



20° CBCat  
CONGRESSO BRASILEIRO  
DE CATÁLISE

SÃO PAULO

01 a 05 de Setembro de 2019



## Reativação e reutilização de fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> dopados com enxofre em baixa temperatura

Rodrigo T. Bento<sup>1,2\*</sup>, Olandir V. Correa<sup>1</sup>, Marina F. Pillis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil.

<sup>2</sup>Universidade São Judas Tadeu, São Paulo - Brasil.

\*Autor para correspondência: rodrigo.bento@ipen.br.

### Resumo-Abstract

**RESUMO** - O presente estudo avaliou a possibilidade de reutilização fotocatalítica dos filmes de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) dopados com enxofre em baixa temperatura. Os filmes foram crescidos por deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) a 400°C. A dopagem com enxofre foi realizada a 50°C por um processo semelhante ao utilizado na dessulfuração do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). O comportamento fotocatalítico e a durabilidade dos filmes foram medidos a partir da degradação do corante alaranjado de metila sob luz visível por vários ciclos. Os filmes são formados apenas pela fase cristalina anatase. Os resultados demonstraram que não houve modificações estruturais ou diferenças significativas na morfologia dos filmes após a sua utilização. Os filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com enxofre apresentaram uma excelente atividade fotocatalítica, com uma eficiência de 72,1% sob luz visível. Os experimentos de durabilidade sugerem que, mesmo com a impregnação de corante na superfície do catalisador, os filmes de TiO<sub>2</sub> dopados apresentaram boa estabilidade fotocatalítica após diversas horas de uso, o que permite sua aplicação prática no tratamento e purificação da água sob luz solar com elevada eficiência.

*Palavras-chave:* dióxido de titânio, MOCVD, H<sub>2</sub>S, atividade fotocatalítica, reutilização.

**ABSTRACT** - The present study evaluated the possibility of photocatalytic recyclability of the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) films sulfur-doped at low temperature. The films were grown by metallorganic chemical vapor deposition (MOCVD) at 400 °C. Sulfur doping was carried out at 50 °C by a process similar to that used in the desulfurization of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S). The photocatalytic behavior and the durability of the films were measure by monitoring the methyl orange dye degradation under visible light for several cycles. The films are formed only for the anatase crystalline phase. The results demonstrated that no structural modifications or significant differences in the morphology of the films occurred after their. The sulfur doped-TiO<sub>2</sub> films presented excellent photocatalytic activity, with an efficiency of 72.1% under visible light. The durability experiments suggest that even with the dye impregnation on the catalyst surface, the doped-TiO<sub>2</sub> films show good photocatalytic stability after several hours of use, which allows their practical application for water treatment and purification under sunlight with high efficiency.

*Keywords:* titanium dioxide, MOCVD, H<sub>2</sub>S, photocatalytic activity, recyclability.

### Introdução

Fotocatálise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) utilizado como uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais e descontaminação ambiental (1). Este método é baseado na formação de radicais hidroxila (OH<sup>\*</sup>), a partir do emprego de um material semicondutor ativado por radiação solar (2). Embora já existam muitos trabalhos voltados ao uso de semicondutores como catalisadores, ainda há poucos dados quanto à sua utilização na forma de filme suportado – o que facilitaria a manipulação, a reativação e, subsequentemente, o reuso do material (3). A possibilidade de reutilização dos materiais catalisadores é um importante

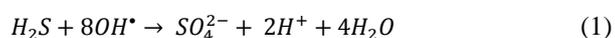
diferencial, necessário para aplicações práticas de fotocatalise heterogênea no tratamento de água de maneira eficiente. Diversos problemas decorrem do uso prático de catalisadores durante o processo fotocatalítico, especialmente quando se utiliza uma suspensão (4,5). A separação do catalisador das suspensões é um processo difícil e de custo elevado. Além disso, partículas suspensas tendem a se agregar, principalmente em altas concentrações. Desta maneira, estudos abordando o emprego de filmes de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) vêm sendo desenvolvidos a fim de melhorar a recuperação do catalisador e obter um alto desempenho fotocatalítico (6-8).



