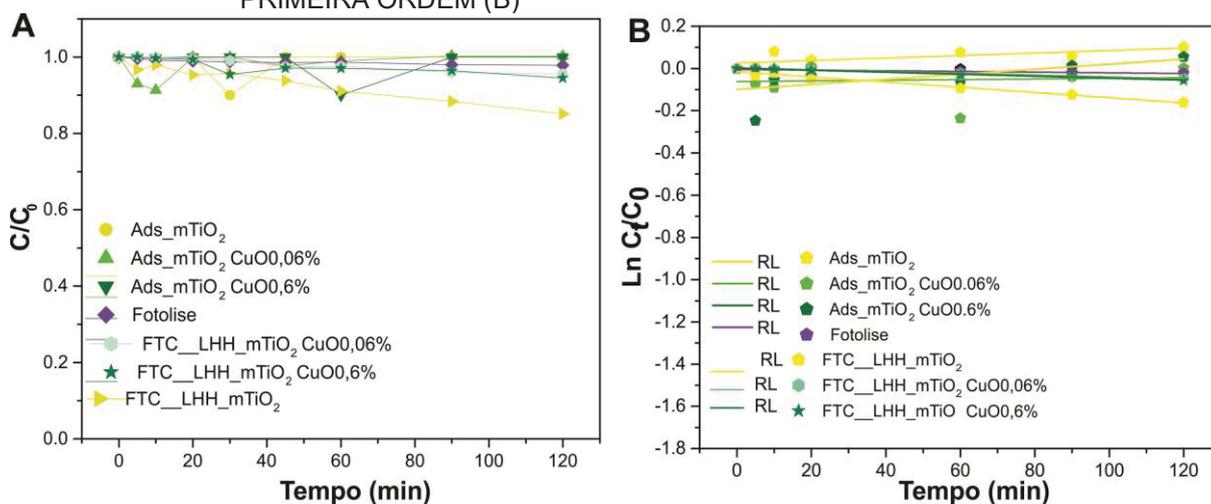


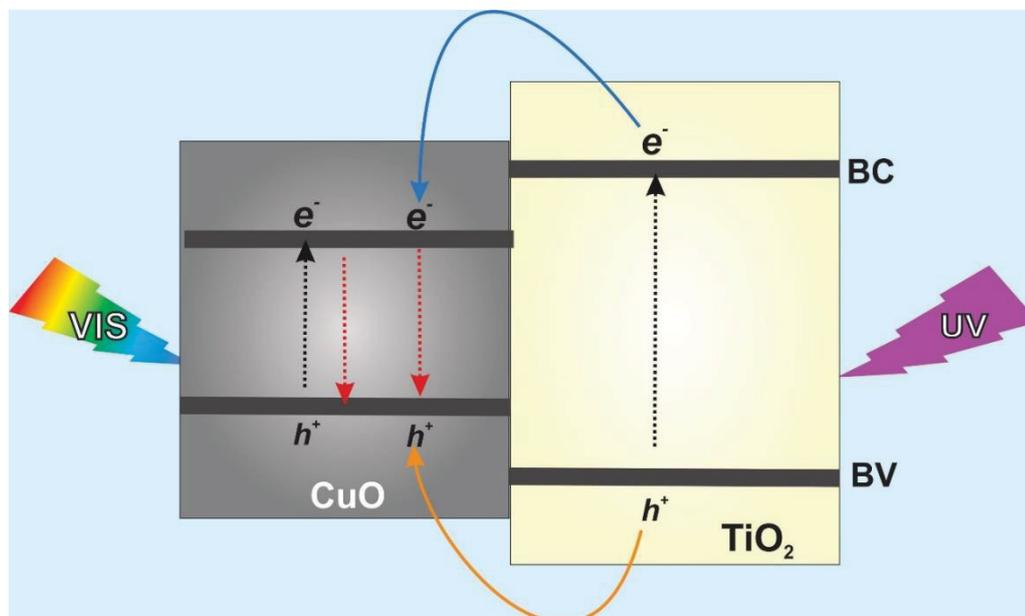
TABELA 8 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $m\text{-TiO}_2$ ,  $m\text{-TiO}_2$  CuO 0,06% E  $m\text{-TiO}_2$  CuO 0,6%

Nome do Material e codificação	Constante cinética ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
FOT_ Lâmpada Halógena Horizontal	$1,60 \times 10^{-4}$	0,882
FTC_LHH_ $m\text{-TiO}_2$	$1,23 \times 10^{-3}$	0,975
LHH_ LHH_ $m\text{-TiO}_2$ CuO 0,06%	$4,24 \times 10^{-4}$	0,980
LHH_ LHH_ $m\text{-TiO}_2$ CuO 0,6%	$4,701 \times 10^{-4}$	0,987

A baixa eficiência de degradação observada pode ser explicada pelo mecanismo apresentado na FIGURA 82, que provavelmente corresponde a uma

heterojunção convencional do tipo I. Neste caso, os portadores de carga não participam na degradação do fenol, em razão da sua instantânea recombinação.

FIGURA 82 – PROPOSTA DE MECANISMO DA INATIVAÇÃO DO MATERIAL MISTO CuO-m-TiO<sub>2</sub> SG NA DEGRADAÇÃO DO FENOL



Fonte: O Autor (2022)

Estudos reportados por CHIANG; AMAL; TRAN, (2002) demonstraram que o óxido cúprico CuO fotodepositado na superfície do dióxido de titânio reduziu consideravelmente a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, basicamente em razão do recobrimento diminuir drasticamente a absorção de fótons. Por outro lado, estima-se que elevadas concentrações de CuO podem promover a recombinação de elétrons e lacunas foto geradas, resultando em uma diminuição na disponibilidade de lacunas para reações redox.

Resultados similares foram reportados por ARFANIS et al., (2019), que relataram baixa capacidade de degradação de cafeína e ácido salicílico com o uso de materiais contendo elevadas concentrações de óxido de cobre.

#### 5.3.1.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível

Os experimentos conduzidos na presença de radiação visível não mostraram melhora no processo de degradação de fenol (FIGURA 83 e TABELA 9), provavelmente por conta da formação de uma heterojunção desfavorável. O CuO

apresenta um valor de *bandgap* menor do que o dióxido de titânio, o que permitiria a sua ativação na presença de luz visível. Entretanto, a banda de condução apresenta menor energia do que a banda do TiO<sub>2</sub>, o que impede uma transferência efetiva dos elétrons, promove a recombinação de cargas e desativa o fotocatalisador (FIGURA 84).

FIGURA 83 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, CuO0,06%-m-TiO<sub>2</sub>, CuO0,6%-m-TiO<sub>2</sub> FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

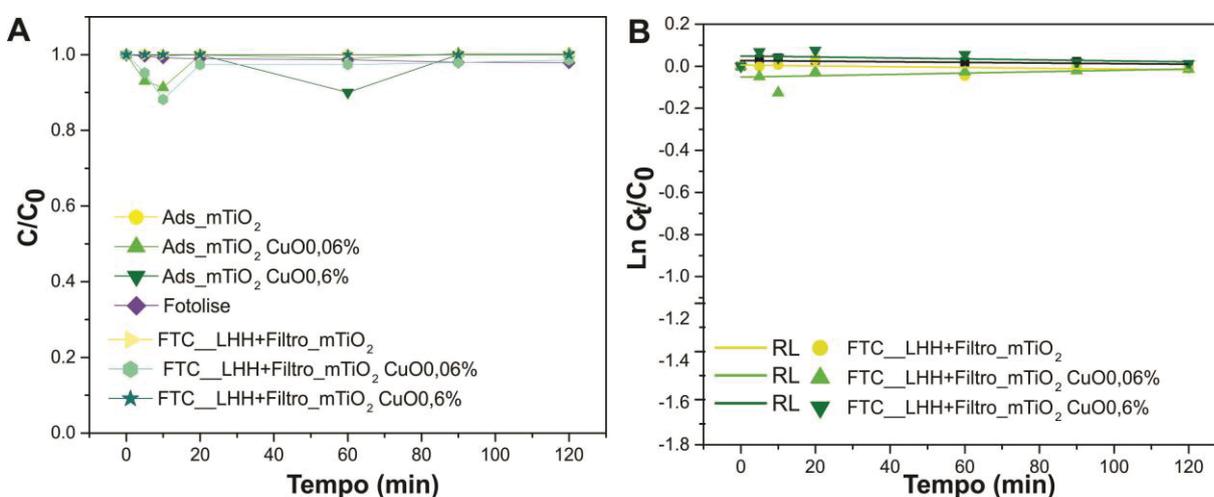
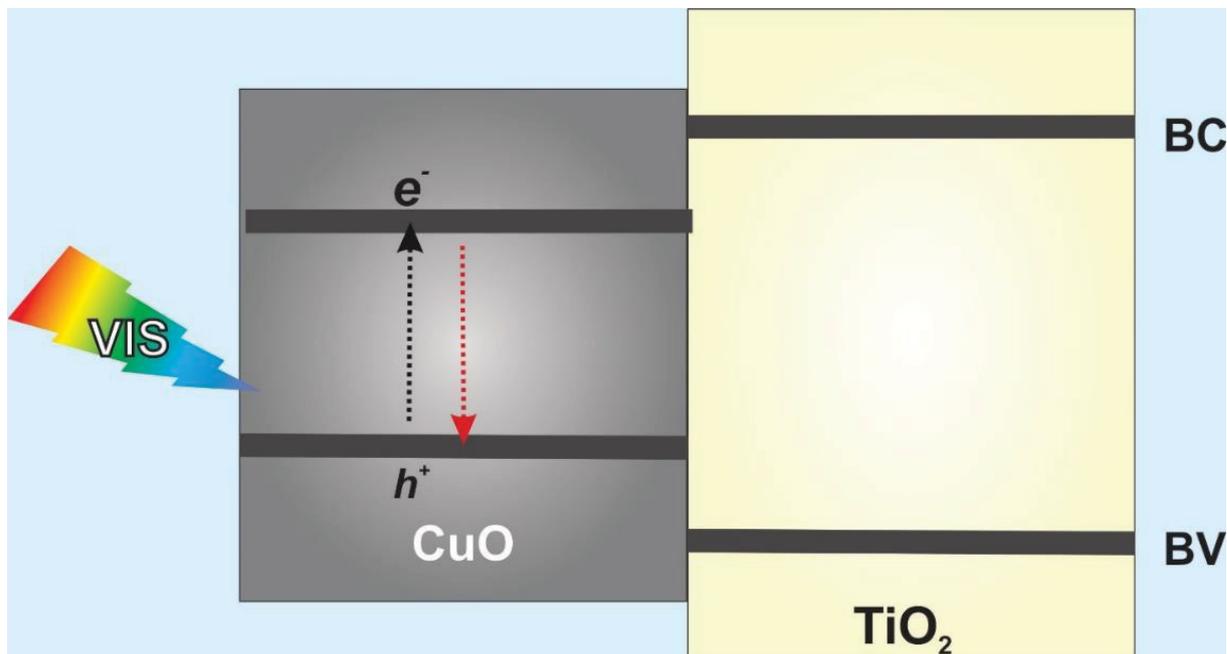


TABELA 9 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,06%, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,6%

Nome do Material e codificação	Constante cinética (mo.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FTC_LHH + Filtro_m-TiO <sub>2</sub>	1,85 x10 <sup>-4</sup>	0,144
LHH_LHH + Filtro_m-TiO <sub>2</sub> CuO 0,06%	3,20 x10 <sup>-4</sup>	0,131
LHH_LHH +Filtro_m-TiO <sub>2</sub> CuO 0,6%	2,31 x10 <sup>-4</sup>	0,140

Segundo JANCZAREK; KOWALSKA (2017), a diminuição na atividade fotocatalítica da heterojunção CuO/TiO<sub>2</sub> pode ser devida a um aumento no teor de CuO que causaria a redução da absorção de fótons, uma vez que as partículas CuO nanométricas bem dispersas cobrem a superfície do TiO<sub>2</sub> causando um efeito de proteção. Foi sugerido, igualmente, que uma maior concentração de CuO poderia promover a recombinação de lacunas foto gerados com os elétrons aprisionados, resultando em uma diminuição das lacunas disponíveis para reações redox.

FIGURA 84– PROPOSTA DE MECANISMO DA INATIVAÇÃO DO MATERIAL MISTO CuO-m-TiO<sub>2</sub> SG NA DEGRADAÇÃO DO FENOL



Fonte: O Autor (2022)

Na presença de radiação proporcionada por uma lâmpada LED (FIGURA 85A e TABELA 10) o material m-TiO<sub>2</sub>/CuO 0.06% permite uma degradação mais eficiente de fenol, o que corrobora a relevância da fonte de radiação.

FIGURA 85 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, CuO0,06%-m-TiO<sub>2</sub>, CuO0,6%-m-TiO<sub>2</sub> FRENTE A RADIAÇÃO VISIVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

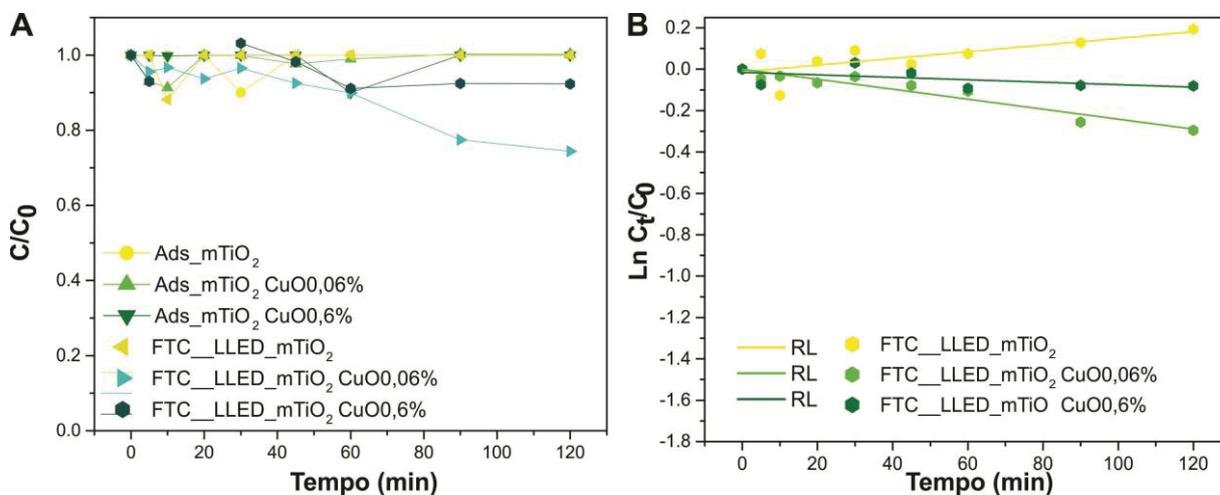


TABELA 10 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS m-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,06%, m-TiO<sub>2</sub> CuO 0,6%

Nome do Material e codificação	Constante cinética (mo.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FTC_LLED_m-TiO <sub>2</sub>	1,62 x10 <sup>-3</sup>	0,557
LHH_LLED + Filtro_m-TiO <sub>2</sub> CuO 0,06%	2,42 x10 <sup>-3</sup>	0,921
LHH_LLED + Filtro_m-TiO <sub>2</sub> CuO 0,6%	5,94 x10 <sup>-4</sup>	0,289

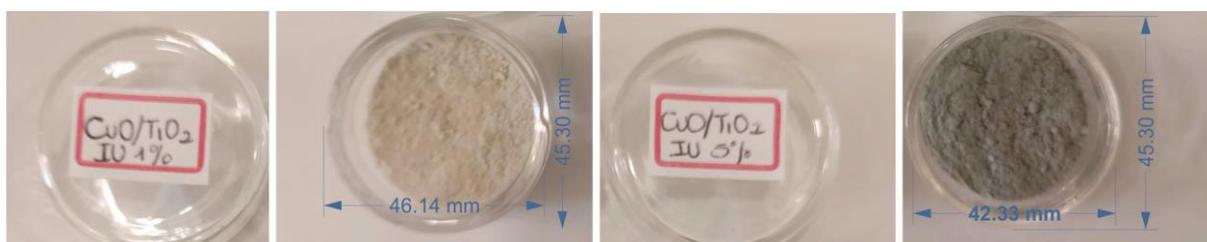
Conforme apontado na literatura, a associação de materiais pode levar a significativos aumentos da atividade fotocatalítica, desde que adequadas junções sejam elaboradas. De acordo com MONIZ e TANG, (2015), as junções CuO/TiO<sub>2</sub> podem ser melhoradas, o que pode permitir o preparo de materiais com potencial para aplicações assistidas por radiação solar.

### 5.3.2. Síntese de CuO-TiO<sub>2</sub> pelo método Impregnação úmida

Os materiais obtidos mediante esta metodologia de impregnação úmida estão apresentados na FIGURA 86, na qual é possível observar mudanças de coloração em função da concentração relativa do CuO.

O método de impregnação úmida tem sido bastante documentado como uma alternativa na produção de nanomateriais a base de TiO<sub>2</sub> e Cu (XU et al., 2010), assim como para a produção de materiais com aplicação em fotocatalise heterogênea (JIANG, 2006).

FIGURA 86 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAS SINTETIZADOS CuO-TiO<sub>2</sub> IU



#### 5.3.2.1. Caracterização morfológica dos materiais CuO-TiO<sub>2</sub> IU

Os fotocatalisadores CuO-TiO<sub>2</sub> IU também foram caracterizados pelas técnicas de SEM e EDS (FIGURA 87A-D). Conforme mostrado nas micrografias eletrônicas de varredura, os materiais apresentam uma morfologia esférica e aglomerada. As estruturas observadas neste estudo foram semelhantes às reportadas previamente

por LUNA et al., (2016), que relataram a mesma morfologia e diâmetros médios entre 30 e 70 nm.

A composição média das amostras foi confirmada por EDS, análise que mostrou a presença de Cu, Ti e O. Assim, os espectros EDS (FIGURA 87 C-D) confirmam uma síntese satisfatória em relação aos elementos que se esperava na sua composição. O mapeamento químico confirma a distribuição homogênea de cobre nos dois materiais na região selecionada da análise (FIGURA 88 A-B).