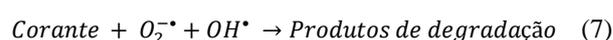
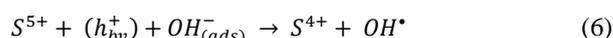
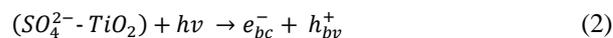
Filmes de  $TiO_2$  têm sido amplamente investigados como um tipo promissor de catalisador na remoção e tratamento de contaminantes orgânicos da água e do ar (9). A estrutura cristalina do  $TiO_2$  tem grande influência sobre as suas propriedades fotocatalíticas (4). Tanto a fase anatase quanto a fase rutilo apresentam fotoatividade. No entanto, a fase anatase é a mais eficiente devido à sua estrutura, que pode apresentar zonas com deficiência de oxigênio, promovidas por centros de  $Ti^{3+}$ , que atuam como armadilhas de elétrons, e reduzem a velocidade de recombinação elétron/buraco (10). Os filmes de  $TiO_2$  podem ser obtidos por diferentes métodos, destacando-se o sol-gel (11) e a deposição química em fase vapor (CVD) (5,7,9). A técnica CVD apresenta vantagens importantes, como elevada taxa de deposição, estequiometria bem definida, e capacidade de revestir com eficiência superfícies de geometria complexa, promovendo a síntese de filmes homogêneos, importante atributo para a aplicação prática de tais catalisadores (12).

A modificação das propriedades estruturais e de superfície dos catalisadores de  $TiO_2$  suportados, a partir da dopagem com íons metálicos e não-metálicos, visa melhorar sua eficiência e fotoestabilidade (6,13). Dentre os elementos químicos utilizados como dopantes, nitrogênio é o mais estudado. No entanto, pesquisas direcionadas à dopagem do  $TiO_2$  com enxofre (S) têm apresentado bons resultados em para aplicações ambientais (14-16).

Recentemente foi demonstrada a possibilidade do emprego do gás sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) como precursor de enxofre para a dopagem do  $TiO_2$  em baixa temperatura (8,17). Tais catalisadores foram obtidos por meio de um processo semelhante ao realizado para a dessulfurização do  $H_2S$ , em temperaturas entre 50 e 150°C. Segundo os autores, a decomposição e adsorção do  $H_2S$  na superfície do  $TiO_2$  a baixa temperatura ocorre devido à presença de radicais  $OH^\bullet$ , conforme Eq. 1 (8), que oxidam o enxofre e, conseqüentemente, ocorre a formação de grupos sulfato  $SO_4^{2-}$  na superfície do filme, e ligações Ti-O-S na estrutura do semiconductor (17,18).



Os resultados obtidos demonstraram que o filme de  $TiO_2$  não dopado apresenta fotoatividade somente sob a exposição à radiação ultravioleta (UV). A dopagem com S permitiu a ativação do  $TiO_2$  sob luz visível, e o filme tratado termoquimicamente a 50°C apresentou a melhor atividade fotocatalítica, com uma eficiência fotocatalítica em torno de 70% de degradação do corante alaranjado de metila (17). O mecanismo geral para a fotocatalálise heterogênea utilizando filmes de  $TiO_2$  sulfatados segue as etapas descritas pela equações a seguir:



No entanto, mesmo diante de tais resultados promissores para o seu emprego prático, estudos voltados à reativação e reaproveitamento dos fotocatalisadores sulfatados ainda são pouco abordados na literatura, e os efeitos da exposição aos experimentos após diversos ciclos fotocatalíticos sob luz visível não foram discutidos. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivos avaliar a possibilidade de reutilização de filmes de  $TiO_2$  dopados com S no processo de fotodegradação do corante alaranjado de metila sob luz visível. Os catalisadores foram obtidos pela técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), uma área específica do CVD, e subsequentemente dopados a 50°C em atmosfera de  $H_2/H_2S$ .