FIGURA 87 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS PARA O MATERIAL CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% (A-C) E CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5% (B-D)

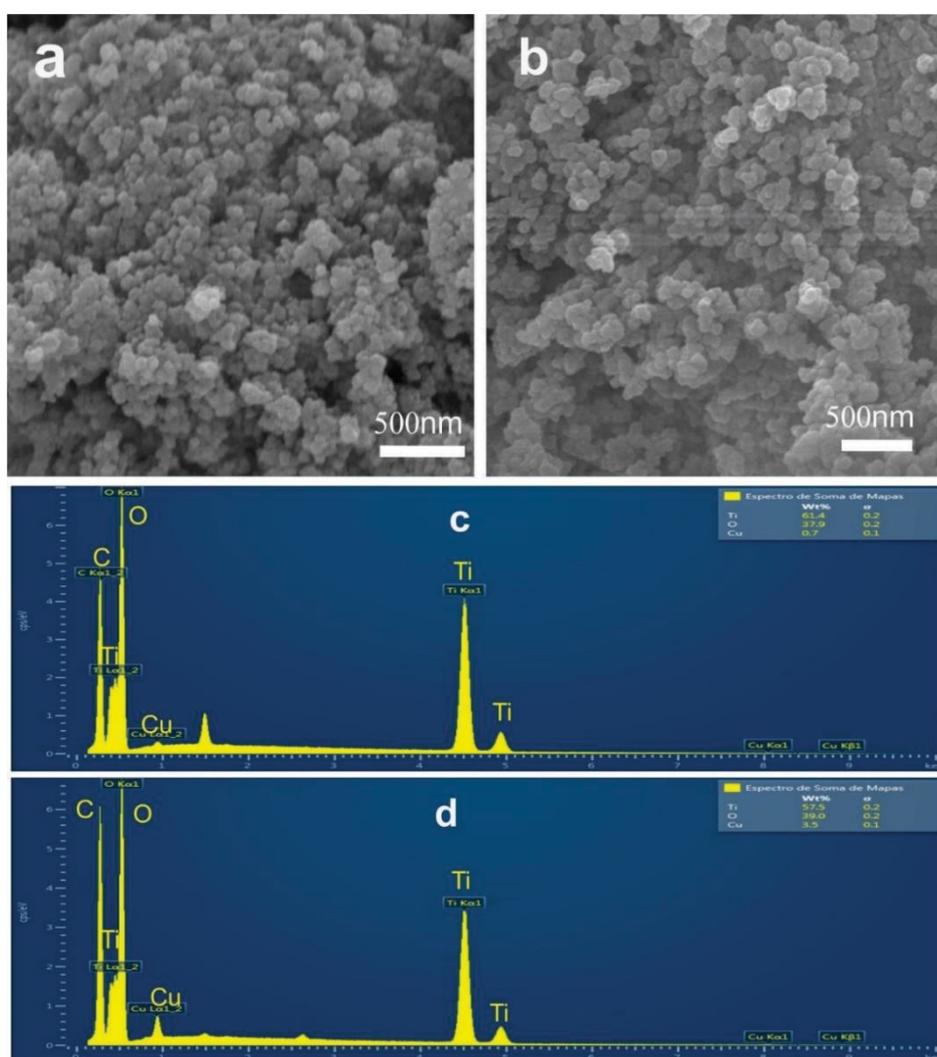
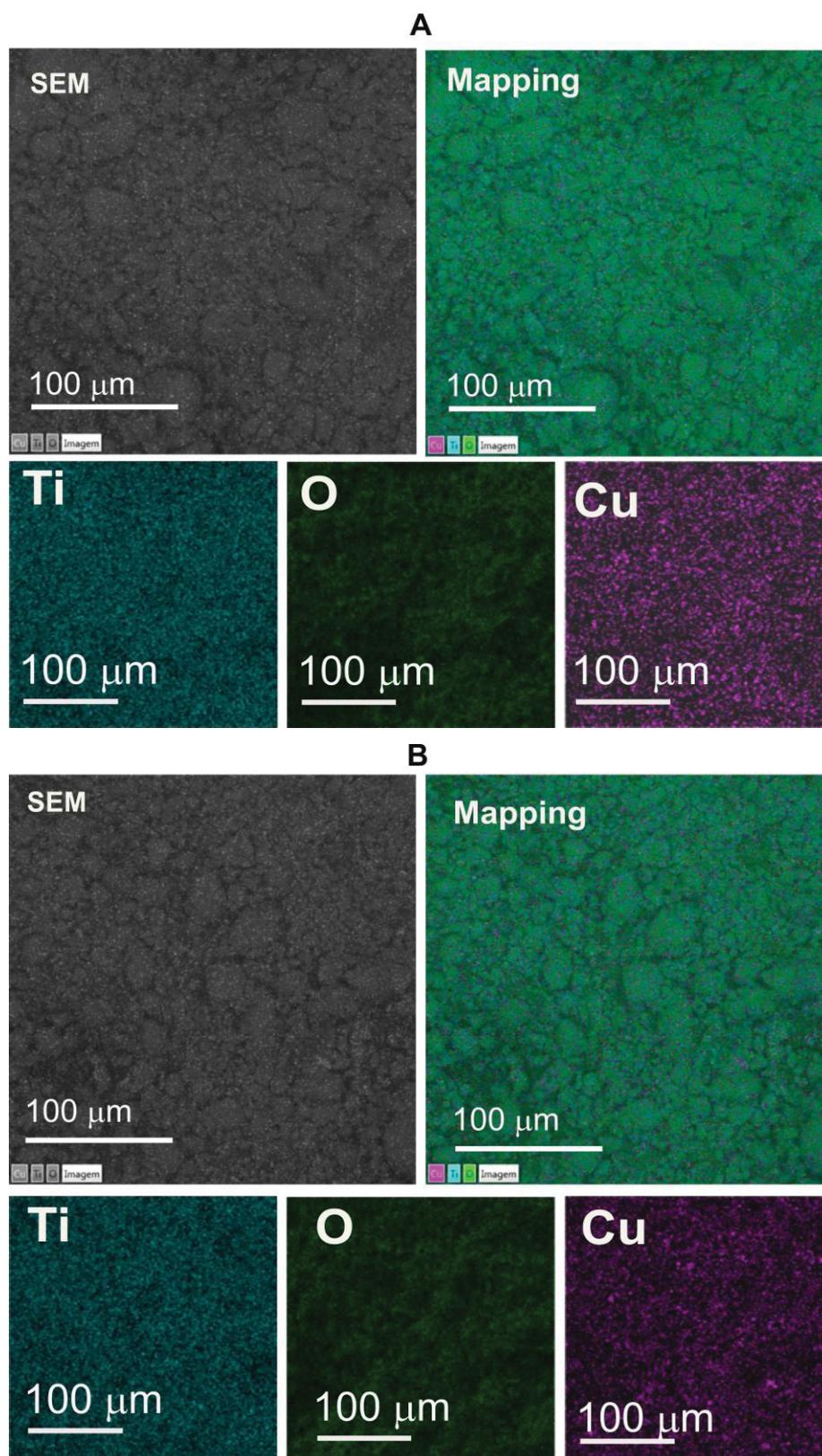
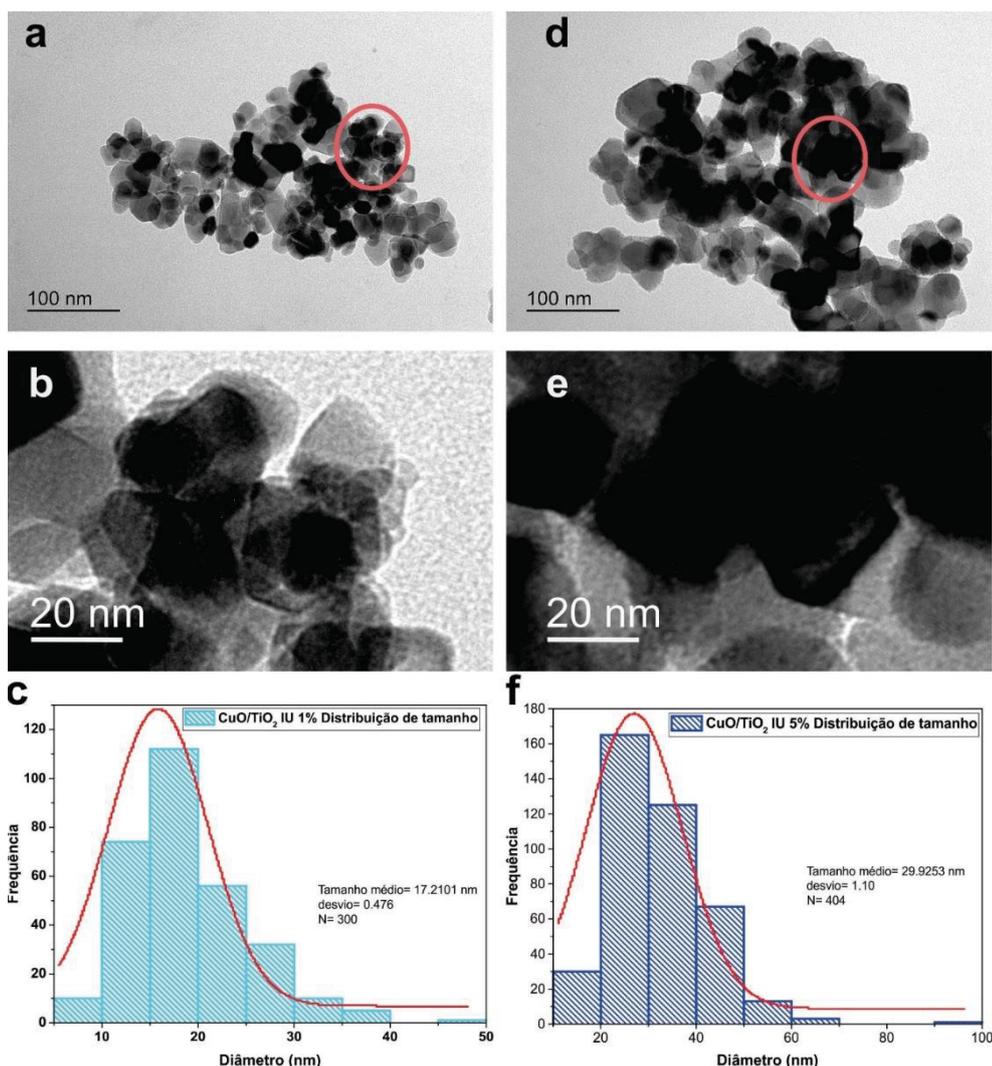


FIGURA 88 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% (A) CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5% (B)

As micrografias eletrônicas de transmissão (FIGURA 89A-B), junto com o histograma de distribuição das nanopartículas (FIGURA 89C), para o material CuO-TiO<sub>2</sub> IU 1% revela morfologias variadas, algumas de formato esférico aglomeradas e outras poligonais, com tamanho médio da ordem de 17 nm. O material CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5% (FIGURA 89D-E) mostra mais partículas escuras, com formatos esféricos e tamanho médio de 29 nm. Por tanto, o tamanho de partícula nestas condições de síntese aumenta com o aumento da concentração de óxido de cobre.

De acordo com WANG et al., (2016) o TiO<sub>2</sub> P 25 está composto por pequenos cristalitos esféricos que correspondem à anatase e cristalitos angulares maiores do rutilo. Assim como reportado em trabalhos de SIDDIQUI et al., (2018), em que a incorporação de dopantes acelera a aglomeração das nanopartículas de CuO.

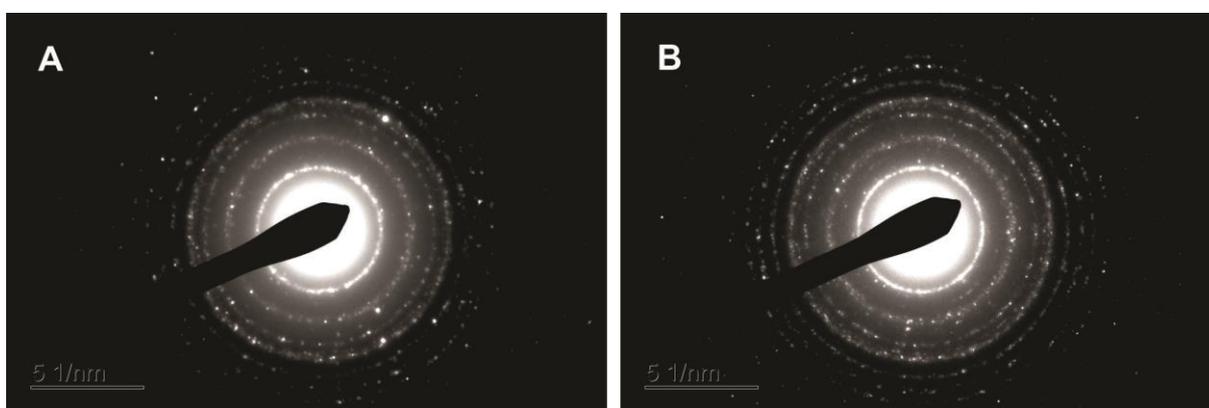
FIGURA 89 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DO CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% (A-C) CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5% (D-F)



Como pode ser visto, os anéis no padrão SAED demonstram a estrutura policristalina das amostras CuO-TiO<sub>2</sub> IU 1% e CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5% (FIGURA 90A e B), respectivamente. É importante ressaltar que esses resultados sugerem os valores dhkl na amostra a partir das distancias interplanares.

Resultados semelhantes foram reportados por DONG et al., (2022), onde círculos concêntricos comprovaram a morfologia polimórfica dos nanocompósitos preparados de TiO<sub>2</sub>/CuO.

FIGURA 90 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM AREA SELECIONADA SAED DOS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% (A) CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5% (B)



#### 5.3.2.2. Caracterização estrutural dos materiais CuO-TiO<sub>2</sub> IU

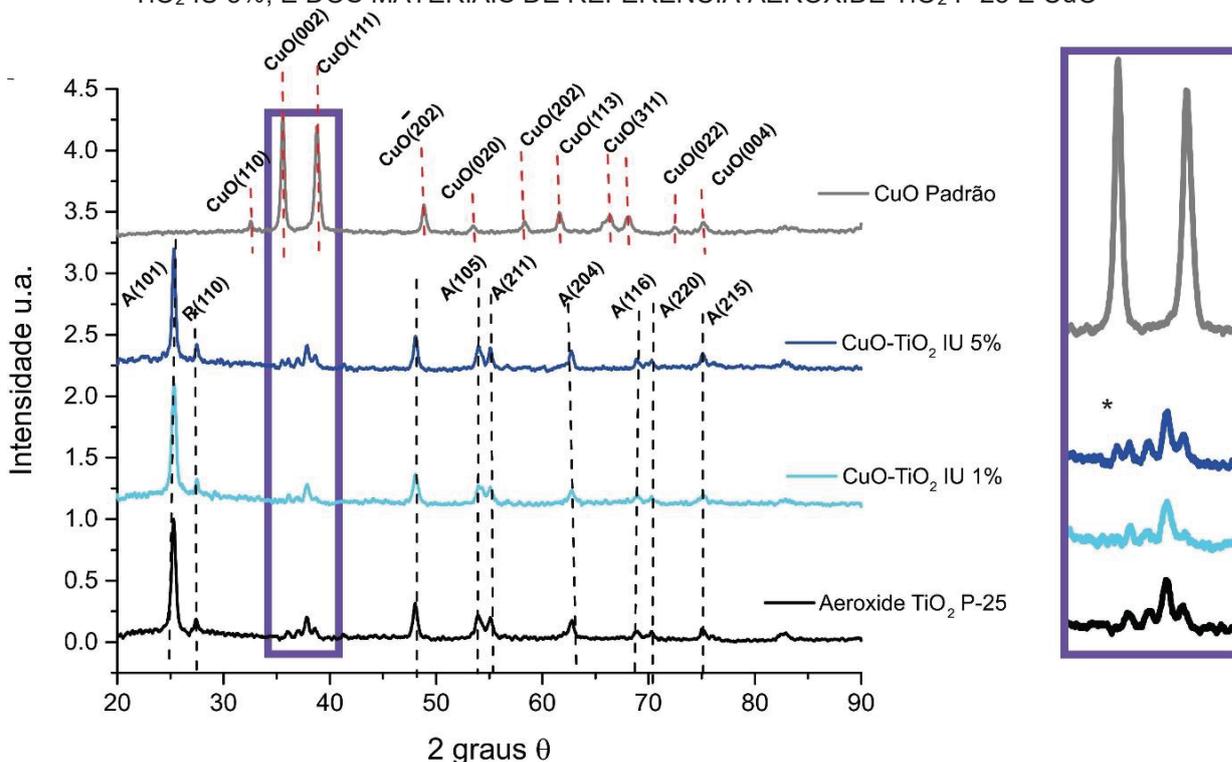
A FIGURA 91 apresenta o difratograma para os materiais mistos CuO-TiO<sub>2</sub> IU 1% e CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5%, para o AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 e o CuO. O perfil dos sinais indica alta cristalinidade dos materiais sintetizados, com preponderância dos picos característicos das fases anatase e rutilo do TiO<sub>2</sub>.

Os picos correspondentes ao CuO obedecem aos planos cristalinos (110), (-111), (111), (112), (202), (020), (022), (113), (-202), (311) e (004), como pode ser observado no difratograma padrão (FIGURA 92). Neste caso, os picos mais representativos do difratograma são em  $2\theta = 35,5^\circ$  e  $38,7^\circ$ , apropriadas aos planos cristalinos (002) e (111), respectivamente.

Resultados similares foram obtidos por WANG et al., (2016), que utilizaram o P 25 para suporte de espécies de cobre, observando fracas linhas de difração do CuO para menores porcentagens de cobre, ao mesmo tempo em que foram observados sinais intensos para materiais contendo cobre em concentração da ordem de 30%.

AHAMED et al., (2020) fabricaram filmes com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  e reportaram picos de difração para dez fases cristalinas: (110), (111), (002), (020), (202), (113), (310), (221), (222) e (023).

FIGURA 91 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS MISTOS  $\text{CuO-TiO}_2$  IU 1%  $\text{CuO-TiO}_2$  IU 5%, E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 E  $\text{CuO}$



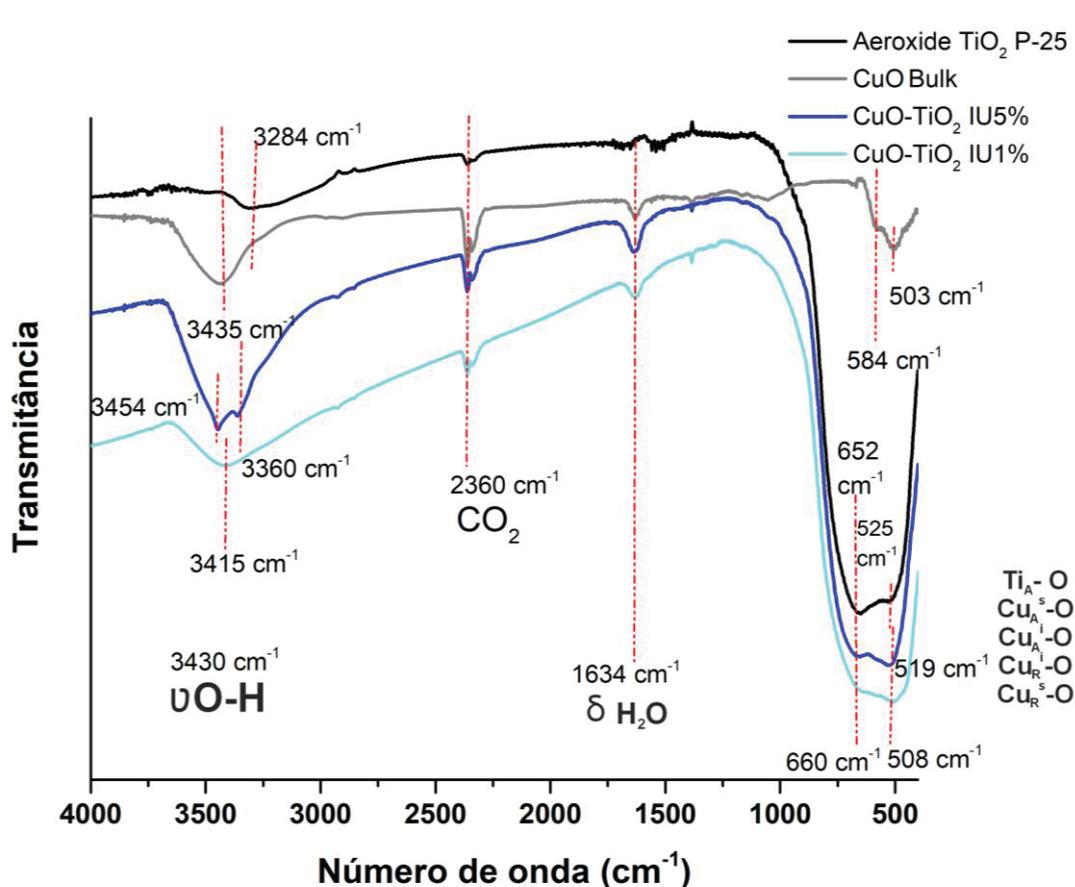
JIANG et al., (2014) confirmaram a presença dos picos mais intensos em  $2\theta = 35,5^\circ$  e  $38,7^\circ$ , adicionalmente observaram picos alargados que sugerem a presença de nanocristalitos. Outros estudos reportados de nanoestruturas contendo  $\text{CuO/Na}$  informam a existência de 11 picos correspondentes a fase monoclinica do  $\text{CuO}$ .

Os espectros de FTIR das amostras  $\text{CuO-TiO}_2$  IU, AEROXIDE e de um padrão de  $\text{CuO}$  bulk, são apresentados na FIGURA 92. Pode se observar que os espectros dos materiais sintetizados  $\text{CuO-TiO}_2$  IU tem semelhança, o que quer dizer que existe uma afinidade estrutural dos compostos e por tanto as mesmas vibrações que podem ser detectadas nesta técnica.

Assim houve o aparecimento das bandas características de grupos hidroxila em  $3454\text{ cm}^{-1}$  e  $3415\text{ cm}^{-1}$  para os materiais mistos que correspondem ao estiramento das ligações O-H de moléculas de água adsorvida, como também uma banda em aproximadamente  $1634\text{ cm}^{-1}$  que corrobora a deformação angular das moléculas de

água, além disso foram detectados sinais de CO<sub>2</sub> adsorvido em 2360 cm<sup>-1</sup> como os sinais característicos do estiramento da ligação Ti-O entre 652 e 525 cm<sup>-1</sup> para o TiO<sub>2</sub> também foi possível observar as bandas características do padrão de CuO em 584 e 503 cm<sup>-1</sup> que confirmam a formação da ligação Cu-O. Já Para os materiais mistos esses sinais de ligação M-O foram de 660 cm<sup>-1</sup> e 519 e 508 cm<sup>-1</sup>.