## Experimental

### Crescimento dos filmes de $TiO_2$

Filmes de  $TiO_2$  com 470 nm de espessura foram crescidos pelo processo MOCVD em um reator horizontal descrito anteriormente por Bento et al. (8). O reator foi projetado e desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Filmes Finos e Revestimentos do CCTM-IPEN. Os filmes foram crescidos sobre lâminas de borossilicato (25x76x1 mm) previamente lavadas em uma solução aquosa a 5%v.  $H_2SO_4$  em água deionizada, enxaguadas abundantemente em água deionizada, secas com  $N_2$ , e imediatamente inseridas no reator. Os filmes foram crescidos a 400 °C sob pressão de crescimento fixada em 50 mbar. Estudos anteriores mostraram que a maior eficiência fotocatalítica ocorre para os filmes de  $TiO_2$  crescidos nesta condição (4,17). O precursor organometálico tetraisopropóxido de titânio (TTiP) (99,999%, Sigma-Aldrich Co.) foi utilizado como fonte de titânio e oxigênio.  $N_2$  foi empregado como gás de arraste, e como gás vetor. A temperatura do borbulhador contendo o TTiP foi mantida a 39 °C. Os fluxos do precursor TTiP e do  $N_2$  foram fixadas em 0,5 slm. As linhas de condução de gás são feitas de aço inoxidável e são mantidas aquecidas para evitar condensação e pirólise prematura do precursor. Realizada a configuração das variáveis, o processo tem início com a liberação do fluxo do precursor na linha após atingida a temperatura de trabalho.

### Dopagem dos catalisadores com enxofre

Os filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos foram dopados com S por meio de um tratamento termoquímico realizado em forno tubular na temperatura de 50 °C por 60 minutos, sob atmosfera de H<sub>2</sub>-2v.% H<sub>2</sub>S, com fluxo constante de 0,2 slm. Tanto o aquecimento das amostras, quanto o resfriamento até a temperatura ambiente foram realizados sob atmosfera inerte de argônio. O S presente no gás de saída foi neutralizado em uma solução aquosa de NaOH. A seguir, o gás passou por uma solução do indicador colorido CuSO<sub>4</sub>, e foi liberado para a atmosfera.

### Caracterização dos filmes

Os filmes foram analisados por difratometria de raios X (DRX, *Rigaku Multiflex*), com ângulo rasante fixo em 5° no intervalo de 5° a 80°, microscopia de força atômica (AFM, *SPM Bruker NanoScope IIIA*), com frequência de varredura de 0,601 Hz para uma área de 2 μm x 2 μm, e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Thermo Nicolet Nexus 870*), na região de 500 a 2500 cm<sup>-1</sup>, com a finalidade de observar as possíveis alterações na estrutura cristalina, rugosidade, morfologia, e composição dos catalisadores após diversos ciclos fotocatalíticos. Antes das análises, os filmes foram submetidos ao processo de limpeza das superfícies a partir do uso de álcool etílico.

### Reativação e durabilidade dos catalisadores

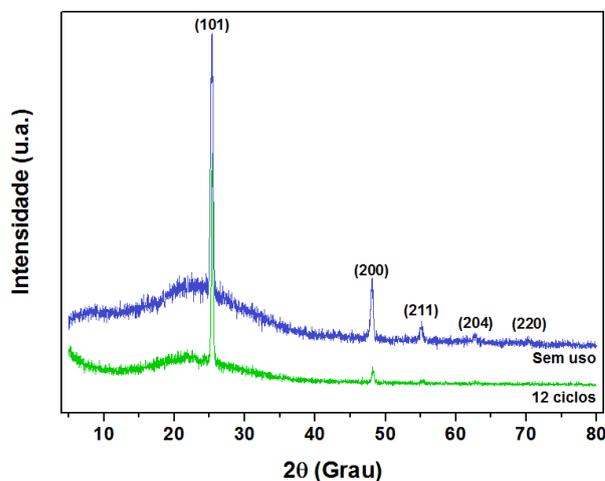
A durabilidade dos filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com enxofre foi avaliada pela degradação do corante alaranjado de metila após diversos ciclos fotocatalíticos sob luz visível (*Royal Philips Electronics*; 240 W; λ = 400~700 nm). Cada ciclo é composto por 5 h de teste, sendo feitas medidas a cada 60 min. Os ensaios foram realizados em um reator fotocatalítico descrito por Bento e Pillis (1). A concentração inicial do corante, o pH da solução e o volume foram os mesmos utilizados nos estudos anteriormente desenvolvidos pelo grupo (4,8,17). As mudanças na concentração do corante foram acompanhadas por espectroscopia UV-Vis (*Global Trade Technology*) através do pico característico do grupo cromóforo em λ = 464 nm. Para reativação dos catalisadores, ao término de cada ciclo fotocatalítico, os filmes foram lavados individualmente com etanol por 10 min, enxaguados com água deionizada e secos com N<sub>2</sub>. O respectivo método de reativação foi definido a partir de estudos anteriores (3).