FIGURA 92 – ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS CONTENDO CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5% E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 E CuO



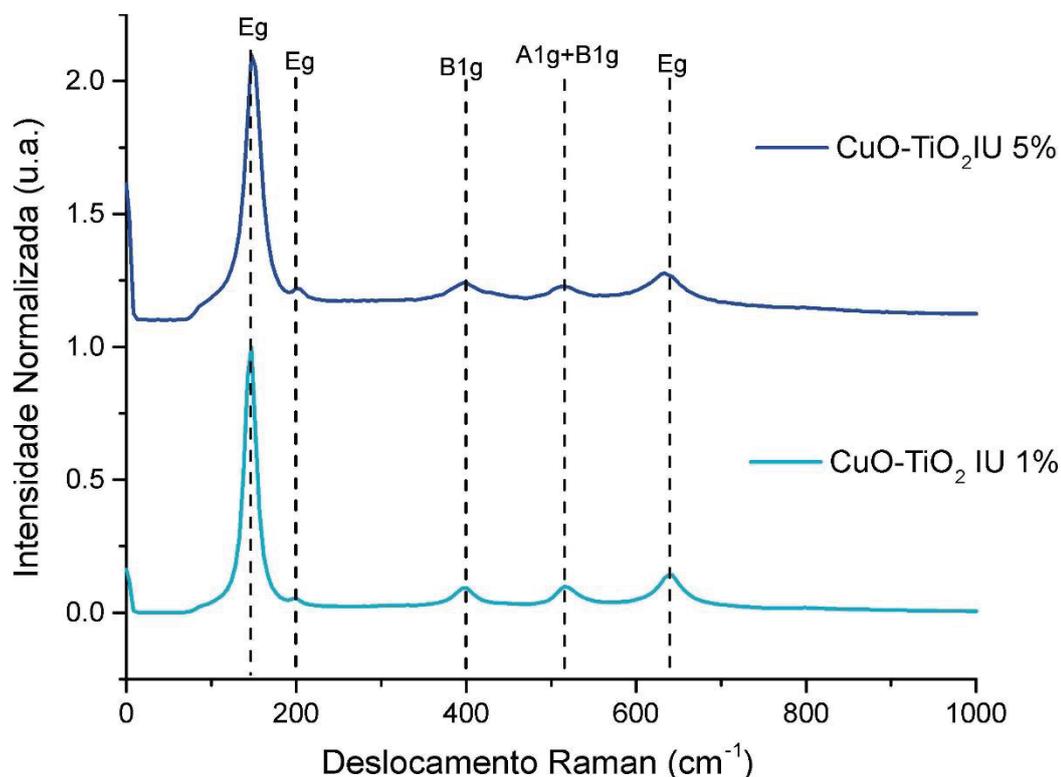
As técnicas espectroscópicas vibracionais de Infravermelho e Raman são bastante comuns nos estudos de caracterização, uma vez que interações de íons e moléculas com a superfície das nanoestruturas pode alterar as frequências vibracionais, trazendo informações sobre as interações que ocorrem na superfície das nanoestruturas (SAHAI *et al.*, 2016).

A FIGURA 93 apresenta os espectros Raman para os materiais CuO-TiO<sub>2</sub> IU 1% e CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5%, nos quais é possível observar as bandas relacionadas aos 6 modos ativos no Raman da fase anatase do TiO<sub>2</sub>. Estas bandas se apresentam com

bastante similaridade ( $147\text{ cm}^{-1}$ ,  $199\text{ cm}^{-1}$ ,  $398\text{ cm}^{-1}$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$ ,  $641\text{ cm}^{-1}$ ), com a única diferença na última banda para o material CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5% que tem um deslocamento para  $632\text{ cm}^{-1}$ , ao mesmo tempo não se observam bandas aparentes para CuO.

O Deslocamento vermelho da banda Eg e A1g, corresponde a vacância de oxigênio, de solução sólida, provavelmente isto é confirmado com o DRX Além do alargamento das bandas que estão relacionados com os defeitos.

FIGURA 93 – ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS CuO-TiO<sub>2</sub> IU 1% e CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5%



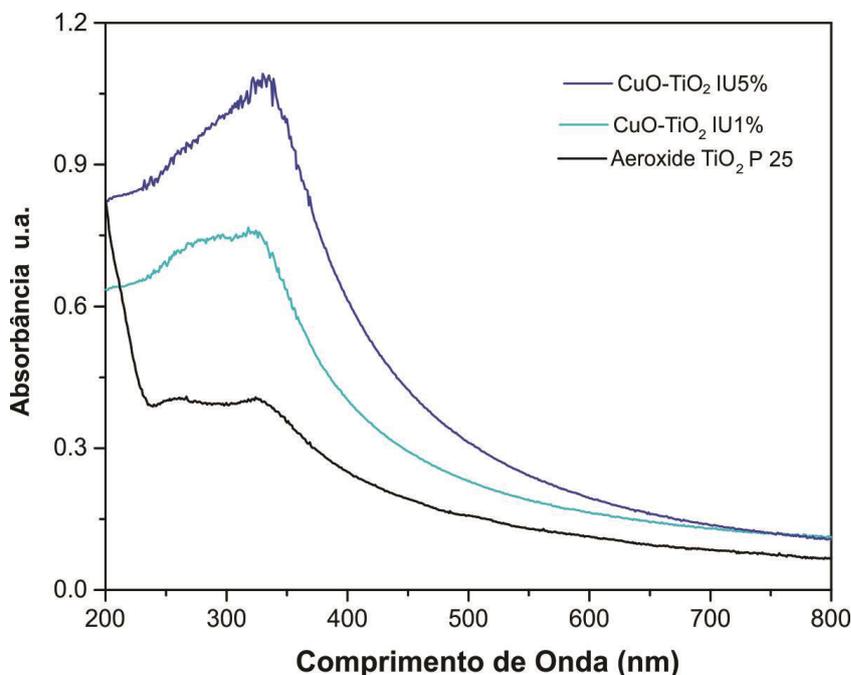
De acordo com KUBIAK et al., (2020) amostras de CuO apresentam bandas nos deslocamentos Raman em  $330\text{ cm}^{-1}$  (Bg) e  $616\text{ cm}^{-1}$  (Bg), bandas estas que não foram evidentes no nosso trabalho.

### 5.3.2.3. Propriedades ópticas e Determinação do band gap dos materiais CuO-TiO<sub>2</sub> IU

As propriedades ópticas dos materiais foram estudadas por espectroscopia UV-Vis com os materiais em suspensão. Os espectros de absorção (FIGURA 94) dos materiais CuO-TiO<sub>2</sub> IU 1% e CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5%, junto com o material de referência AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25, foram adquiridos entre 200 e 800 nm, observando-se

semelhança na região do ultravioleta e maior absorção dos materiais modificados na região do visível, particularmente o que contém uma maior concentração relativa de cobre (CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5%).

FIGURA 94 –ESPECTRO UV-Vis DOS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU

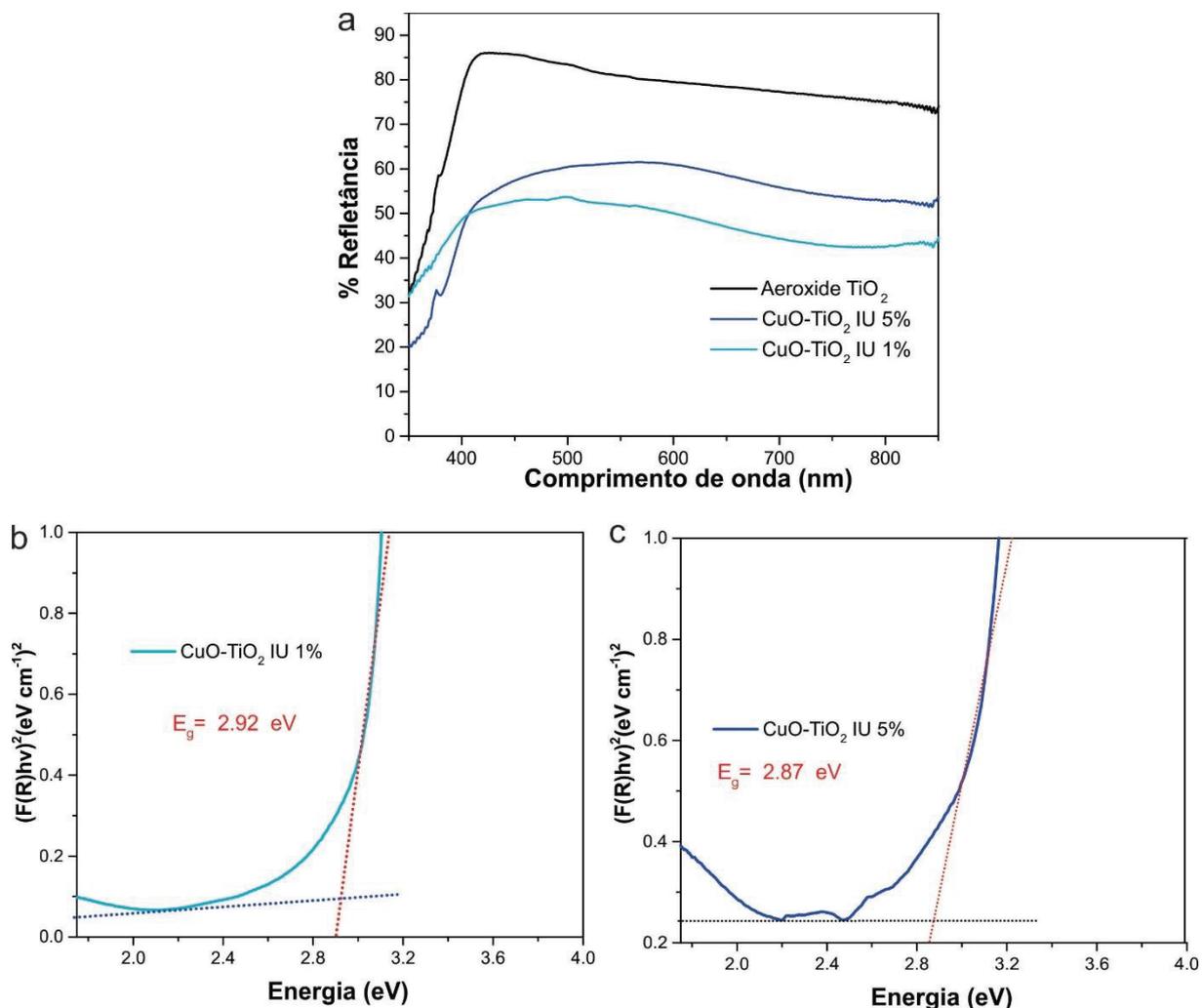


A FIGURA 95A apresenta os espectros de refletância difusa dos materiais, nos quais é possível observar que todas as amostras apresentaram bordas de absorção em torno de 400 nm, devido à absorção do *band gap* da fase anatase do TiO<sub>2</sub>. Esta semelhança sugere poucas diferenças nas propriedades de absorção pela incorporação de CuO.

O cálculo do *band gap* (FIGURA 95B-C) leva a valores próximos nos materiais contendo cobre, sendo um pouco menores do que o observado para o fotocatalisador puro. Estudos reportados por LUNA et al., (2016) relatam diminuição da energia do *band gap* com o aumento da concentração de CuO para TiO<sub>2</sub>, alcançando valores próximos a 2,6 eV em materiais contendo elevada concentração de óxido de cobre uma carga sistemática de 70-CuO-TiO<sub>2</sub>.

Estudos apresentados por CHIANG; AMAL; TRAN, (2002) mostram um aumento de absorção nos espectros DRS para a região do visível, o que provavelmente se deve a incremento na concentração do dopante.

FIGURA 95 – ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DOS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU



#### 5.3.2.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais CuO-TiO<sub>2</sub> IU

##### 5.3.2.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis

A degradação do fenol mediante radiação UV-Vis apresenta um perfil similar aos materiais anteriormente sintetizados, observando-se, novamente, uma maior degradação no sistema mediado por AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25 (FIGURA 96A). A modelagem cinética está apresentada na FIGURA 96B e as constantes de velocidade estão informadas na TABELA 11.

O provável mecanismo fotocatalítico está apresentado na FIGURA 97, no qual a menor porcentagem de degradação observada com o uso do material misto é representada pelo transporte das lacunas para a banda de valência do oxido cúprico.

FIGURA 96 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTÓLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  IU 1% E  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  IU 5% MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSUEDO PRIMEIRA ORDEM (B)

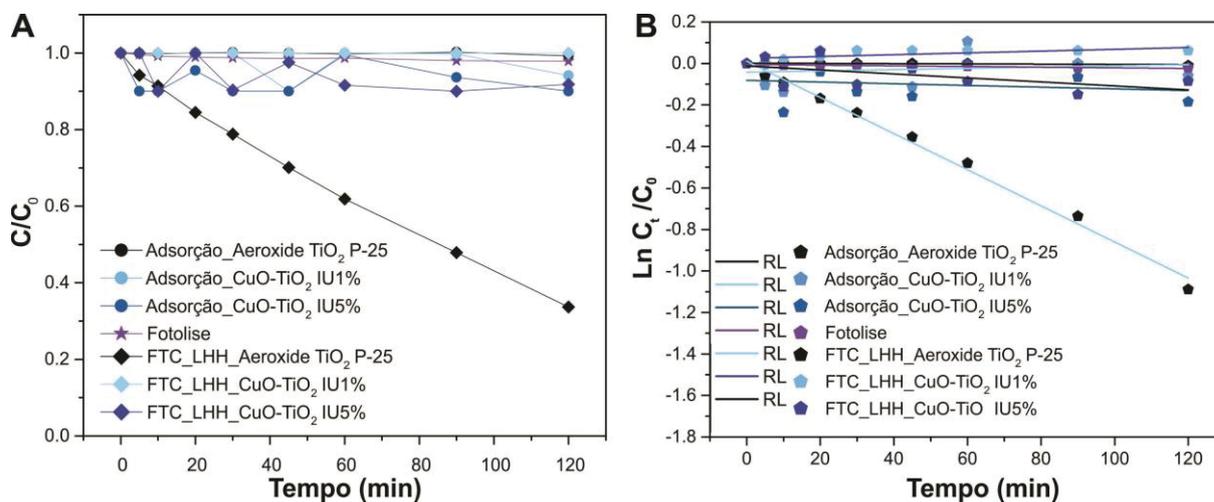
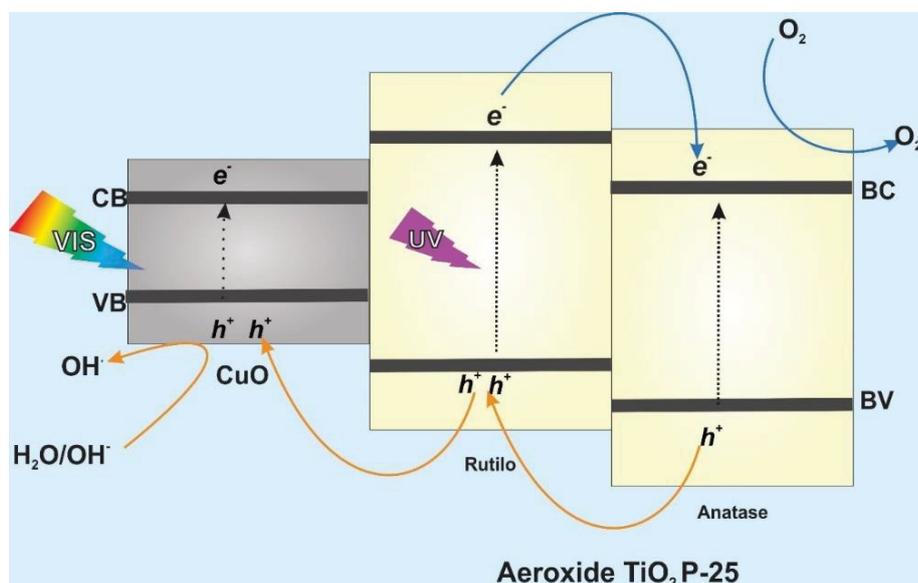


TABELA 11 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  IU 1% E  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  IU 5%

Nome do Material e codificação	Constante cinética ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
FOT_ Lâmpada Halógena Horizontal	$1,57 \times 10^{-4}$	0,841
FTC_LHH_AEROXIDE @ $\text{TiO}_2$ P 25	$8,71 \times 10^{-3}$	0,992
FTC_LHH_ $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ IU 1%	$4,34 \times 10^{-4}$	0,510
FTC_LHH_ $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ IU 5%	$9,63 \times 10^{-4}$	0,309

FIGURA 97– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO  $\text{CuO-TiO}_2$  IU NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-Vis



Fonte: O Autor (2022)

### 5.3.2.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível

Os experimentos conduzidos na presença de radiação visível evidenciaram degradações da ordem de 20% com o uso dos materiais contendo CuO, ao passo que a degradação observada em processos mediados por TiO<sub>2</sub> foi negligenciável (FIGURA 98 e TABELA 12).

FIGURA 98 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5% FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

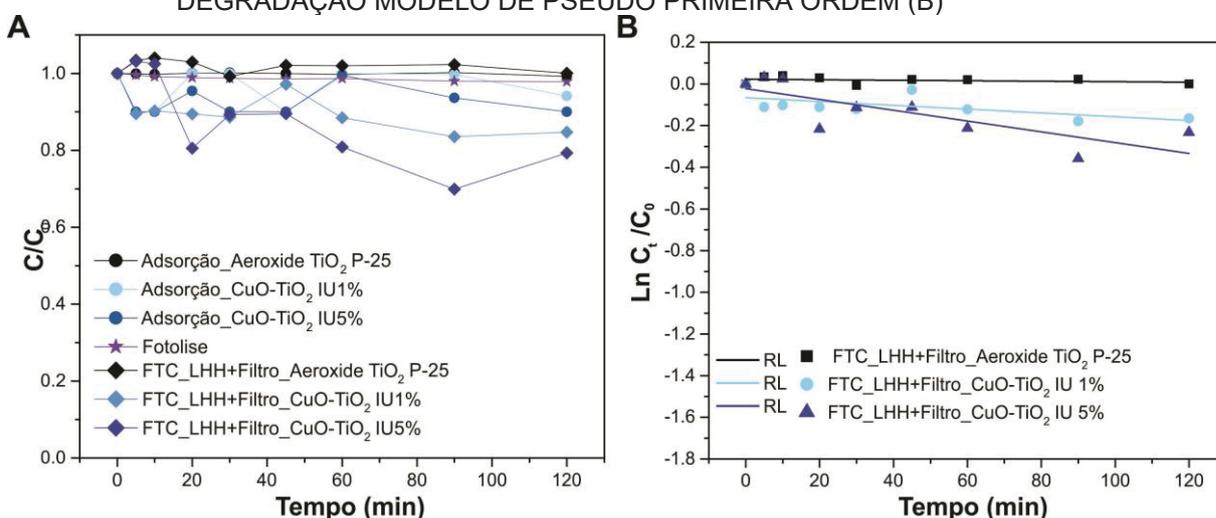


TABELA 12 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5%

Nome do Material e codificação	Constante cinética (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FTC_LHH+Filtro_AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25	1,16 x10 <sup>-4</sup>	0,085
FTC_LHH+Filtro_CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1%	9,15 x10 <sup>-4</sup>	0,423
FTC_LHH+Filtro_CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5%	2,59 x10 <sup>-3</sup>	0,629

Na presença de radiação proporcionada pela lâmpada LED (FIGURA 99 A, TABELA 13) novamente foram observadas maiores taxas de degradação com o uso dos materiais modificados, particularmente de CuO-TiO<sub>2</sub> IU 5%.

Neste caso, presume-se que o mecanismo de fotocatalise envolva apenas a ativação das nanopartículas de óxido de cobre, uma vez que na ausência de radiação UV o processo de ativação do TiO<sub>2</sub> é praticamente desprezível (FIGURA 100).