## Resultados e Discussão

### Análise estrutural e morfológica dos catalisadores sulfatados

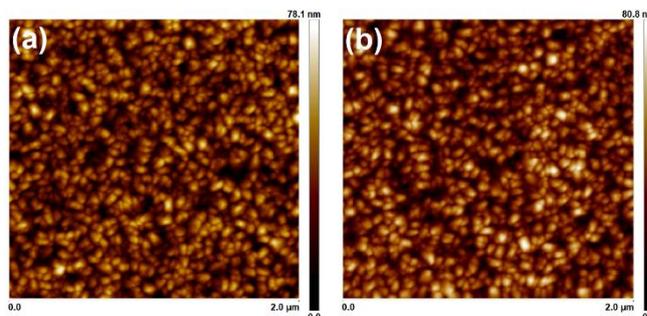
A cristalinidade e as fases formadas nos catalisadores crescidos por MOCVD e submetidos a diversos ciclos fotocatalíticos foram investigadas por DRX, conforme mostrado na Fig. 1. Observa-se que os filmes de TiO<sub>2</sub>

apresentam boa cristalinidade, e são formados predominantemente pela fase cristalina anatase (2,8,14), de acordo com a ficha padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) No. 21-1272. Os resultados apontam que, após a reutilização dos catalisadores por 12 ciclos fotocatalíticos de 300 min cada, os filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com S exibem os mesmos picos característicos. Tal comportamento sugere que não houve alteração da estrutura do catalisador com a realização dos experimentos de degradação do corante de laranja de metila ou exposição ao ar, indicando sua excelente estabilidade. Além disso, os resultados também sugerem que não ocorreu dissolução ou delaminação dos filmes – importante atributo para a aplicação prática dos mesmos.



**Figura 1.** Espectros de DRX dos filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com enxofre, antes e após sua utilização na degradação do corante alaranjado de metila sob luz visível durante 12 ciclos fotocatalíticos. Os filmes foram crescidos sobre substratos de borossilicato por MOCVD a 400 °C.

A Fig. 2 apresenta as imagens da superfície dos filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com enxofre, obtidas por AFM. Não foram observadas diferenças significativas na morfologia dos filmes antes ou após os testes de fotocatalise.



**Figura 2.** Imagens de AFM da topografia dos filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos sobre substratos de borossilicato por MOCVD a 400 °C, e dopados com enxofre a partir da mistura gasosa de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S em baixa temperatura: (a) superfície do catalisador sem uso; (b) superfície do catalisador após 12 ciclos fotocatalíticos.

A superfície dos filmes exibe pequenos grãos arredondados e alguns poros, morfologia característica da presença dos grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  formados na superfície dos catalisadores a partir do processo de dopagem com S em baixa temperatura (17). A Tab. 1 apresenta os valores de tamanho médio de grãos e rugosidade RMS (*Root Mean Square*) dos filmes antes e após os ensaios. Para o catalisador sem uso, os valores encontrados foram de 104 nm e 8,6 nm, respectivamente. Depois de 12 ciclos fotocatalíticos, o filme exibiu um tamanho médio de grão de 112 nm e uma rugosidade RMS de 9,1 nm. Tais valores são favoráveis para aplicações fotocatalíticas, uma vez que o contato da substância poluente adsorvida com a superfície do catalisador é facilitado, e conseqüentemente resulta no aumento da eficiência fotocatalítica dos filmes (12,19).