FIGURA 99 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5% FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

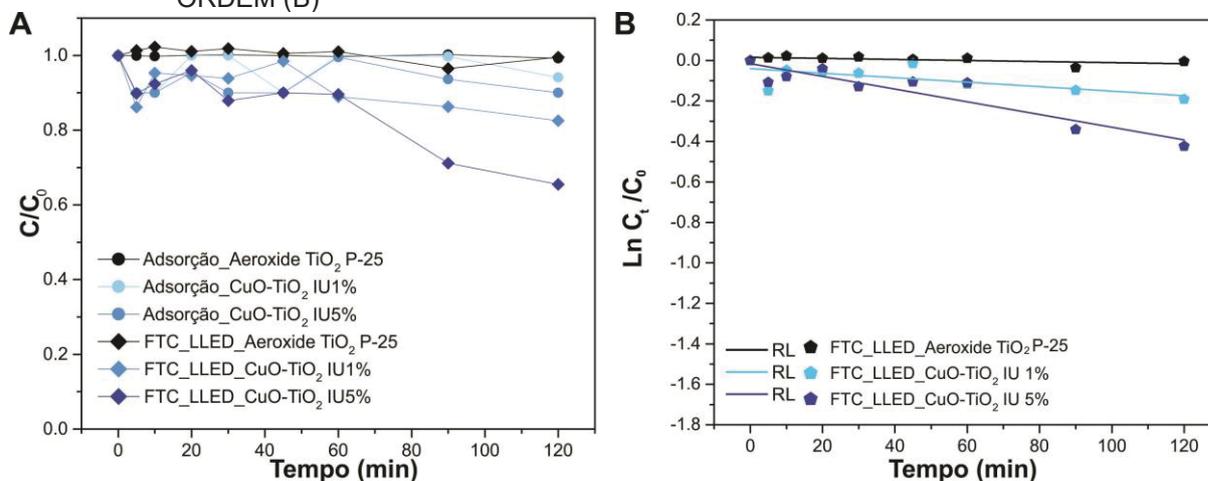
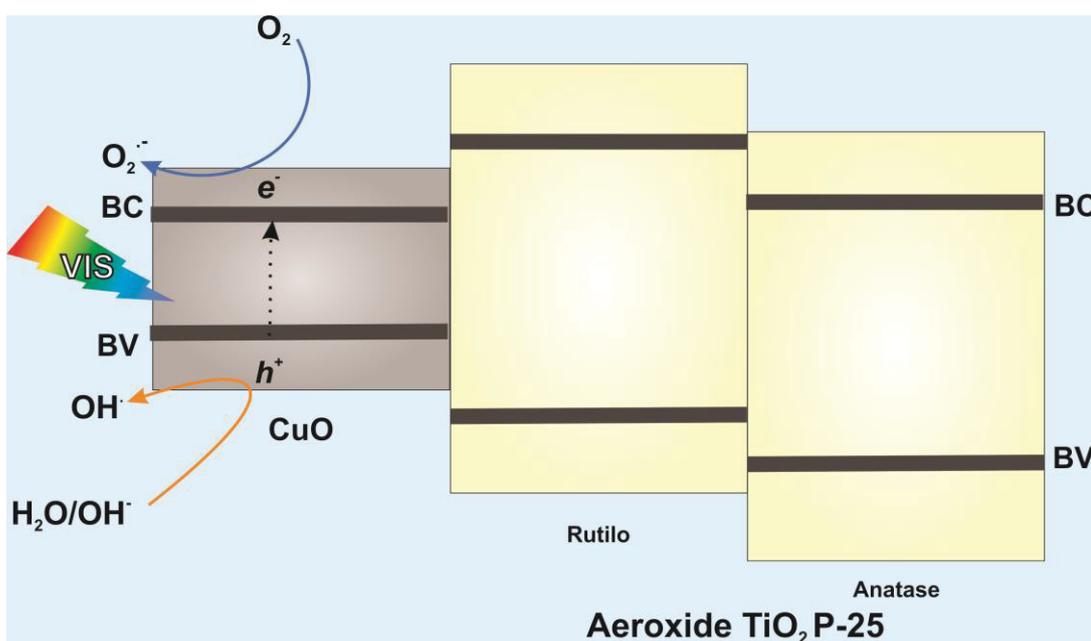


TABELA 13 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS CuO/TiO<sub>2</sub> IU 1% E CuO/TiO<sub>2</sub> IU 5%

Nome do Material e codificação	Constante cinética (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FTC_LLED_AEROXIDE @ TiO <sub>2</sub> P 25	2,63 x10 <sup>-4</sup>	0,391
FTC_LLED_CuO/TiO <sub>2</sub> IU 1%	1,11 x10 <sup>-3</sup>	0,473
FTC_LLED_CuO/TiO <sub>2</sub> IU 5%	3,14 x10 <sup>-3</sup>	0,852

FIGURA 100– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO CuO-TiO<sub>2</sub> IU NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISÍVEL

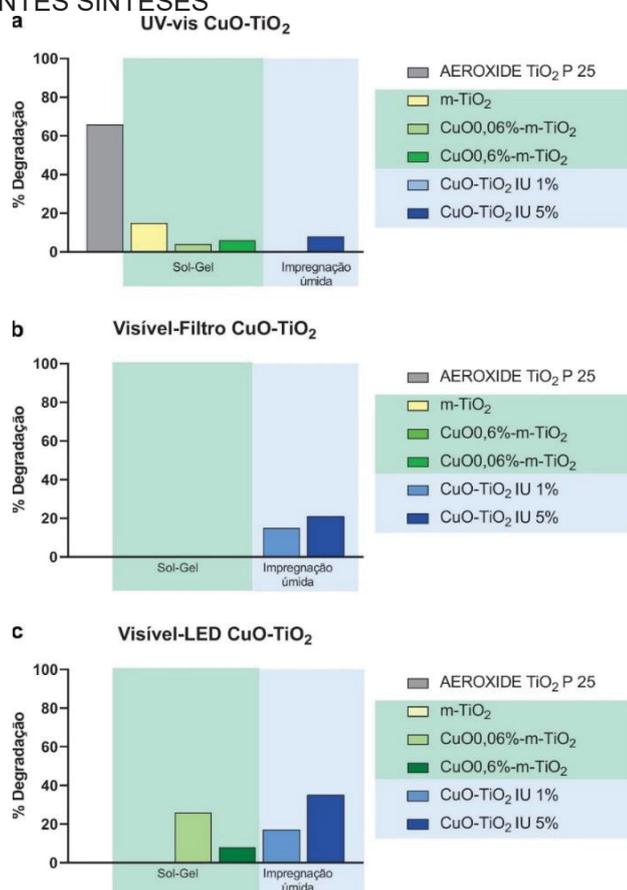


Fonte: O Autor 2022

### 5.3.3 Conclusão parcial PARTE II

Duas rotas de síntese foram utilizadas para o preparo de materiais contendo  $\text{TiO}_2$  e óxido de cobre II. Em geral, os métodos se mostraram satisfatórios, permitindo a obtenção de heteroestruturas. Todos os materiais foram utilizados em estudos de degradação fotocatalítica de um substrato modelo em solução aquosa (fenol), utilizando-se processos assistidos por radiação UV-Vis e visível (FIGURA 101). Em todos os processos assistidos por radiação UV-Vis, o fotocatalisador de referência (AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25) apresentou maior atividade fotocatalítica frente ao fenol. Entretanto, os resultados obtidos em processos assistidos por radiação visível sugerem uma melhor performance dos materiais obtidos a partir da síntese de impregnação úmida  $\text{CuO-TiO}_2$  IU. De maneira geral, observa-se que as junções formadas nos materiais mistos dependem largamente das condições de síntese, o que faz com que a obtenção de adequadas associações seja o resultado de um exercício prático, mais do que de um planejamento fundamentado em conceitos teóricos.

FIGURA 101– EFICIENCIA FOTOCATALITICA DA DEGRADAÇÃO DO FENOL NA PRESENÇA DOS FOTOCATALISADORES SISTEMA  $\text{CuO/TiO}_2$  TEMPO DE 120 MINUTOS DIFERENTES SINTESES

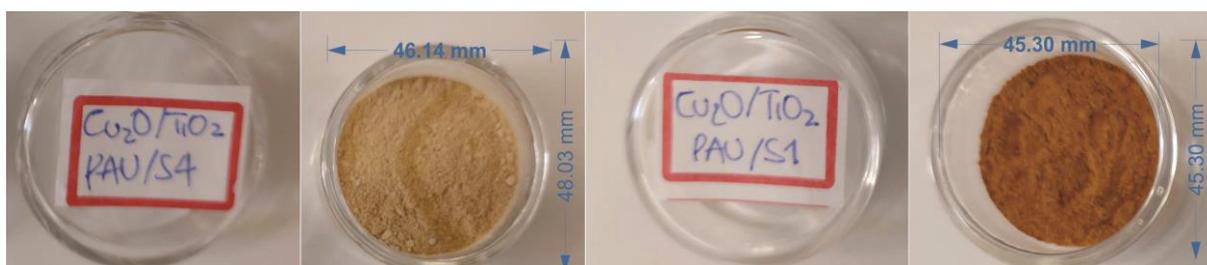


#### 5.4. PARTE III: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE MATERIAIS MISTOS CONTENDO $\text{TiO}_2$ E ÓXIDO DE COBRE (I) SISTEMA $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

##### 5.4.1. Síntese de $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ pelo método de precipitação assistida por ultrassom

Os materiais mistos contendo óxido cuproso e dióxido de titânio foram obtidos pelo método de precipitação assistida por ultrassom, utilizando-se a mesma quantidade do precursor de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 0,3 gramas) e diferentes massa do AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 de (0,3 e 1,5 gramas), originando-se os materiais codificados como PAUS S1 e PAUS S4, respectivamente. A menor concentração relativa de cobre levou à obtenção de um material alaranjado ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAU S4), enquanto a maior concentração ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAU S1) levou à formação de um sólido marrom avermelhado (FIGURA 102).

FIGURA 102 – FOTOGRAFIA DOS MATERIAS SINTETIZADOS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS



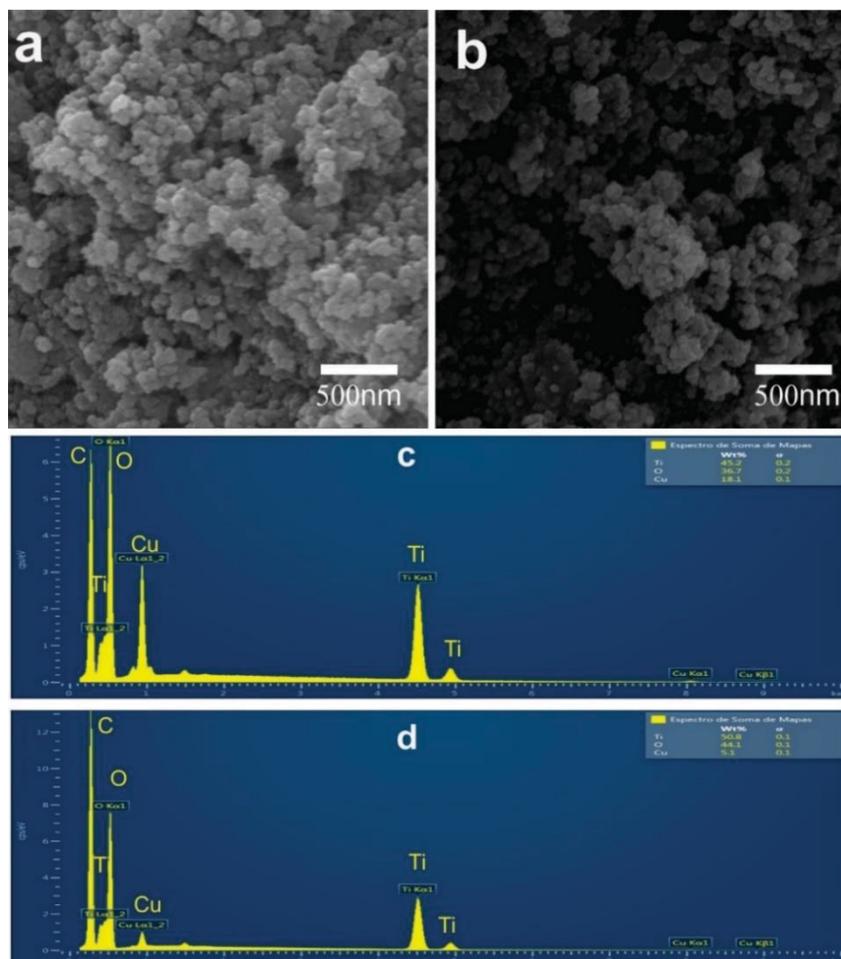
O uso de ultrassom nas sínteses de nanopartículas se tornou bastante popular, em função do fenômeno de cavitação acústica produzir uma variedade de efeitos físicos e químicos, como alta pressão e temperatura, que proporcionam um ambiente ótimo para reações químicas sob condições extremas. Uma das grandes vantagens desta síntese é ser um método fino para a preparação de nanopartículas, pois podem ser controladas as morfologias, sem necessidade de altas temperaturas, pressões ou longos tempos de reação. Assim, o método se mostra rápido e simples, sendo desaconselhado, unicamente, no caso de materiais sensíveis ao calor provocado pela cavitação acústica (RANE et al., 2018; GARCÍA-LÓPEZ; MARCÌ, 2021).

##### 5.4.1.1. Caracterização morfológica dos materiais $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ PAUS

As morfologias das heteroestruturas  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  PAUS com diferentes concentrações de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são mostradas nas micrografias FIGURA 103A-B, nas quais

se observam aglomerados de materiais de forma esférica, tal como o material não modificado (AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25).

FIGURA 103 –MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTRO EDS AMOSTRA Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> PAUS S1 (A-C) E AMOSTRA Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> PAUS S4 (B-D)



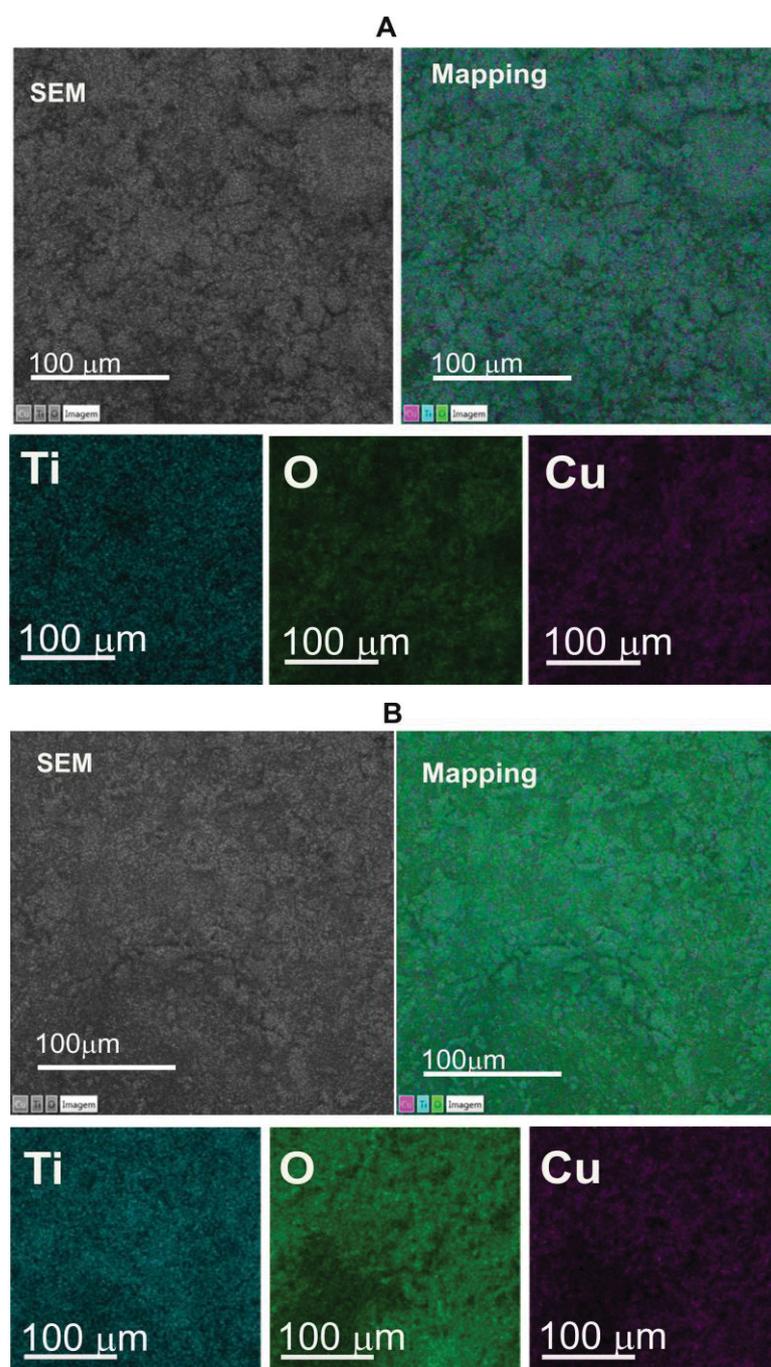
A presença de espécies elementares para os materiais foi confirmada pelo espectro EDS, observando-se sinais de cobre, oxigênio e titânio na superfície dos dois nanomateriais modificados (FIGURA 103C-D).

CHEN et al., (2021) relatam que a morfologia e o tamanho médio de heteroestruturas de P 25 e Cu<sub>2</sub>O dependem fortemente do tempo de reação e da temperatura. Assim, temperaturas superiores a 100°C e tempos de reação de 3 a 4 h permitem a obtenção de partículas de Cu<sub>2</sub>O formando agregados irregulares observadas pelas técnicas de MEV e TEM.

As imagens de mapeamento de elementos (FIGURA 104A e B) evidenciaram claramente a existência e distribuições homogêneas dos elementos titânio (verde

claro), cobre (roxo) e oxigênio (verde escuro) na superfície dos nanocompósitos. Assim, confirma-se que os materiais  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS foram sintetizados com sucesso pelo método proposto.

FIGURA 104 – MAPEAMENTO QUÍMICO DOS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1(A) E  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4 (B)



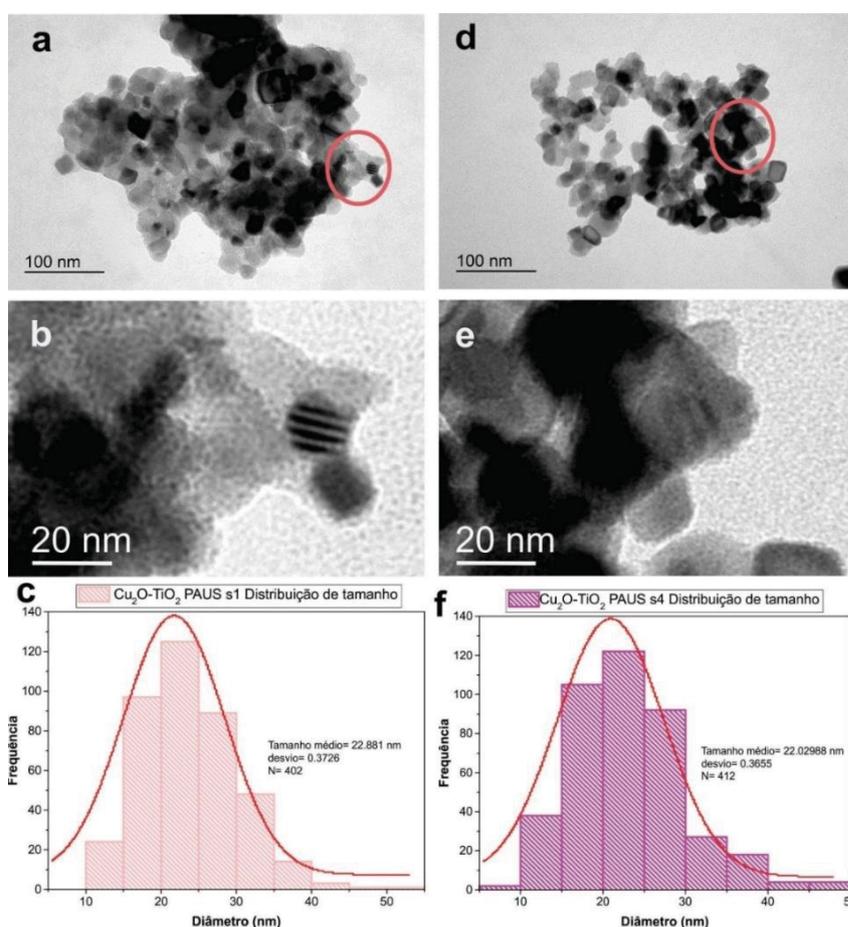
A distribuição do  $\text{Cu}_2\text{O}$  no  $\text{TiO}_2$  e a sua forma pode ser examinada pelas micrografias de transmissão apresentadas na FIGURA 106 A-B, que evidenciam

formatos esféricos e angulares. O tamanho médio das nanopartículas pode ser avaliado pelo histograma de distribuição, que foi obtido a través da contagem de aproximadamente 400 partículas, resultando em cerca de 20 nm para ambos os materiais. Trata-se de um resultado coerente com informações da literatura, que relata tamanhos entre 20 e 25 nm (UDAYABHANU *et al.*, 2020).

De acordo com HUANG *et al.*, (2009) as micrografias do MET mostram nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  decoradas com  $\text{Cu}_2\text{O}$  de tamanho nanométrico e de forma esférica.

A FIGURA 105B provavelmente mostra o espaçamento entre os planos cristalinos adjacente  $d$  de algum plano cristalino dos componentes da amostra. De acordo com LIANG; LI, (2022) o valor encontrado é 0,25 nm, o que é compatível com o plano cristalino (111) do  $\text{Cu}_2\text{O}$  o que é confirmado nos resultados do DRX para este material enunciado no item 5.4.1.2.

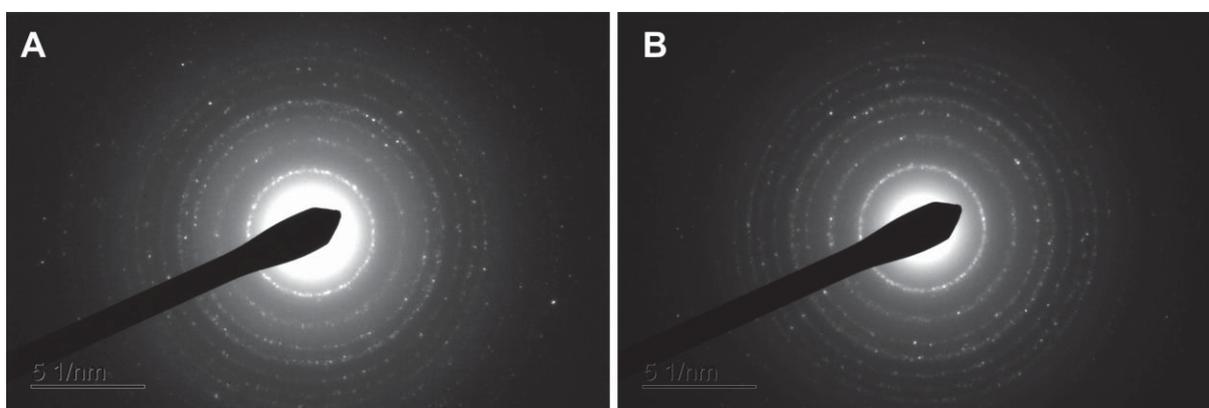
FIGURA 105 – MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO E HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTICULA DOS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS



Na FIGURA 106 se apresenta o difratograma SAED dos materiais  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2\text{PAUS S1}$  e  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2\text{PAUS S4}$ , que mostram que os nanomateriais são policristalinos com visualização de 7 anéis e para cada um se atribui um valor  $hkl$ .

Heteroestruturas de  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  foram estudadas por MOHITE et al., (2022), relatando-se a estrutura invariável do  $\text{TiO}_2$  e manchas escuras adicionais que podem ser atribuídas ao plano de difração (200) do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que têm uma estrutura cristalina cúbica.

FIGURA 106 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM AREA SELECIONADA SAED DOS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  PAUS 1 (A)  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  PAUS 4 (B)



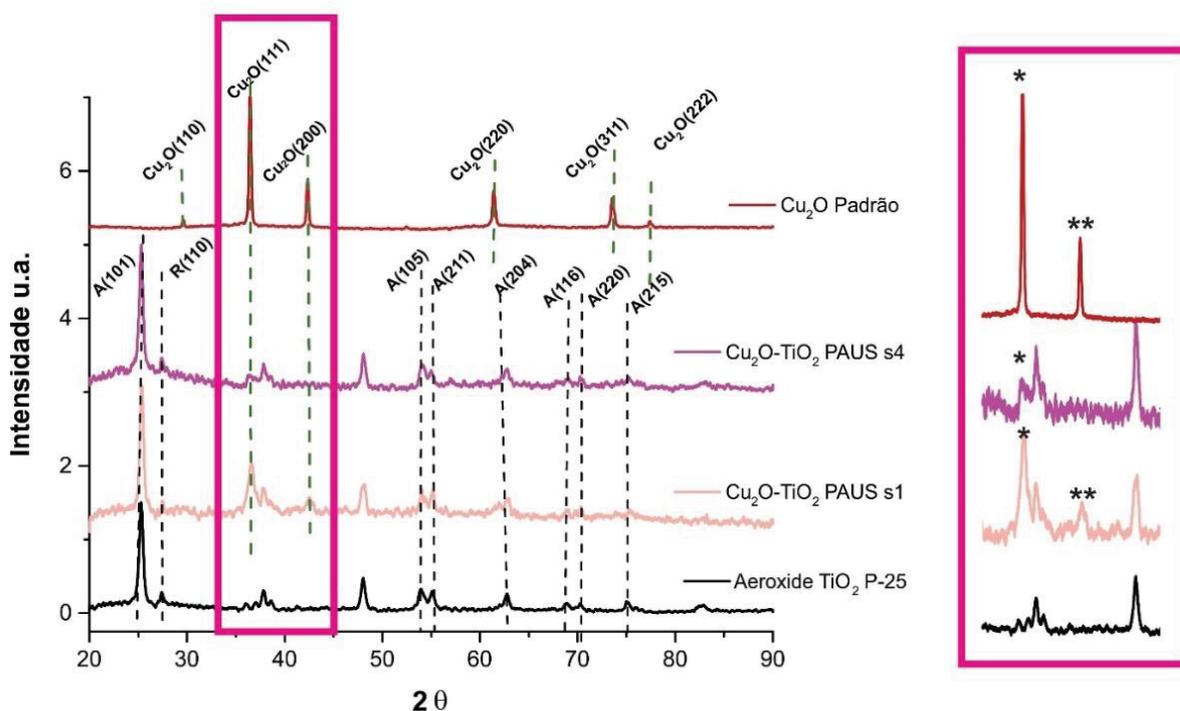
#### 5.4.1.2. Caracterização estrutural dos materiais $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ PAUS

A natureza cristalina dos nanocompósitos preparados foi examinada a partir dos espectros de DRX de pó apresentados na FIGURA 107, que mostra os sinais associados à presença do AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25, com um claro excesso da fase anatase. Os principais picos de difração característicos para anatase do  $\text{TiO}_2$  estão presentes nos ângulos de  $2\theta$  de  $25,3^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $48,1^\circ$ ,  $54,1^\circ$ ,  $55,2^\circ$ ,  $62,7^\circ$ ,  $68,8^\circ$ ,  $75,0^\circ$ , que são atribuídos aos respectivos planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204) (116) (215) e para o caso do rutilo são:  $27,45^\circ$ ;  $36,08^\circ$ ;  $41,23^\circ$ ;  $54,32^\circ$ ;  $56,64^\circ$  e  $69,01^\circ$  atribuídos aos planos cristalinos (110), (101), (111), (211), (220), e (301). Também os picos de difração para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  são cinco que correspondem aos ângulos de  $2\theta = 29,6^\circ$ ;  $36,4^\circ$ ;  $42,3^\circ$ ;  $61,4^\circ$ ;  $73,5^\circ$  e  $77,4^\circ$ , que correspondem aos planos cristalinos de (110), (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente.

Nos materiais mistos é possível observar cristalitos mais amorfos, e com agregados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  confirmado pela presença de picos em  $2\theta$  de  $36,5^\circ$  e  $42,4^\circ$ , que podem ser atribuídos aos planos cristalinos (111) e (200) do  $\text{Cu}_2\text{O}$  como observado

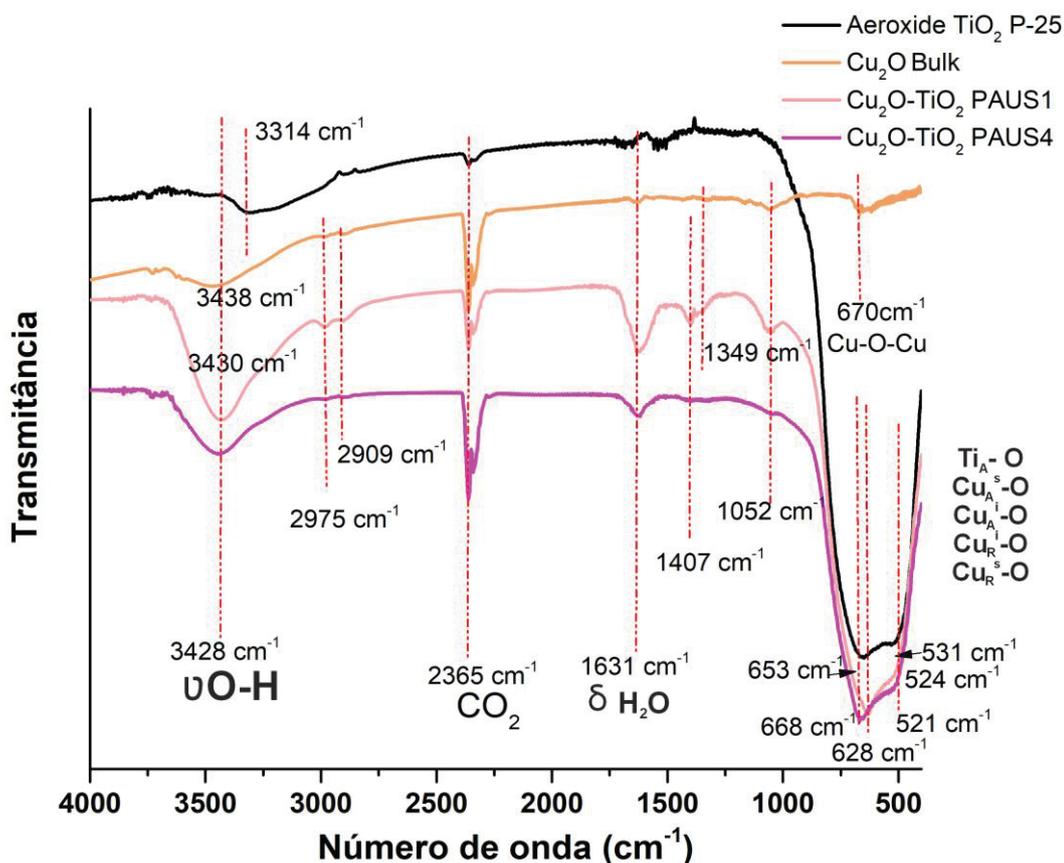
no inserte da FIGURA 107. Trabalhos de CHEN et al., (2021) e LIANG; LI, (2022) também relatam a presença de picos característicos, que correspondem a fase cúbica de face centrada do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

FIGURA 107 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS



A caracterização estrutural foi também estudada a partir da espectroscopia no infravermelho FTIR FIGURA 108, que mostra bandas características de grupos O-H em  $3438$  e  $3430\text{ cm}^{-1}$  estiramento das ligações O-H de moléculas de água adsorvida, assim como uma banda em aproximadamente  $1631\text{ cm}^{-1}$  que confirma a deformação angular das moléculas de água, também o sinal característico do estiramento da ligação Ti-O e à vibração da ligação Ti-O-O estas últimas centradas em  $653$  e  $524\text{ cm}^{-1}$  para o material  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1 e  $668$  e  $521\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4 outra banda que é atribuída a ligação Cu-O-Cu está centrada em  $670\text{ cm}^{-1}$  observando deslocamento da banda para os materiais mistos quando comparados com o material de referencia AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25.

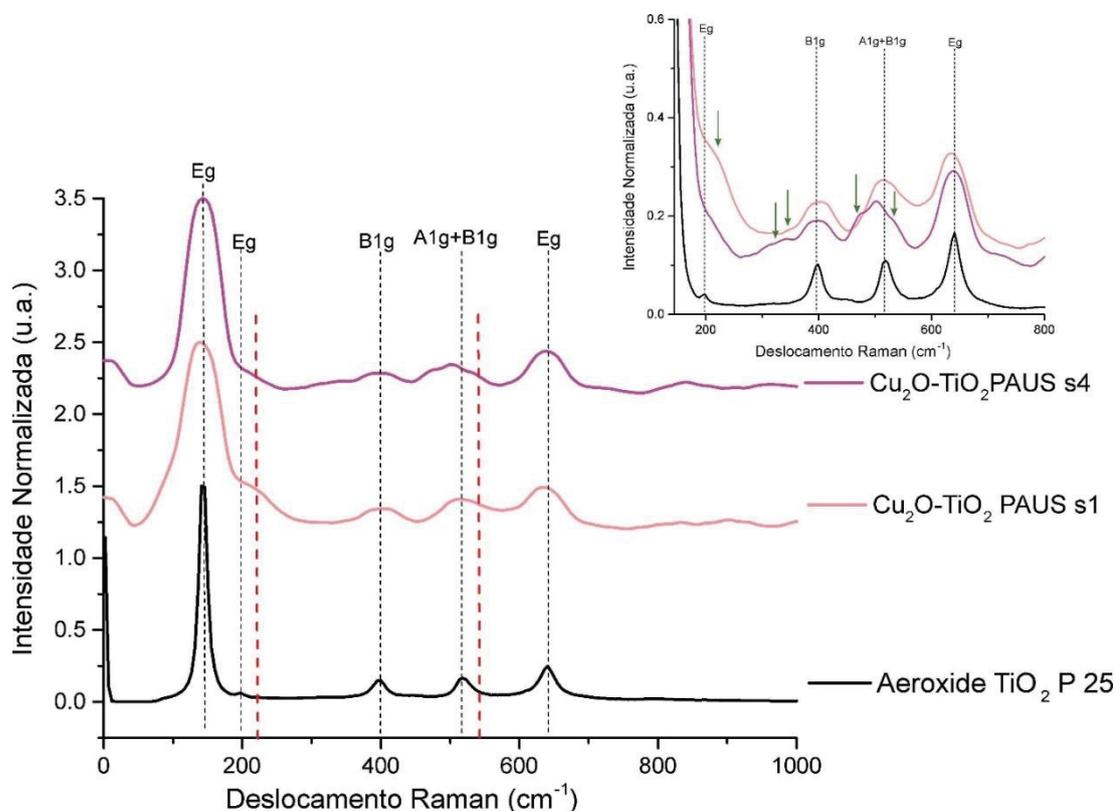
FIGURA 108 –ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1 E  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4 E MATERIAIS DE REFERÊNCIA AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 E O PADRÃO DE  $\text{Cu}_2\text{O}$



Os resultados da caracterização por espectroscopia Raman evidenciaram os sinais característicos de  $\text{TiO}_2$  em fase anatase, assim como alargamento e deslocamento de sinais nos materiais modificados com cobre, o que pode ser devido à interação entre  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$ , que foi mais evidente no modo  $E_g$  ( $199\text{ cm}^{-1}$ ) e no modo  $A_{1g}+B_{1g}$  ( $517\text{ cm}^{-1}$ ), como mostrado na inserção da FIGURA 109.

O surgimento de ombros em  $219\text{ cm}^{-1}$ ,  $313\text{ cm}^{-1}$ ,  $471\text{ cm}^{-1}$  e  $531\text{ cm}^{-1}$  (inserção da FIGURA 109) pode indicar a presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , assim como sugerido por MUSCETTA et al., (2020), YU et al., (2018) e DENG et al., (2016).

FIGURA 109 –ESPECTRO RAMAN DOS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4 E AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25



Estudos reportados por SEGOVIA-GUZMÁN et al., (2020) apresentam resultados semelhantes aos observados aqui, em relação a deslocamento e alargamento de sinais.

Alargamento é igual aos defeitos cristalinos, i.e. materiais mais amorfos, o que pode ser confirmado por DRX e por outra parte o deslocamento do sinal é igual vacância de oxigênio especificamente o deslocamento em  $220\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao Tetraedro do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

A espectroscopia Raman é uma técnica que examina as modificações de superfície e que isto pode ser observado principalmente através de espectros Raman, defeitos de superfície podem atuar como centros fotoativos, aumentando a resposta à luz visível e, assim, aumentando a eficiência de separação de carga.

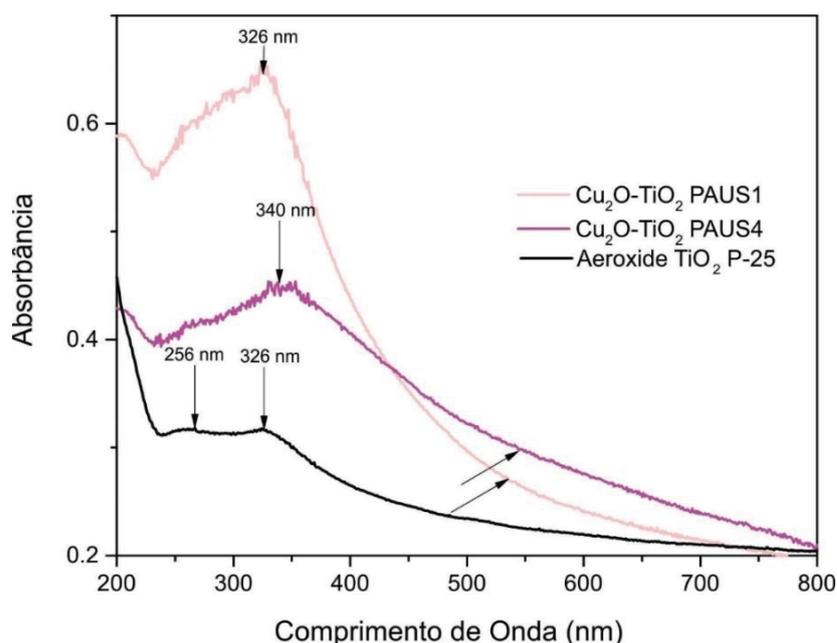
### 5.4.1.3. Propriedades ópticas e Determinação do band gap dos materiais $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ PAUS

Os espectros UV-Vis em suspensão dos materiais  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  PAUS e do AEROXIDE podem ser observados na FIGURA 110. As bandas características do dióxido de titânio (256 nm e 326 nm) podem ser distinguidas, assim como os sinais dos materiais contendo cobre, em comprimentos de (340 e 326 nm). Estes últimos materiais também apresentam elevadas absorbâncias na região do visível, particularmente o material com maior concentração relativa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  correspondente a  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  PAUS S1.

As propriedades ópticas dos fotocatalisadores é um dos fatores cruciais para prever seu desempenho fotocatalítico, uma vez que o espectro UV-Vis pode elucidar se os elétrons mais externos dos átomos absorvem energia radiante e passam por transições para níveis de energia mais elevados, exibindo características especiais no espectro na região de absorção (DONG *et al.*, 2015).

A irradiação de luz fornece os fótons necessários para a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução do fotocatalisador. Tanto a intensidade da luz quanto o comprimento de onda são importantes, devido ao fato de que (i) a energia total de entrada para um processo fotocatalítico depende da intensidade da luz, e (ii) a energia de um fóton está relacionada ao comprimento de onda da luz (DONG *et al.*, 2015).

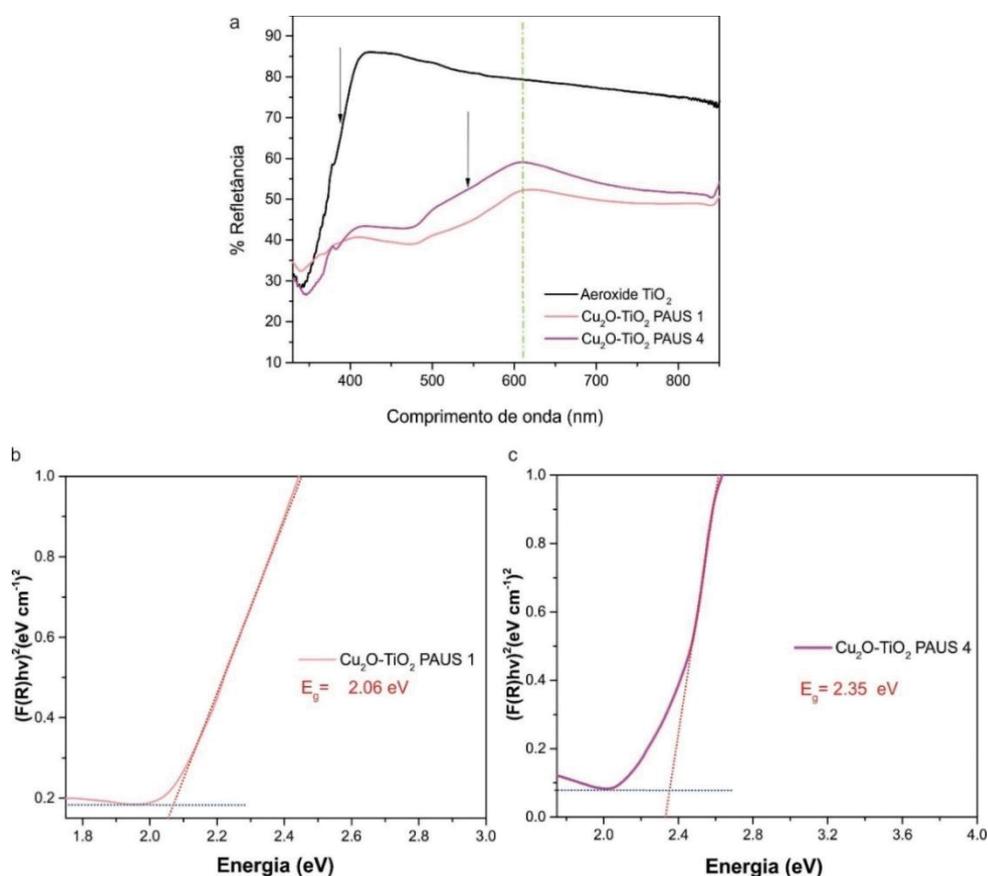
FIGURA 110 –ESPECTRO UV-Vis DOS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  PAUS



Os espectros DRS  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  PAUS exibiram um deslocamento para a região visível, quando comparado como a borda de absorção de  $\text{TiO}_2$ , conforme mostrado na FIGURA 111 A, o que implica em um menor valor de *band gap*. É possível observar que as duas amostras modificadas com  $\text{Cu}_2\text{O}$  mostram um aumento na absorção na região visível, o que define uma banda centrada em aproximadamente 600 nm. Este efeito foi causado pelo co-catalisador ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), que gerou novos níveis intermediários de energia entre as bandas (condução/valência).