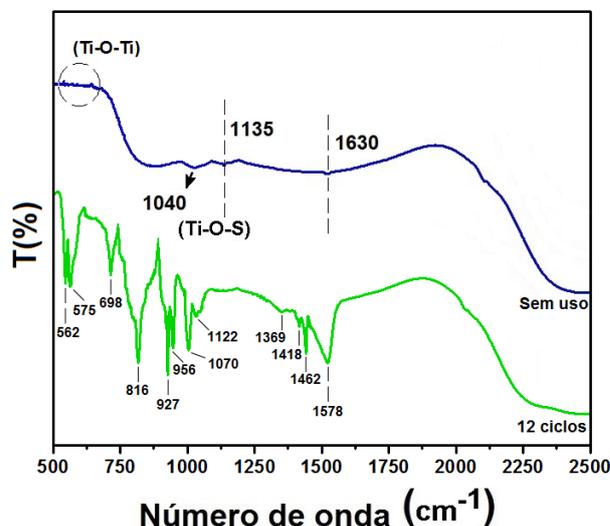
**Tabela 1.** Características morfológicas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  dopados com S em baixa temperatura, antes e após sua aplicação ao longo de 12 ciclos fotocatalíticos.

|                | Tamanho médio de grão [nm] | Rugosidade RMS [nm] |
|----------------|----------------------------|---------------------|
| Sem uso        | 104                        | 8,6                 |
| Após 12 ciclos | 112                        | 9,1                 |

A Fig. 3 exibe os espectros de FTIR dos filmes de  $\text{TiO}_2$  dopados com enxofre, antes e após os experimentos de fotodegradação do corante alaranjado de metila por 12 ciclos. O filme sem uso apresentou uma longa banda de absorção na faixa de 500-700  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de alongamento simétrico da ligação Ti-O (17,20). A banda de absorção em 1630  $\text{cm}^{-1}$  refere-se aos grupos hidroxila adsorvidos na superfície dos filmes. Os dois picos de absorbância em torno de 1040  $\text{cm}^{-1}$  e 1135  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença das ligações Ti-O-S (14), o que confirma a incorporação do S na estrutura do  $\text{TiO}_2$ . A banda em 1135  $\text{cm}^{-1}$  representa uma vibração S-O, característica dos grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes na superfície do catalisador.

Por outro lado, após a realização dos ensaios fotocatalíticos, é possível observar uma alteração no perfil do espectro FTIR do filme entre 500 e 1625  $\text{cm}^{-1}$ . O resultado sugere a impregnação de moléculas do corante na superfície do catalisador com a sua utilização. As bandas observadas em 562  $\text{cm}^{-1}$  e 575  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramento C-S, o que sugere a formação de novos produtos a partir do processo de fotodegradação, com um anel aromático sulfonado ou anel benzeno (21). As vibrações de estiramento C-H do anel de benzeno estão localizadas em 698  $\text{cm}^{-1}$ , 816  $\text{cm}^{-1}$  e 956  $\text{cm}^{-1}$ . Os dois picos de absorbância em torno de 1070  $\text{cm}^{-1}$  e 1122  $\text{cm}^{-1}$  referem-se à vibração S=O (21). As vibrações C-N foram atribuídas à banda em 1369  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração N=N aparece em torno de 1418  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1462  $\text{cm}^{-1}$  e 1578  $\text{cm}^{-1}$  indicam a vibração C-C da estrutura do benzeno (22). Tal comportamento sugere uma possível saturação superficial

dos sítios de adsorção do filme, mesmo após a reativação do catalisador.



**Figura 3.** Espectros de FTIR dos filmes de  $\text{TiO}_2$  dopados com enxofre, antes e após sua utilização na degradação do corante alaranjado de metila sob luz visível durante 12 ciclos fotocatalíticos. Os filmes foram crescidos sobre substratos de borossilicato por MOCVD a 400 °C.

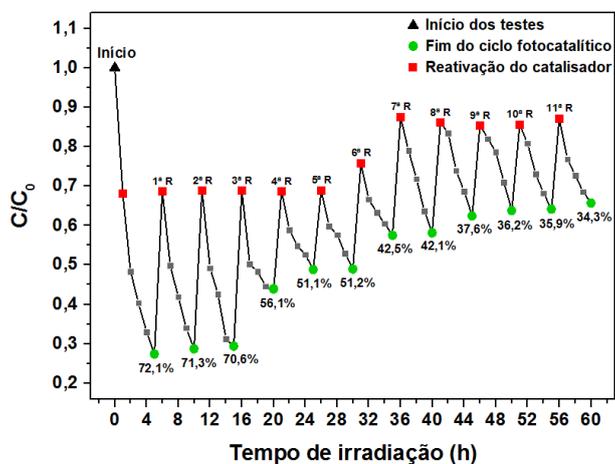
#### Atividade fotocatalítica dos filmes

O espectro eletromagnético da luz solar é composto por três tipos de radiação: ultravioleta, luz visível e infravermelho. O comprimento de onda da luz visível corresponde a 45% da energia total da radiação proveniente do Sol (23). Diante disso, a fotoativação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  na região visível do espectro torna-se um aspecto promissor, tendo em vista a otimização do aproveitamento da radiação solar, bem como permite sua aplicação prática em ambientes internos a partir do emprego de lâmpadas de luz que emitem no espectro do visível ( $\lambda = 400-700$  nm) (8,17). A atividade fotocatalítica dos filmes de  $\text{TiO}_2$  dopados com S foi avaliada pela degradação do corante alaranjado de metila sob irradiação de luz visível. A durabilidade dos filmes foi observada durante a exposição dos filmes a 12 ciclos fotocatalíticos de 5 h cada, todos nas mesmas condições, contabilizando um total de 60 h de ensaio. Para reativação superficial dos catalisadores, os filmes foram lavados individualmente com etanol ao término de cada ciclo. O uso do etanol na limpeza dos catalisadores suportados permite eliminar ou remover parcialmente o corante adsorvido na superfície do filme, resultando na manutenção da área superficial e dos sítios de adsorção (3).

Considerando-se a lei de Beer-Lambert (4,24), a eficiência fotocatalítica dos filmes ( $E_f$ ) pode ser calculada de acordo com a equação:

$$E_f(\%) = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (8)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial do poluente modelo, e  $C$  é a concentração do poluente no instante  $t$  de exposição à radiação e ao catalisador. A Fig. 4 mostra a curva de variação da concentração do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz visível do filme de  $TiO_2$  dopado ao longo de 12 ciclos. Observa-se que o filme apresentou um desempenho fotodegradativo inicial de 72,1% em 5 h de ensaio. A atividade fotocatalítica do filme se manteve em torno dos 70% nos 3 primeiros ciclos, totalizando 16 h de uso com excelente comportamento de fotodegradação do poluente modelo. Tal estabilidade fotocatalítica encontrada no processo pode ser atribuída à não alteração da composição e morfologia dos catalisadores, conforme observado na etapa de caracterização. A partir da 3ª reativação, no entanto, houve uma perda de fotoatividade, no qual o  $TiO_2$  dopado exibe uma eficiência média de 52,8% entre o 4º e o 6º ciclo fotocatalítico. A atividade fotocatalítica diminuiu ligeiramente no 7º e 8º ciclos, onde as eficiências de fotodegradação obtidas foram de 42,5% e 42,1%, respectivamente. Por fim, entre o 9º e o 12º ciclo fotocatalítico, a fotoatividade dos filmes estabilizou-se em torno de 35%.