Os valores da energia de banda de absorção ( $E_g$ ) dos fotocatalisadores foram determinados a partir do gráfico da função *Kubelka Munk* (FIGURA 111B-C), nos quais se observa que estas energias de banda dos nanomateriais que incorporaram o óxido de cobre foram significativamente menores (2,06 eV e 2,35 eV para  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  PAUS1 e  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  PAUS4, respectivamente). Isto mostra claramente que a heterojunção entre o dióxido de titânio e óxido cuproso têm um impacto nas propriedades ópticas das nanopartículas.

FIGURA 111– ESPECTRO DE REFLETTÂNCIA DIFUSA E FUNÇÃO DE KUBELKA MUNK DOS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  PAUS



O *band gap* de material semicondutor desempenha um papel essencial na exploração de propriedades ópticas, principalmente pela borda de absorção bem definida (RAIZADA *et al.*, 2020).

#### 5.4.1.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ PAUS

##### 5.4.1.4.1. Atividade fotocatalítica Sob Radiação UV-Vis

A degradação do fenol mediante radiação UV-Vis é mais efetiva utilizando o fotocatalisador de referência AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 do que os materiais dopados com o óxido de cuproso (FIGURA 112A), o que foi uma constante para todos os materiais sintetizados neste estudo. A cinética de pseudo-primeira ordem da degradação do fenol e as constantes cinéticas junto com os coeficientes de regressão estão apresentadas na FIGURA 112B e na TABELA 14.

Na FIGURA 113 se apresenta o mecanismo proposto para o material misto  $\text{Cu}_2\text{O-AEROXIDE TiO}_2$ , que explica a diminuição da eficiência dos fotocatalisadores contendo  $\text{Cu}_2\text{O}$  em termos de migração de lacunas para a banda de valência do óxido cuproso, o que diminui o seu potencial de oxidação.

FIGURA 112– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL (ADSORÇÃO, FOTÓLISE E FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA) POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  PAUS S1 E  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  PAUS S4 MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

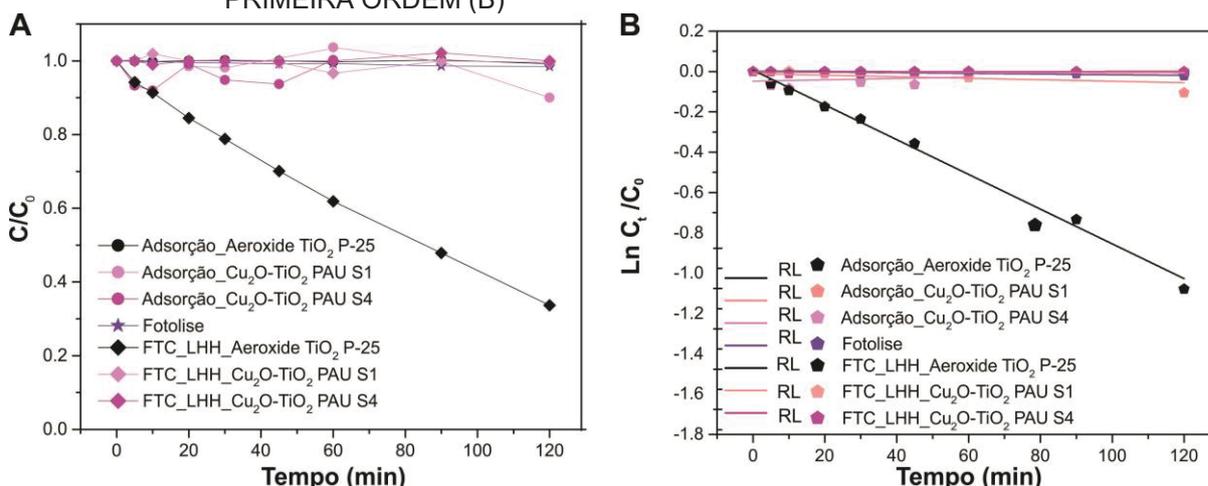
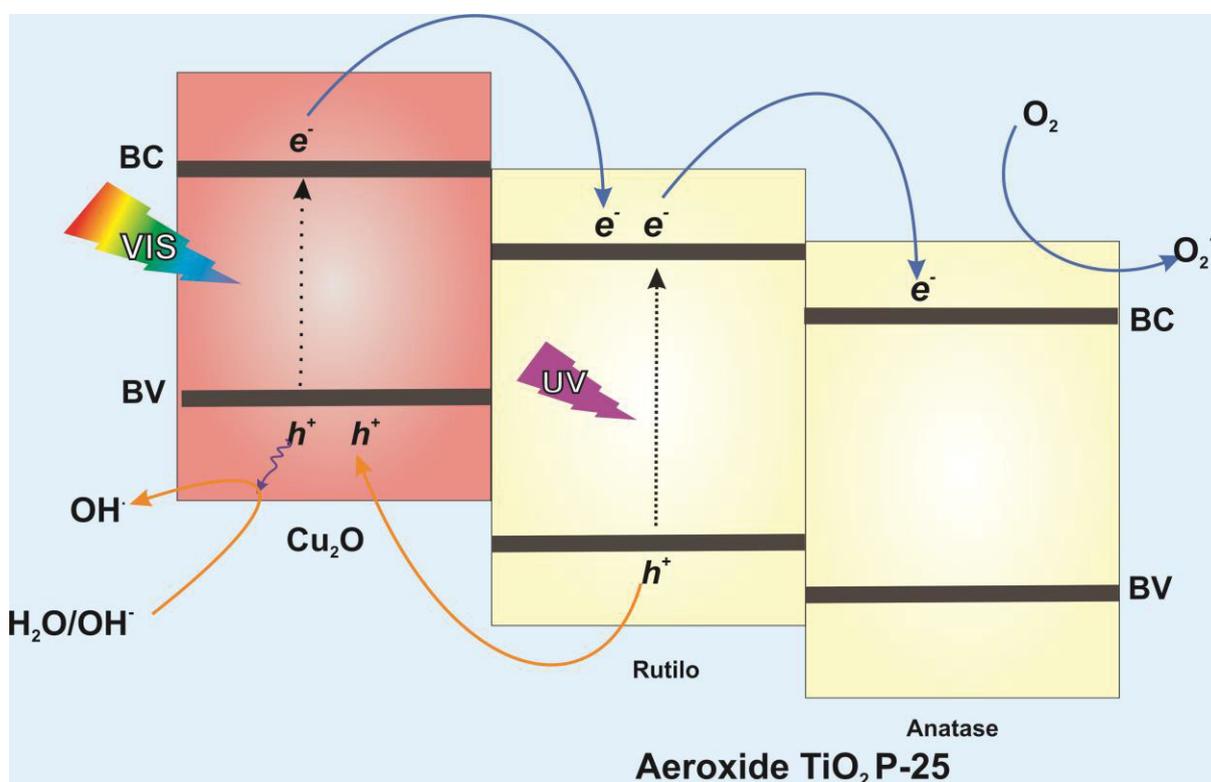


TABELA 14 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (R<sup>2</sup>) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO UV-VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> PAUS S1 E Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> PAUS S4

Nome do Material e codificação	Constante cinética (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FOT_ Lâmpada Halógena Horizontal	1,58 x10 <sup>-4</sup>	0,829
FTC_LHH_AEROXIDE ® TiO <sub>2</sub> P 25	8,62 x10 <sup>-3</sup>	0,993
FTC_LHH_Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S1	4,01 x10 <sup>-5</sup>	0,026
FTC_LHH_Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> PAUS S4	2,39 x10 <sup>-5</sup>	0,086

FIGURA 113– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> PAUS NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB RADIAÇÃO UV-Vis



Fonte: O Autor 2022

#### 5.4.1.4.2. Atividade fotocatalítica Sob Luz visível

Na presença de radiação Visível, a eficiência fotocatalítica dos materiais contendo cobre se mostra superior à do TiO<sub>2</sub> de referência, particularmente a do material híbrido contendo a menor concentração relativa de Cu<sub>2</sub>O Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> PAUS S4 (FIGURA 114 e TABELA 15). Trata-se de um resultado que confirma a existência de uma concentração ótima do agente modificador, acima da qual o efeito pode ser até prejudicial para o processo de fotocatalise.

FIGURA 114– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1 E  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4 FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALOGENA + FILTRO DE CORTE UV) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

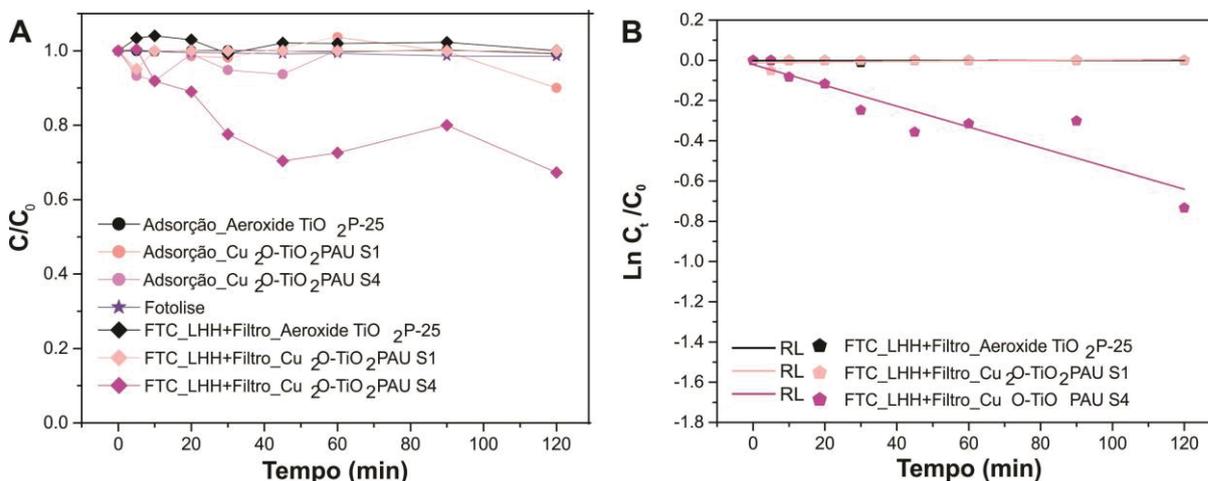


TABELA 15 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA HALÓGENA + FILTRO) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1 E  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4

Nome do Material e codificação	Constante cinética ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
FTC_LHH+Filtro_AEROXIDE @ $\text{TiO}_2$ P 25	$9,09 \times 10^{-6}$	0,012
FTC_LHH+Filtro_ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ PAUS S1	$1,41 \times 10^{-4}$	0,115
FTC_LHH+Filtro_ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ PAUS S4	$5,16 \times 10^{-3}$	0,853

Com o uso de radiação proporcionada por uma lâmpada LED (FIGURA 115, TABELA 16), a degradação propiciada pelos materiais modificados com  $\text{Cu}_2\text{O}$  se mostra muito mais favorável, em particular a do material de menor concentração relativa de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS4).

FIGURA 115– PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO FENOL MEDIANTE FOTACATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1 E  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4 FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LED) MONITORADO POR LC-DAD (A) E PERFIL DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (B)

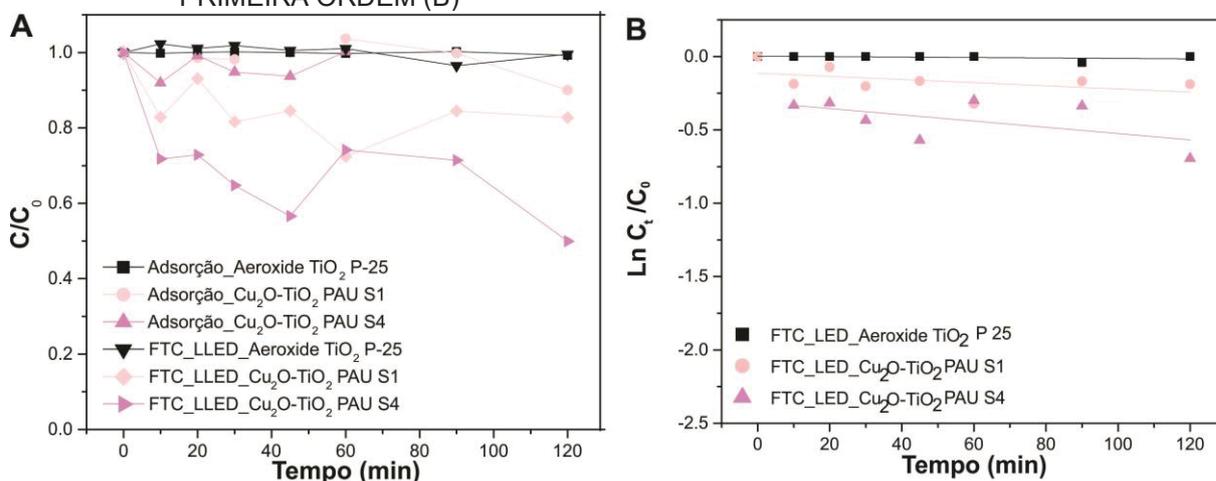


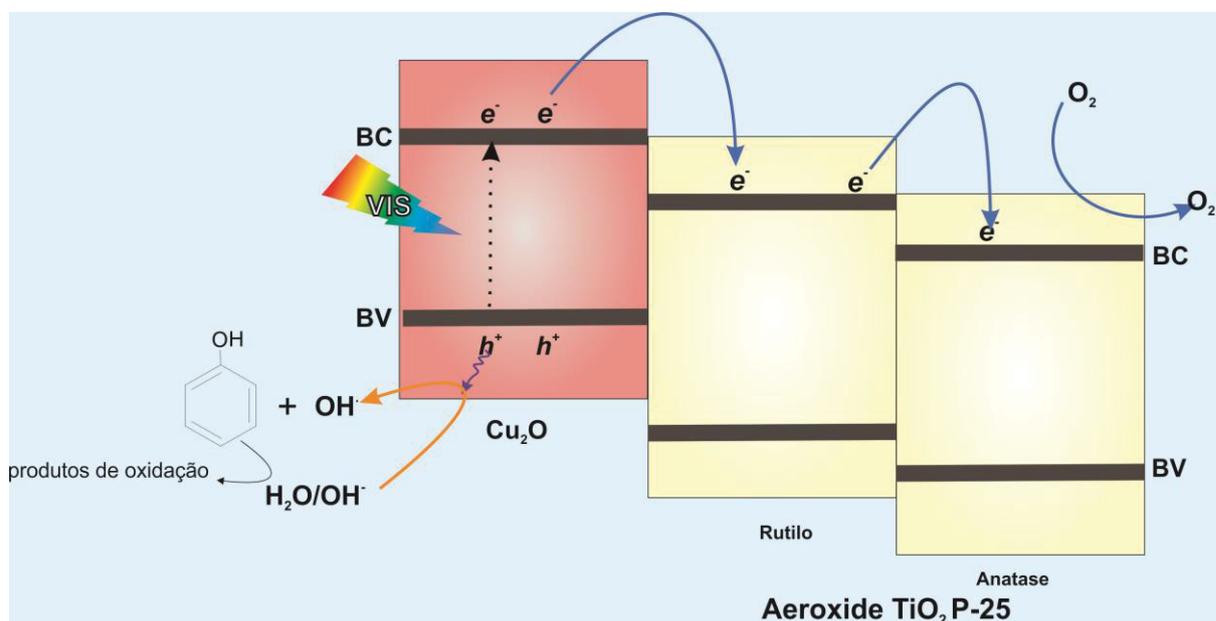
TABELA 16 – CONSTANTES DE VELOCIDADE (K) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ( $R^2$ ) DA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM, PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR RADIAÇÃO VISÍVEL (SISTEMA LÂMPADA LED) USANDO COMO FOTOCATALISADORES OS MATERIAIS  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S1 E  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  PAUS S4

Nome do Material e codificação	Constante cinética ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{seg}^{-1}$ )	$R^2$
FTC_LLED_AEROXIDE @ $\text{TiO}_2$ P 25	$1,47 \times 10^{-4}$	0,177
FTC_LLED_ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ PAUS S1	$1,07 \times 10^{-3}$	0,215
FTC_LLED_ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ PAUS S4	$2,13 \times 10^{-2}$	0,310

Com base nos resultados, estima-se que o mecanismo fotocatalítico envolva a ativação de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a descarga de elétrons fotogerados através das fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  e o acúmulo de lacunas na banda de valência do óxido de cobre, o que maximizaria a geração de radical hidroxila (FIGURA 116).

Devido ao alinhamento favorável da banda de heterojunção e ao íntimo contato interfacial entre  $\text{Cu}_2\text{O}$  e o AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25, os elétrons gerados podem ser facilmente transferidos da BC de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para o BC do AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25 enquanto os buracos são acumulados na banda de valência de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que seguem a heterojunção de tipo II via transferência de carga. Os buracos acumulados podem ser convertidos em produtos de oxidação do fenol.

FIGURA 116– PROPOSTA DE MECANISMO FOTOCATALITICO DO MATERIAL MISTO  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  PAUS NA DEGRADAÇÃO DO FENOL SOB LUZ VISIVEL



Fonte: O Autor 2022

De acordo com JANCZAREK; KOWALSKA, (2017), o  $\text{Cu}_2\text{O}$  geralmente possui uma maior atividade fotocatalítica do que  $\text{CuO}$  para degradação de compostos orgânicos. Embora o  $\text{CuO}$  tenha um intervalo de bandas 1,7 eV menor que o do  $\text{Cu}_2\text{O}$  2,1 eV, sendo, portanto, capaz de absorver mais fótons do visível, as posições da BC e BV para  $\text{CuO}$  são insuficientes para catalisar a produção de radicais hidroxila e superóxido, que são iniciadores primários para a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos.

#### 5.4.2 Conclusão parcial PARTE III

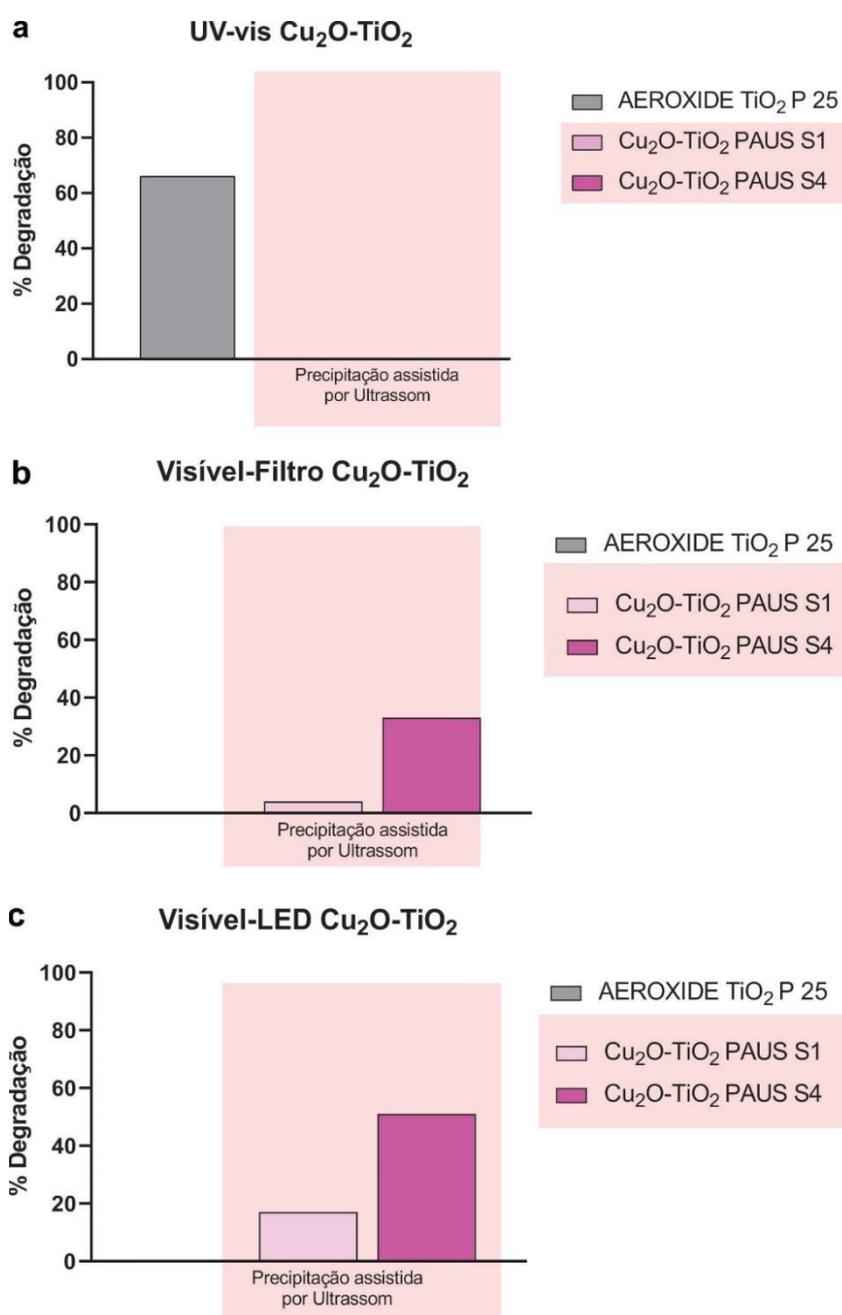
A síntese de precipitação assistida por ultrassom pode ser considerada como As amostras modificadas com  $\text{Cu}_2\text{O}$  mostram um aumento na absorção na região visível, em comparação à absorção do AEROXIDE P 25  $\text{TiO}_2$ , o que propicia a sua ativação com radiação de menor energia. Por outro lado, a posição da BC e BV do  $\text{Cu}_2\text{O}$  se mostra mais favorável para a produção de radicais hidroxila e superóxido, que são iniciadores primários para a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos.