**Figura 4.** Eficiência fotocatalítica dos filmes de  $TiO_2$  dopados com enxofre durante 12 ciclos fotocatalíticos, com um total de 60 h de experimento sob luz visível. Os filmes foram crescidos sobre substratos de borossilicato por MOCVD a 400 °C. O comportamento dos fotocatalisadores foi observado na degradação do corante alaranjado de metila, concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup>, pH = 2, e volume de 40 mL.

É possível observar que, ao longo dos 6 primeiros ciclos fotocatalíticos, o comportamento dos filmes no início dos experimentos de degradação foi similar. A principal atividade fotocatalítica dos filmes de  $TiO_2$  ocorre na primeira hora de ensaio. Esse efeito é causado pelos adsorbatos induzidos pela rápida degradação inicial, e que podem impedir novas reações fotocatalíticas (25). A partir da 6ª reativação há um leve decréscimo da fotoatividade inicial, que pode estar relacionado com a impregnação de

corante na superfície do catalisador, inibindo sua atividade, conforme resultado encontrado na análise por FTIR. Com o aumento da concentração de corante impregnado na superfície do filme, pode ocorrer a redução da formação dos buracos eletrônicos ( $h^+$ ) e dos radicais  $OH^•$  na superfície do catalisador, uma vez que os sítios fotoativos estão bloqueados por íons do corante (4,26). Além disso, tal ação pode promover uma redução da cinética da reação de fotodegradação, possivelmente em função da saturação do catalisador pelo corante (27).

O uso do etanol para reativação superficial dos filmes de  $TiO_2$  dopados com S apresentou um bom funcionamento para um número limitado de ciclos fotocatalíticos. Futuras pesquisas serão realizadas a fim de aumentar esse número de reutilizações. Os resultados obtidos sustentam a possibilidade de reutilização dos filmes. Os experimentos de durabilidade demonstraram que os catalisadores apresentam uma boa estabilidade após diversos ciclos fotocatalíticos, e que sua reutilização é possível por vários ciclos, o que permite sua aplicação prática com alta eficiência. Os resultados sugerem que os filmes de  $TiO_2$  crescidos por MOCVD e dopados com S a partir da dessulfurização do  $H_2S$  em baixa temperatura são promissores catalisadores para o tratamento e purificação da água sob luz visível com elevado rendimento.

## Conclusões

O presente trabalho apresentou uma avaliação preliminar da possibilidade de reativação superficial e reutilização fotocatalítica dos filmes de  $TiO_2$  crescidos sobre substratos de borossilicato a 400 °C pelo método MOCVD e posteriormente dopados com enxofre. A dopagem foi realizada a 50 °C por um processo semelhante ao utilizado para a dessulfuração do  $H_2S$  em fase gasosa. A fase cristalina anatase foi identificada nos filmes tanto antes quanto após os testes de fotodegradação do corante alaranjado de metila sob luz visível. Os resultados obtidos demonstraram que os filmes apresentam uma excelente atividade fotocatalítica sob luz visível, com uma eficiência de 72,1% de degradação do corante em 5 h de ensaio. Os experimentos de reutilização indicam que os filmes apresentam uma excelente fotoestabilidade mesmo depois de 16 h de uso. A partir do 4º ciclo fotocatalítico houve uma ligeira perda de atividade, até sua estabilização em, aproximadamente, 35%, que pode estar relacionada com o efeito da impregnação do corante na superfície do filme. Tal comportamento sugere que o método de reativação superficial com etanol não foi suficiente para eliminar completamente os contaminantes adsorvidos. No entanto, os resultados de durabilidade sustentam a possibilidade de reutilização dos no tratamento e purificação da água de maneira prática e altamente eficiente.



## CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE

SÃO PAULO

01 a 05 de Setembro de 2019



### Agradecimentos

Os autores agradecem as agências CAPES, CNPq (Proc. 168935/2018-0), e FAPESP (Proc. 05/55861-4) pelo suporte financeiro.