As caracterizações mediante DRX e Raman permitem inferir uma cristalinidade dos materiais, propriedade esta que determina a taxa de separação/recombinação e a mobilidade de carga nos fotocatalisadores.

Os materiais modificados com  $\text{Cu}_2\text{O}$  se mostram promissores para a aplicação de processos fotocatalíticos assistidos por radiação visível, provavelmente em decorrência da geração de favoráveis heterojunções.

Na FIGURA 117 se mostram os resultados observados na presença de diversos tipos de radiação, o que ilustra a melhor performance de processos aplicados sob radiação visível LED.

FIGURA 117 – EFICIENCIA FOTOCATALITICA DA DEGRADAÇÃO DE FENOL NA PRESENÇA DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS NO SISTEMA  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  METODOLOGIA DE SINTESE PRECIPITAÇÃO ASSITIDA POR ULTRASSOM NO TEMPO DE 120 MINUTOS



## 6 CONCLUSÕES GERAIS

Cinco rotas de síntese foram utilizadas para o preparo de materiais contendo dióxido de titânio e diversas formas de cobre ( $\text{Cu/TiO}_2$ ,  $\text{CuO/TiO}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ ), objetivando a obtenção de fotocatalisadores plausíveis de serem ativados por luz visível, permitindo a obtenção de materiais e heteroestruturas análogos aos descritos na literatura.

Observou-se também que as junções formadas nos materiais mistos dependem largamente das condições de síntese como por exemplo método de síntese, o que faz com que a obtenção de adequadas associações seja o resultado de um exercício prático e rigoroso.

Os métodos de síntese que se mostraram mais simples na hora do preparo dos materiais, são os métodos de impregnação úmida, quando comparados com a metodologia sol-gel.

Conclui-se que o método de precipitação assistida por ultrassom é uma metodologia rápida e simples para o preparo de nanopartículas contendo  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$ .

Os estudos de degradação fotocatalítica do fenol em processos assistidos por radiação UV-Vis, mostraram uma maior eficiência do AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P 25, bem como um efeito deletério causado pela presença de cobre. No entanto, na presença de radiação visível os materiais contendo cobre mostraram uma atividade fotocatalítica superior ao  $\text{TiO}_2$  de referência, o que sugere potencialidade em processos assistidos por radiação solar.

De todos os materiais, aqueles contendo óxido cuproso mostraram a melhor performance fotocatalítica sob luz visível, particularmente o que continha uma menor concentração relativa de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  PAUS S4).

O espectro da luz visível que pode ser associado ao tipo de lâmpada é um fator importante por tanto a relevância da utilização de lâmpadas LED no sistema fotocatalítico.

## 7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas futuras, sugere-se a realização de estudos de otimização das condições de síntese, avaliando variáveis como: quantidade dos precursores, concentração dos estabilizantes ou agentes redutores, temperatura e tempo de reação.

Também se sugere a síntese de materiais contendo espécies mistas de cobre (Cu/CuO/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>), objetivando-se avaliar a existência de efeitos sinérgicos de relevância.

Com o objetivo de aprofundar a caracterização dos materiais, recomenda-se realizar estudos de superfície por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), técnica que permite identificar os estados químicos dos constituintes das amostras assim como também se recomenda estudos complementares com a técnica de Estrutura na proximidade da borda absorção dos raios- (XANES).

Finalmente, para melhor entendimento do mecanismo fotocatalítico, sugere-se avaliar a formação de radicais por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e a caracterização eletroquímica dos materiais, avaliando-se, por exemplo, a geração de fotocorrente ou a impedância eletroquímica.

## REFERÊNCIAS

- AB AZIZ, Nurul Aiin *et al.* Review of the mechanism and operational factors influencing the degradation process of contaminants in heterogenous photocatalysis. **Journal of Chemical Research**, [s. l.], v. 40, n. 11, p. 704–712, 2016.
- ACHARYA, Rashmi; PANI, Prativa. Visible light susceptible doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic systems: An overview. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], 2022.
- AHAMED, Sk Taheruddin *et al.* Fabrication of n-TiO<sub>2</sub>/p-CuO thin-film heterojunction for efficient photocatalytic degradation of toxic organic dyes and reduction of metal ions in solution. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, n. 19, p. 16616–16633, 2020.
- AHMED, Saber *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, [s. l.], v. 261, n. 1–2, p. 3–18, 2010.
- AHMED, Syed Nabeel; HAIDER, Waseem. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 29, n. 34, 2018.
- AL-AMIN, Mohammad *et al.* Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 14–21, 2016.
- ALONSO-TELLEZ, Angela *et al.* Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO<sub>2</sub> performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 250, p. 58–65, 2012.
- ANSARI, Fahimeh; SHEIBANI, Saeed; FERNANDEZ-GARCÍA, Marcos. Surface modification of Cu<sub>2</sub>O-CuO photocatalyst on Cu wire through decorating with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 919, 2022.
- ARFANIS, Michalis K. *et al.* Photocatalytic properties of copper—Modified core-shell titania nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 370, n. October 2018, p. 145–155, 2019.
- BABU, B. *et al.* Facile synthesis of Cu@TiO<sub>2</sub> core shell nanowires for efficient photocatalysis. **Materials Letters**, [s. l.], v. 176, p. 265–269, 2016.
- BARBERIO, M *et al.* Superlattices and Microstructures Optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase – Carbon nanotubes composites studied by cathodoluminescence spectroscopy. **Superlattices and Microstructures**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 177–183, 2012.
- BESSEKHOUD, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J. v. Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunctions. *Em: ,* 2005. **Catalysis Today**. [S. l.: s. n.], 2005. p. 315–321.

BHARTI, Bandna *et al.* Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, n. May, p. 1–12, 2016.

BUENO, Romero T. *et al.* Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.

CEBALLOS-CHUC, M. C. *et al.* Influence of brookite impurities on the raman spectrum of TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 122, n. 34, p. 19921–19930, 2018.

CHEN, Suhong *et al.* Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites Australis. **Desalination**, [s. l.], v. 252, n. 1–3, p. 149–156, 2010.

CHEN, Jun Li *et al.* Facile synthesis of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> (P25) composites with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 32, n. 14, p. 18900–18911, 2021.

CHEN, Wei *et al.* Non-noble metal Cu as a cocatalyst on TiO<sub>2</sub> nanorod for highly efficient photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 445, p. 527–534, 2018.

CHEN, Jun Yu; YAN, Ji Kang; GAN, Guo You. The Effect of Cu Doping on the Transformation from Rutile to Anatase and Cu Occupation Tendency in TiO<sub>2</sub> Solid Solution. **Journal of Spectroscopy**, [s. l.], v. 2019, 2019.

CHEVREMONT, A *et al.* Science of the Total Environment Effect of coupled UV-A and UV-C LEDs on both microbiological and chemical pollution of urban wastewaters. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 426, p. 304–310, 2012.

CHIANG, K.; AMAL, R.; TRAN, T. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. **Advances in Environmental Research**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 471–485, 2002.

CHIANG, Li Fen; DOONG, Ruey an. Cu-TiO<sub>2</sub> nanorods with enhanced ultraviolet- and visible-light photoactivity for bisphenol A degradation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 277, p. 84–92, 2014.

CHIOU, Chwei Huann; WU, Cheng Ying; JUANG, Ruey Shin. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 139, n. 2, p. 322–329, 2008.

CHIRAYIL, Cintil Jose *et al.* **Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2017. v. 3 *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3>.

CHOI, Ju Seong *et al.* Ag-decorated CuO NW@TiO<sub>2</sub> heterojunction thin film for improved visible light photocatalysis. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 34, 2022.

CHUN, Hu; YIZHONG, Wang; HONGXIAO, Tang. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere**, [s. l.], v. 41, n. 8, p. 1205–1209, 2000.

CLARIZIA, Laura *et al.* Copper modified-TiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 30, p. 16812–16831, 2014.

CLAVERO, César. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. **Nature Photonics**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 95–103, 2014.

COSMA, Dragos *et al.* Evaluation of the Photocatalytic Properties of Copper Oxides/Graphene/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Composites. **Molecules**, [s. l.], v. 27, n. 18, p. 5803, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/18/5803>.

DAHLAN, Dahyunir *et al.* Synthesis of two-dimensional nanowall of Cu-Doped TiO<sub>2</sub> and its application as photoanode in DSSCs. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, [s. l.], v. 91, n. January, p. 185–189, 2017.

DELSOUZ KHAKI, Mohammad Reza *et al.* Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 258, p. 354–365, 2017.

DENG, Yilin *et al.* In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu(II) Oxides as Catalytically Active Species. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 2473–2481, 2016.

DHONDE, Mahesh *et al.* Surface plasmon resonance effect of Cu nanoparticles in a dye sensitized solar cell. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 249, p. 89–95, 2017.

DONG, Li *et al.* Enhanced optical nonlinearity and ultrafast carrier dynamics of TiO<sub>2</sub>/CuO nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 237, 2022.

DONG, Shuying *et al.* Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 19, p. 14610–14630, 2015.

DURÁN-ÁLVAREZ, Juan C. *et al.* Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> under UV-C and simulated sunlight. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 266, n. January 2018, p. 175–187, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.033>.

ETACHERI, Vinodkumar *et al.* Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 25, p. 1–29, 2015.

EVSTIGNEEV, Mykhaylo. Semiconductors in Equilibrium. *Em*: INTRODUCTION TO SEMICONDUCTOR PHYSICS AND DEVICES. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 115–150. *E-book*. Disponível em: [https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-08458-4\\_5](https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-08458-4_5).

FAN, Wenguang *et al.* Recent development of plasmonic resonance-based photocatalysis and photovoltaics for solar utilization. **Molecules**, [s. l.], v. 21, n. 2, 2016.

FERNÁNDEZ, I.; CREMADES, A.; PIQUERAS, J. Cathodoluminescence study of defects in deformed (110) and (100) surfaces of TiO<sub>2</sub> single crystals. **Semiconductor Science and Technology**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 239–243, 2005.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, [s. l.], v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

GAN, Yixin *et al.* Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO<sub>2</sub> hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 96, p. 229–242, 2019a.

GAN, Yixin *et al.* Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO<sub>2</sub> hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 96, p. 229–242, 2019b.

GARCÍA-LÓPEZ, Elisa I.; LIOTTA, Leonarda F.; MARCÌ, Giuseppe. Preparation of photocatalysts by chemical methodologies. *Em: MATERIALS SCIENCE IN PHOTOCATALYSIS*. [S. l.]: Elsevier, 2021. p. 13–36.

GARCIA-PEIRO, Jose I. *et al.* Recent advances in the design and photocatalytic enhanced performance of gold plasmonic nanostructures decorated with non-titania based semiconductor hetero-nanoarchitectures. **Catalysts**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 1–27, 2020.

GENG, Zhi *et al.* Incorporation of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals into TiO<sub>2</sub> photonic crystal for enhanced UV-visible light driven photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 644, p. 734–741, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.075>.

GHOSH CHAUDHURI, Rajib; PARIJA, Santanu. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2012.

GNANASEKARAN, Lalitha *et al.* Visible light driven exotic p (CuO) - n (TiO<sub>2</sub>) heterojunction for the photodegradation of 4-chlorophenol and antibacterial activity. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 287, 2021.

HAIDER, Adawiya J. *et al.* Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 119, p. 332–345, 2017.

HAMPEL, Boglárka *et al.* Application of TiO<sub>2</sub> -Cu Composites in Photocatalytic Degradation Different Pollutants and Hydrogen Production. **catalysts Article**, [s. l.], v. 10,85, n. 1, p. 1–19, 2020.

HAN, Tiehu *et al.* The study on preparation and photocatalytic activities of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2453–2462, 2015.

HANANI SYAZWAN, Meriam Suhaimy *et al.* TiO<sub>2</sub> Nanotubes Supported Cu Nanoparticles for Improving Photocatalytic Degradation of Simazine under UV Illumination. **Catalysts**, [s. l.], v. 6, n. 167, p. 1–16, 2016.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, Aracely; MEDINA-RAMÍREZ, Iliana. Semiconducting Materials. *Em*: PHOTOCATALYTIC SEMICONDUCTORS SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. [S. l.: s. n.], 2015. p. 1–40.

HONG, Frank T.; SCHNEIDER, Ameneh; SARATHY, S. Mani. Enhanced lubrication by core-shell TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with gallic acid ester. **Tribology International**, [s. l.], v. 146, n. August 2019, p. 106263, 2020.

HOULIHAN, J.F. *et al.* FOR THE PHOTO-ASSISTED ELECTROLYSIS OF WATER ( Received September 19 , 1978 ; Refereed ). **Res, Mat Vol, Bull Press, Pergamon States, United**, [s. l.], v. 13, p. 1205–1212, 1978.

HUANG, Lei *et al.* Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nano-nano heterostructure photocatalysts. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 10, n. 14, p. 1839–1843, 2009.

ILIE, Alina Georgiana *et al.* Principal component analysis of Raman spectra for TiO<sub>2</sub> nanoparticle characterization. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 417, p. 93–103, 2017.

ISHIGAKI, Takamasa *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment. **Royal Society Open Science**, [s. l.], v. 7, n. 1, 2020.

JANCZAREK, Marcin; KOWALSKA, Ewa. **Defective dopant-free tio2 as an efficient visible light-active photocatalyst**. [S. l.]: MDPI, 2021.

JANCZAREK, Marcin; KOWALSKA, Ewa. On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative Reaction Systems. **Catalysts**, [s. l.], v. 7, n. 317, p. 2–26, 2017.

JIANG, San Ping. A review of wet impregnation - An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 418, n. 1–2, p. 199–210, 2006.

JIANG, Xiongzhen *et al.* Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles?. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 300, n. May 2017, p. 12–17, 2018.

JIANG, Tingting *et al.* Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 311, p. 602–608, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.116>.

JIN, Zhiliang *et al.* 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light irradiation. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 1267–1273, 2007.

JO, Wan Kuen; PARK, Gi Tae; TAYADE, Rajesh J. Synergetic effect of adsorption on degradation of malachite green dye under blue LED irradiation using spiral-shaped photocatalytic reactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 90, n. 12, p. 2280–2289, 2015.

KAUR, Rupinder; PAL, Bonamali. Plasmonic coinage metal-TiO<sub>2</sub> hybrid nanocatalysts for highly efficient photocatalytic oxidation under sunlight irradiation. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 5966–5976, 2015.

KHRAISHEH, Majeda *et al.* Photocatalytic disinfection of Escherichia coli using TiO<sub>2</sub> P25 and Cu-doped TiO<sub>2</sub>. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 28, p. 369–376, 2015.

KOVALEVSKIY, Nikita S. *et al.* Cu-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalysts: effect of Cu on the action spectrum of composite materials. **Mendeleev Communications**, [s. l.], v. 31, n. 5, p. 644–646, 2021.

KRISHNAKUMAR, Varadharajan *et al.* Effect of Cu doping on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 7438–7447, 2016.

KUBIAK, Adam *et al.* Microwave-assisted synthesis of a TiO<sub>2</sub>-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 520, 2020.

LIANG, Yuan-Chang; LI, Tsun-Hsuan. Sputtering-Assisted Synthesis of Copper Oxide–Titanium Oxide Nanorods and Their Photoactive Performances. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 12, n. 15, p. 2634, 2022.

LING, Huajuan *et al.* Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 258, p. 96–102, 2015.

LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES, John T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LIU, Lichen *et al.* In situ loading of ultra-small Cu<sub>2</sub>O particles on TiO<sub>2</sub> nanosheets to enhance the visible-light photoactivity. **Nanoscale**, [s. l.], v. 4, n. 20, p. 6351–6359, 2012.

LOW, Jingxiang *et al.* Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 29, n. 20, p. 1–20, 2017.

LUNA, Ana L. *et al.* Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO-TiO<sub>2</sub> composites under UV/Vis LEDs irradiation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 521, p. 140–148, 2016.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

MARTÍN-SÓMER, Miguel *et al.* Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 215, p. 1–7, 2017.

MATHEW, Snehamol *et al.* Cu-Doped TiO<sub>2</sub>: Visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 8, n. 11, 2018.

MATHPAL, Mohan Chandra *et al.* Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 555, p. 182–186, 2013.

MI, Yang.; WENG, Yuxiang. Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub>. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, n. January, p. 1–10, 2015.

MOHITE, Santosh v. *et al.* Z-scheme heterojunction photocatalyst: Deep eutectic solvents-assisted synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocluster improved hydrogen production of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 928, 2022.

MONGA, Anila; RATHER, Rayees Ahmad; PAL, Bonamali. Enhanced co-catalytic effect of Cu-Ag bimetallic core-shell nanocomposites imparted to TiO<sub>2</sub> under visible light illumination. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 172, n. August, p. 285–292, 2017.

MONIZ, Savio J.A.; TANG, Junwang. Charge transfer and photocatalytic activity in CuO/TiO<sub>2</sub> nanoparticle heterojunctions synthesised through a rapid, one-pot, microwave solvothermal route. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 7, n. 11, p. 1659–1667, 2015a.

MONIZ, Savio J.A.; TANG, Junwang. Charge transfer and photocatalytic activity in CuO/TiO<sub>2</sub> nanoparticle heterojunctions synthesised through a rapid, one-pot, microwave solvothermal route. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 7, n. 11, p. 1659–1667, 2015b.

MONTOYA, Juan F. *et al.* Comprehensive kinetic and mechanistic analysis of TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactions according to the direct-indirect model: (II) experimental validation. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 118, n. 26, p. 14276–14290, 2014.

MOUSTAKAS, N. G. *et al.* Inorganic-organic core-shell titania nanoparticles for efficient visible light activated photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 130–131, p. 14–24, 2013.

MUSCETTA, Marica *et al.* **Hydrogen production through photoreforming processes over Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> composite materials: A mini-review.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

NOGAWA, Takashi *et al.* Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au- and Cu-modified TiO<sub>2</sub> powders. **Materials Letters**, [s. l.], v. 82, p. 174–177, 2012.

NOGUEIRA, Raquel F.P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

PAPAGEORGIU, A. C. *et al.* Electron traps and their effect on the surface chemistry of TiO<sub>2</sub>(110). **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 107, n. 6, p. 2391–2396, 2010.

PELAEZ, Miguel *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 125, p. 331–349, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.

POZAN, Gulin Selda; ISLEYEN, Meltem; GOKCEN, Sinem. Transition metal coated TiO<sub>2</sub>nanoparticles: Synthesis, characterization and their photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 140–141, p. 537–545, 2013.

QI, Xiaochen *et al.* Construction of a dual Z-scheme Cu|Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/CuO photocatalyst composite film with magnetic field enhanced photocatalytic activity. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 301, p. 122019, 2022.

QIN, Shiyue *et al.* Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in methanol to methyl formate over CuO-TiO<sub>2</sub> composite catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 356, n. 1, p. 257–261, 2011.

RAIZADA, Pankaj *et al.* Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 11, p. 8424–8457, 2020.

RANE, Ajay Vasudeo *et al.* **Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites**. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2018. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.

ROKHMAT, Mamat *et al.* Performance Improvement of TiO<sub>2</sub>/CuO Solar Cell by Growing Copper Particle Using Fix Current Electroplating Method. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 170, p. 72–77, 2017.

SADOVNIKOV, Stanislav I.; ISHCENKO, Aleksey v.; WEINSTEIN, Ilya A. Synthesis and optical properties of nanostructured ZnS and heteronanostructures based on zinc and silver sulfides. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 831, p. 154846, 2020.

SAHAI, Anshuman *et al.* Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 390, p. 974–983, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.005>.

SALAIRES, M.; SERRANO, B.; DE LASA, H. I. Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 3–15, 2004.

SANGPOUR, Parvaneh; HASHEM, Fatemeh; MOSHFEGH, Alireza Z. Photoenhanced degradation of methylene blue on cosputtered M: TiO<sub>2</sub> (M= Au, Ag, Cu) nanocomposite systems: a comparative study. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 2, n. 114, p. 13955–13961, 2010.

SARAVANAN, R; GRACIA, Francisco; STEPHEN, A. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. *Em: SPRINGER SERIES ON POLYMER AND COMPOSITE MATERIALS*. [S. l.: s. n.], 2017. p. 19–40.

SCANLON, David O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. **Nature Materials**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013.

SCANLON O, David *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. **Nature Materials**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013.

SEGOVIA-GUZMÁN, Miguel O. *et al.* Green Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterojunction for glycerol photoreforming. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 349, p. 88–97, 2020.

SHAYEGAN, Zahra; LEE, Chang Seo; HAGHIGHAT, Fariborz. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 334, n. August 2017, p. 2408–2439, 2018.

SHIRZAD TAGHANAKI, Neda *et al.* Photocatalytic degradation of ethylbenzene by nano photocatalyst in aerogel form based on titania. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 525–537, 2021.

SIBHATU, Assefu Kassegn *et al.* Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation. **Chemosphere**, [s. l.], v. 300, 2022.

SIDDIQUI, Hafsa *et al.* Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 53, n. 12, p. 8826–8843, 2018.

SIMAMORA, A. J. *et al.* Photocatalytic splitting of seawater and degradation of methylene blue on CuO/nano TiO<sub>2</sub>. *Em:* , 2012. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S. l.: s. n.], 2012. p. 13855–13858.

STETS, Sandra *et al.* New insight into monitoring degradation products during the TiO<sub>2</sub>-photocatalysis process by multivariate molecular spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 7, p. 6040–6046, 2017.

SUZUKI, Harufumi; ARAKI, Sadao; YAMAMOTO, Hideki. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 7, p. 54–60, 2015.

TAHIRI ALAOUI, Ouafa *et al.* Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO<sub>2</sub> photocatalysts obtained by gamma radiolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 242, p. 34–43, 2012.

TOBALDI, D. M. *et al.* Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25®. **Materials Letters**, [s. l.], v. 122, p. 345–347, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.055>.

TROTOCHAUD, Lena; BOETTCHER, Shannon W. Synthesis of rutile-phase Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid-solution and (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>/(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> core/shell nanoparticles with tunable lattice

constants and controlled morphologies. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 23, n. 22, p. 4920–4930, 2011.

TSENG, I. Hsiang; WU, Jeffrey C.S.; CHOU, Hsin Ying. Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> photoreduction. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 221, n. 2, p. 432–440, 2004.

UDAYABHANU *et al.* One-pot synthesis of Cu–TiO<sub>2</sub>/CuO nanocomposite: Application to photocatalysis for enhanced H<sub>2</sub> production, dye degradation & detoxification of Cr (VI). **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 13, p. 7813–7828, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.081>.

UMER, Asim *et al.* A green method for the synthesis of copper nanoparticles using L-ascorbic acid. **Revista Materia**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 197–203, 2014.

VAKHRUSHEV, Alexander Yu; BOITSOVA, Tatiana B. TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Ag nanofibers: template synthesis, structure, and photocatalytic properties. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 1023–1030, 2021.

VÁSQUEZ, G. Cristian *et al.* Effects of transition metal doping on the growth and properties of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 4, p. 1941–1947, 2013.

WANG, Zhen *et al.* Defect-mediated of Cu@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with oxygen vacancies for photocatalytic degradation 2,4-DCP under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 358, p. 479–484, 2015.

WANG, Bin *et al.* Role of copper content and calcination temperature in the structural evolution and catalytic performance of Cu/P25 catalysts in the selective hydrogenation of dimethyl oxalate. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 509, p. 66–74, 2016.

WANG, Yihai; CHEN, Penglei; LIU, Minghua. Synthesis of well-defined copper nanocubes by a one-pot solution process. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 17, p. 6000–6006, 2006.

XIE, Lijuan *et al.* Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> with p-type response to hydrogen gas at elevated temperature. **Frontiers in Materials**, [s. l.], v. 6, n. April, p. 1–9, 2019.

XU, Shiping *et al.* Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen generation from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, n. 11, p. 5254–5261, 2010.

XU, Yue hua *et al.* Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 43, n. 12, p. 3474–3482, 2008.

YANG, Lixia *et al.* High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu<sub>2</sub>O / TiO<sub>2</sub> p-n Heterojunction Network Catalyst. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 19, p. 7641–7646, 2010.

YANG, Xi Jia *et al.* Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English**

**Edition)**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 504–509, 2015. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63631-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63631-7).

YU, Xiaojiao *et al.* Preparation and performance of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film and photocatalytic degradation of Rhodamine B. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 78, n. 4, p. 913–924, 2018.

YU, Linhui; SHAO, Yu; LI, Danzhen. Direct combination of hydrogen evolution from water and methane conversion in a photocatalytic system over Pt/TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 204, p. 216–223, 2017.

ZHENG, Xiang *et al.* Photocatalytic disinfection performance in virus and virus/bacteria system by Cu-TiO<sub>2</sub> nanofibers under visible light \*. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 237, p. 452–459, 2018.

ZUAREZ-CHAMBA, Michael *et al.* Photocatalytic degradation of bisphenol A on BiOI nanostructured films under visible LED light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 431, 2022.

ZUNGER, Alex; MALYI, Oleksandr I. Understanding Doping of Quantum Materials. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 121, n. 5, p. 3031–3060, 2021.

## ANEXOS

## ANEXO 1. CÁLCULO DE CONSTANTES DA REDE CRISTALINA E DO TAMANHO DO CRISTALITO

**TABELA A** – CÁLCULO DAS CONSTANTES DA REDE CRISTALINA PARA AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25

Constante	Valor standard Å	Valor calculado Å
a=b	3,7848	3,7746
c	9,5146	9,4739

**TABELA B** – CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA AEROXIDE® TiO<sub>2</sub>P 25 EQUAÇÃO DE SCHERRER

Nº de picos	Posição do pico (2 $\Theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito	Média
1	25,39	0,65	12,48	<b>11,80</b>
2	27,51	0,64	12,72	
3	37,96	1,32	6,36	
4	48,18	0,66	13,12	
5	54,18	0,83	10,70	

**TABELA C** – CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA AS NPS Cu PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER

Nº de picos	Posição do pico (2 $\Theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito	Média
1	43,35	0,21	39,90	<b>47,77</b>
2	50,50	0,26	33,66	
3	74,15	0,14	69,77	

**TABELA D** – CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA Cu@TiO<sub>2</sub> PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER

Nº de picos	Posição do pico (2 $\Theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito	Média
1	24,61	0,48	16,87	18,26
2	26,78	0,32	25,57	
3	37,50	1,10	7,59	
4	43,85	0,27	31,94	
5	47,43	0,49	17,78	

**TABELA E** – CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA Cu/TiO<sub>2</sub> FDINS PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER

Nº de picos	Posição do pico (2 $\Theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito	Média
1	25,32	0,47	17,21	15,55
2	27,46	0,32	25,19	
3	33,23	13,15	0,63	
4	37,87	0,47	17,90	
5	48,08	0,53	16,40	

**TABELA F – CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA m-TiO<sub>2</sub> PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER**

Nº de picos	Posição do pico (2 $\Theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito	Média
1	25,47	1,14	7,15	7,70
2	27,54	0,58	14,00	
3	36,37	0,86	9,67	
4	38,01	1,31	6,44	
5	48,26	1,21	7,18	

**TABELA G – CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA m-TiO<sub>2</sub> Cu<sub>0,06</sub>% PELA EQUAÇÃO DE SCHERRER**

Nº de picos	Posição do pico (2 $\Theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito	Média
1	25,38	1,02	7,98	13,22
2	27,50	0,48	17,16	
3	36,20	0,45	18,58	
4	37,98	1,24	6,75	
5	41,35	0,43	19,60	

**TABELA H – CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA m-TiO<sub>2</sub> Cu<sub>0,6</sub>% EQUAÇÃO DE SCHERRER**

Nº de picos	Posição do pico (2 $\Theta$ )	FWHM	Tamanho do Cristalito	Média
1	25,35	1,08	7,57	18,91
2	27,48	0,36	22,96	
3	36,11	0,35	23,91	
4	38,28	1,67	5,03	
5	41,29	0,35	24,60	

## ANEXO 2. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos científicos publicados decorrentes do Doutorado

- **Albornoz Marin S, de Oliveira S, Peralta-Zamora P.** Photocatalytic degradation of phenol by core–shell Cu@TiO<sub>2</sub> nanostructures under visible radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2022) 433 114129.

### Artigos científicos publicados decorrentes do estágio no exterior do Doutorado

- **Denchy, M. A.; Wang, L.; Hansen, L.; Bilik, B. R.; Albornoz, S.; Lizano, F.; Bowen, K. H.** Ultrasmall Cluster Model for Investigating Single Atom Catalysis: Dehydrogenation of 1-Propanamine by Size-Selected Pt<sub>1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Clusters Supported on HOPG *Journal of Physical Chemistry A* (2022) 126(42) 7578-7590.

### Artigos científicos submetidos

- **Denchy, M. A.; Wang, L.; Hansen, L.; Bilik, B. R.; Albornoz, S.; Lizano, F.; Bowen, K. H.** On the Nature of HOPG-Supported Pt<sub>1</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its Decomposition of a Nerve Agent Simulant: A Cluster Model of a Single Atom Catalyst Active Site. (Submitted to *Physical Chemistry Chemical Physics* 2022).
- **Denchy, M. A.; Wang, L.; Bilik, B. R.; Hansen, L.; Albornoz, S.; Lizano, F.; Bowen, K. H.** Effect of a Single Platinum Atom within a Small Metal Oxide Cluster: Reaction of DMMP with Size-Selected Pt<sub>1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Supported on HOPG (Submitted to *The Journal of Physical Chemistry Part: Part A: Molecules, Clusters, and Aerosols* 2022).

### Participação em eventos

- XIV Latin American Symposium on Environmental Analytical Chemistry, IX National Meeting on Environmental Chemistry, XII Workshop on Recent Advances on Sample Preparation and II CORSAN Seminar on Research and Innovation 2019.

- XAYNAN Workshop - International Sirius Workshop on X-ray Nanospectroscopy, Nanodiffraction and Nanoimaging. 2021 by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), part of the Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM).
- V Escola de Inverno de Quimiometria 2021 14 a 25 de junho de 2021
- IV WQI Workshop de Química Inorgânica da UFAM
- Workshop Online Técnicas de Caracterización de electrodos de óxidos semicondutores para procesos foto catalíticos y de fotooxidación avanzada 2022.
- 5<sup>th</sup> IBEROAMERICAN CONFERENCE ON ADVANCES OXIDATION TECHNOLOGIES 2022.

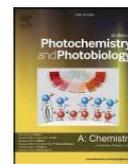
### **Apresentação de trabalho em Congresso**

- S. L. Albornoz Marin, T. J. J. P. Martins. P.G. Peralta-Zamora. Cu/TiO<sub>2</sub> nanostructures: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity under UV-vis radiation and Visible light. 5<sup>th</sup> IBEROAMERICAN CONFERENCE ON ADVANCES OXIDATION TECHNOLOGIES. Cusco- PERU. 2022. (Pôster).
- S. L. Albornoz Marin, J.T. Schneider, T.J.J.P. Martins, M.M. Vidotti<sup>1</sup>, P.G. Peralta-Zamora. ZnO and CuO a simple synthesis and application on heterogeneous photocatalytic degradation. 5<sup>th</sup> IBEROAMERICAN CONFERENCE ON ADVANCES OXIDATION TECHNOLOGIES. Cusco-PERU. 2022. (Pôster).
- S. L. Albornoz Marin, P.G. Peralta-Zamora. Fotodeposição in situ de Cu em TiO<sub>2</sub> como catalisador para a oxidação de fenol sob radiação UV/visível. Rede Latino-americana de Processos Oxidativos Avançados LATIN AOPs.Fotocatálisis Workshop Online 2021. (Apresentação Oral).
- S. L. Albornoz Marin, P.G. Peralta-Zamora. XIV Latin American Symposium on Environmental Analytical Chemistry, IX National Meeting on Environmental Chemistry, XII Workshop on Recent Advances on Sample Preparation and II CORSAN Seminar on Research and Innovation 2019. (Pôster).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry &amp; Photobiology, A: Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jphotochem](http://www.elsevier.com/locate/jphotochem)

## Photocatalytic degradation of phenol by core-shell Cu@TiO<sub>2</sub> nanostructures under visible radiation

Sandra Liliana Albornoz Marin<sup>a,b,\*</sup>, Sheila Catarina de Oliveira<sup>a</sup>, Patricio Peralta-Zamora<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Advanced Techniques for Waste Treatment -TECNOTRATER, Department of Chemistry, Federal University of Paraná, 81530-000 Curitiba, PR, Brazil

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, MD 21218, USA

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Plasmonic activation  
Solar radiation  
Visible light  
Degradation

### ABSTRACT

Even allowing high degradation efficiency, TiO<sub>2</sub> does not support many large-scale applications, mainly due to the high operational cost related to the use of artificial radiation sources. On the other hand, it is well known that the TiO<sub>2</sub> response to solar radiation can be increased by association with noble metals, due to the phenomenon of surface plasmonic resonance. Thus, the present study aimed to prepare copper nanoparticles and their incorporation into commercial titania (Evonik Aeroxide P-25) by the wet impregnation method. Characterization studies confirmed the formation of a core-shell nanostructure (Cu@TiO<sub>2</sub>) formed by irregular shape particles with a mean size between 20 and 30 nm. The incorporation of Cu significantly reduced the optical bandgap energy (E<sub>g</sub>) of the materials, ranging from 3.17 eV for TiO<sub>2</sub> P-25 to 2.67 eV for Cu@TiO<sub>2</sub> materials containing 3.0% of copper. Characterization studies carried out by cathodoluminescence shown that high concentrations of copper reduced the lifetime of photogenerated electrons and holes, which suggests its role as a charge recombination center. Thus, the presence of copper decreased the efficiency of TiO<sub>2</sub> on the UV-Vis mediated photocatalytic degradation of phenol, while in the presence of visible radiation only Cu@TiO<sub>2</sub> materials containing 0.5% of copper showed high degradation efficiency.

### 1. Introduction

Since the 1990s, when heterogeneous photocatalysis was considered an emerging technology for water treatment [1], numerous studies have reported the efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts [2]. More recently, several studies have shown the high degradation capacity of photocatalysis against emerging pollutants, which indicates a promising potential as a wastewater treatment system [3].

In general, the degradation efficiency provided by TiO<sub>2</sub>-photocatalysis against recalcitrant molecules is superior to any other chemical system. However, photocatalysis shows relevant drawbacks that hinder large-scale applications and prevent its consolidation as a concrete technological alternative for the treatment of aqueous waste [4]. These limitations are related to the fast recombination of the photogenerated electron/hole pairs, which critically reduces the quantum yield of the process, and the need for artificial sources of UV radiation, due to the wide bandgap of TiO<sub>2</sub> [5].

To overcome these difficulties, many efforts were dedicated to the

modification of TiO<sub>2</sub>, incorporating sensitizing agents that enable its activation by solar radiation and electron acceptor agents that minimize the recombination process. For this purpose, many studies have proposed the modification of photocatalysts with noble metals, such as Au, Ag, Pt and Pd. These metals promote the transfer of photogenerated electrons from TiO<sub>2</sub> through the Schottky junction and also allow their activation by visible radiation due to the localized surface plasmon resonance (LSPR) [5].

In addition to traditional noble metals, copper has shown an excellent potential for the modification of TiO<sub>2</sub>, at significantly lower costs [6]. Moreover, its various oxidation states enable different types of TiO<sub>2</sub> modification, including the doping of the crystal lattice by copper ions [7], the coupling with copper oxides [8], and the loading of metallic copper [9].

Particularly relevant is the modification of TiO<sub>2</sub> with copper nanoparticles, due to the positive effects on ultraviolet and visible photocatalysis. In ultraviolet photocatalysis, the lower Fermi energy level of copper nanoparticles allows the flow of photogenerated electrons, which favors the charge separation process and increases the quantum

\* Corresponding authors at: Laboratory of Advanced Techniques for Waste Treatment -TECNOTRATER, Department of Chemistry, Federal University of Paraná, 81530-000 Curitiba, PR, Brazil (S.L.A. Marin).

E-mail addresses: [sandra.albornoz@ufpr.br](mailto:sandra.albornoz@ufpr.br) (S.L. Albornoz Marin), [zamora@ufpr.br](mailto:zamora@ufpr.br) (P. Peralta-Zamora).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114129>

Received 12 February 2022; Received in revised form 13 June 2022; Accepted 2 July 2022

Available online 6 July 2022

1010-6030/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Ultrasmall Cluster Model for Investigating Single Atom Catalysis: Dehydrogenation of 1-Propanamine by Size-Selected Pt<sub>1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Clusters Supported on HOPG

Published as part of *The Journal of Physical Chemistry virtual special issue "Honoring Michael R. Berman"*.

Michael A. Denchy, Linjie Wang, Benjamin R. Bilik, Lucas Hansen, Sandra Albornoz, Francisco Lizano, Nicolas Blando, Zachary Hicks, Gerd Gantefoer, and Kit H. Bowen\*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c03149>



Read Online

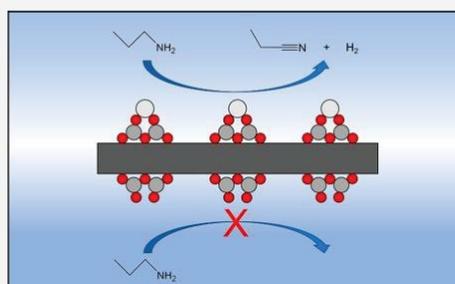
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The selective dehydrogenation of hydrocarbons and their functionalized derivatives is a promising pathway in the realization of endothermic fuel systems for powering important technologies such as hypersonic aircraft. The recent surge in interest in single atom catalysts (SACs) over the past decade offers the opportunity to achieve the ultimate levels of selectivity through the subnanoscale design tailoring of novel catalysts. Experimental techniques capable of investigating the fundamental nature of the active sites of novel SACs in well-controlled model studies offer the chance to reveal promising insights. We report here an approach to accomplish this through the soft landing of mass-selected, ultrasmall metal oxide cluster ions, in which a single noble metal atom bound to a metal oxide moiety serves as a model SAC active site. This method allows the preparation of model catalysts in which monodispersed neutral SAC model active sites are decorated across an inert electrically conductive support at submonolayer surface coverage, in this case, Pt<sub>1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> clusters supported on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). The results contained herein show the characterization of the Pt<sub>1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/HOPG model catalyst by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), along with an investigation of its reactivity toward the functionalized hydrocarbon molecule, 1-propanamine. Through temperature-programmed desorption/reaction (TPD/R) experiments it was shown that Pt<sub>1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/HOPG decomposes 1-propanamine exclusively into propionitrile and H<sub>2</sub>, which desorb at 425 and 550 K, respectively. Conversely, clusters without the single platinum atom, that is, Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/HOPG, exhibited no reactivity toward 1-propanamine. Hence, the single platinum atom in Pt<sub>1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/HOPG was found to play a critical role in the observed reactivity.



### INTRODUCTION

Endothermic fuel systems are increasingly attractive for their potential role in a variety of technological applications, such as in hypersonic aircraft.<sup>1,2</sup> Such systems require molecular species that can absorb energy to undergo a transformation into product species which are either themselves consumable as fuel or, at the very least, not inhibitive to successive conversion cycles. Much of the work in this area has focused on the thermal decomposition of hydrocarbons.<sup>3,4</sup> Of particular promise is the selective dehydrogenation of hydrocarbons, i.e., the dehydrogenation of alkanes to alkenes, which in principle can make effective use of excess thermal energy present in the system to drive the formation of partially dehydrogenated hydrocarbons and H<sub>2</sub>.<sup>5–7</sup> The selective dehydrogenation of alkanes to alkenes requires the activation and cleavage of C–H bonds, which typically have a greater bond enthalpy than the C–C bonds within a given alkane molecule. This presents a serious problem during the elevated

temperatures required in applications like that of endothermic fuel systems, in which the thermal cracking resulting from C–C bond cleavage is especially problematic. Hence, the use of a proper catalyst, promoting the selective activation and cleavage of C–H bonds, while minimizing the propensity for breaking C–C bonds, is therefore required in such applications.

C–H bonds are known to be closed-shell  $\sigma$  orbitals,<sup>8</sup> requiring activation via a metal or metal oxide catalyst to accomplish practical selective dehydrogenation.<sup>9</sup> By far the most prominent metal catalyst species used for the selective

Received: May 6, 2022

Revised: August 22, 2022



ACS Publications

© XXXX American Chemical Society

A

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c03149>  
 J. Phys. Chem. A XXXX, XXX, XXX–XXX