### Referências

1. R.T. Bento, M.F. Pillis in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, Y. Dongfang Ed.; InTech, London, 2018, 211-226.
2. O.A. Krysiak; P.J. Barczuk; K. Bienkowski; T. Wojciechowski; J. Augustynski, *Catal. Today*. **2019**, 321-322, 52-58.
3. L. Lin; H. Wang; H. Luo; P. Xu, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2015**, 307-308, 88-98.
4. B.A. Marcello, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2015.
5. X. Zhang; M. Zhou; L. Lei, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 73-79.
6. M. Dhayal; R. Kapoor; P.G. Sistla; R.R. Pandey; S. Kar; K.K. Saini; G. Pande, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **2014**, 37, 99-107.
7. S. Krumdieck; R. Gorthy; J.G. Land; A.J. Gardecka; M.I.J. Polson; R. Boichot; C.M. Bishop; J.V. Kennedy, *Phys. Status Solidi A* **2018**, 215(2), 1-9.
8. R.T. Bento; O.V. Correa; M.F. Pillis, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2019**, 39, 1-10.
9. A.J. Gardecka; C. Bishop; D. Lee; S. Corby; I.P. Parkin; A. Kafizas; S. Krumdieck, *Appl. Catalysis B: Environ.* **2018**, 224, 904-911.
10. J. Feltrin; M.N. Sartor; A. De Noni Jr.; A.M. Bernardin; D. Hotza; J.A. Labrincha, *Cerâmica*, **2013**, 49, 620-632, 2013.
11. M. Li; Z. Xing; J. Jiang; Z. Li; J. Kuang; J. Yin; N. Wan; Q. Zhu; W. Zhou, *Mater. Chem. Phys.* **2018**, 219, 303-310.
12. R.T. Bento; A. Ferrus Filho; M.F. Pillis; *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde* **2017**, 7, 4-17.
13. G. L.-M. Léonard; C.M. Malengreaux; Q. Mélotte; S.D. Lambert; E. Bruneel; I.V. Driessche; B. Heinrichs, *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, 4(1), 449-459.
14. C. Han; M. Pelaez; V. Likodimos; A. G. Kontos; P. Falaras; K. O'Shea; D. D. Dionysiou, *Appl. Catalysis B: Environ.* **2011**, 107, 77-87.
15. B. Anitha; C. Ravidhas; R. Venkatesh; A.M.E. Raj; K. Ravichandran; B. Subramanian; C. Sanjeeviraja, *Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostruct.* **2017**, 91, 148-160.
16. X. Yan; K. Yuan; N. Lu; H. Xu; S. Zhang; N. Takeuchi; H. Kobayashi; R. Li, *Appl. Catalysis B: Environ.* **2017**, 218, 20-31.
17. R.T. Bento, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2018.
18. F. Zhang; M. Wang; X. Zhu; B. Hong; W. Wang; Z. Qi; W. Xie; J. Ding; J. Bao; S. Sun; C. Gao, *Appl. Catalysis B: Environ.* **2015**, 170-171, 215-224.
19. O. Carp; C.L. Huisman; A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, 32, 33-177.
20. G. Yang; Z. Yan; T. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 4016-4022.
21. T. Shen; C. Jiang; C. Wang; J. Sun; X. Wang, X. Li, *RSC Advances* **2015**, 5(72), 58704-58712.
22. Q. Jiahao; Y. Feng; X. Zhang; J. Mingmin; J. Fao, *J. Col. Interf. Sci.* **2017**, 499, 151-158.
23. D. Duc La; A. Rananaware; H.P. Nguyen Thi; L. Jones; S.V. Bhosale, *Adv. Natural Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, 8(1), 015009 (8pp).
24. D.C. Harris, *Análise química quantitativa*, LTC, Rio de Janeiro, 2017.
25. F. Wang; F. Li; L. Zhang; H. Zeng; Y. Sun; S. Zhang; X. Xu, *Mater. Res. Bulletin.* **2017**, 87, 20-26.
26. N. Guettai; H.A. Amar, *Desalination* **2005**, 185, 427-437.
27. S.A. Qaradawi; S.R. Salman, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 148, 161-168.