INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 dopados com enxofre

RODRIGO TEIXEIRA BENTO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ dopados com enxofre

RODRIGO TEIXEIRA BENTO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2018

Fonte de Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
Para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

BENTO, R. T. **Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ dopados com enxofre**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

<p>Bento, Rodrigo Teixeira</p> <p>Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ dopados com enxofre / Rodrigo Teixeira Bento; orientador Marina Fuser Pillis. -- São Paulo, 2018.</p> <p>113 p.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.</p> <p>1. filmes de TiO₂. 2. MOCVD. 3. dopagem com enxofre. 4. atividade fotocatalítica. I. Pillis, Marina Fuser, orient. II. Título.</p>
--

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Rodrigo Teixeira Bento

Título: Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 dopados com enxofre.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 02 / 10 / 2018

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a: Marina Fuser Pillis

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Renato Altobelli Antunes

Instituição: Universidade Federal do ABC Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Everton Bonturim

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, a quem dedico esse trabalho, que me apoiou incondicionalmente, pelo carinho, esforço, dedicação e compreensão ao longo desta caminhada.

Agradeço à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis, pela contribuição científica, amizade e, principalmente, pela confiança, paciência e incentivo a pesquisa, ajudando-me a organizar as ideias com coerência.

Aos meus colegas de laboratório, pela amizade, incentivo e divertidos momentos de discussão acadêmica, especialmente ao Olandir Vercino Correa, pelo apoio, companhia e pelo conhecimento compartilhado durante todo o projeto.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Agradeço aos colaboradores do CCTM-IPEN Rene Ramos de Oliveira e Marcos Yovanovich, pela realização das análises de DRX; a Glauson Aparecido Ferreira Machado pela realização das análises de MEV-FEG; a Sandra Maria Cunha pela realização das análises de FTIR. A Prof.^a Dr.^a Denise Freitas Siqueira Petri, e sua aluna Karina Pandelo, do Instituto de Química da USP, pelo auxílio na realização das medidas de ângulo de contato. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e a responsável do laboratório, Bruna Massucato, pela realização das análises de XPS.

Agradeço, por fim, aos professores, funcionários e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) da USP como um todo pela oportunidade proporcionada, estimulando o meu desenvolvimento intelectual, profissional e humano.

*“É o grau de comprometimento que determina o sucesso,
não o número de seguidores.”*

- J. K. Rowling (Prof. Remo J. Lupin – *Harry Potter e as Relíquias da Morte*)

RESUMO

BENTO, Rodrigo. T. **Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 dopados com enxofre**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O presente trabalho teve como objetivos o estudo das propriedades nanoestruturais, características morfológicas e avaliação do comportamento fotocatalítico de filmes de dióxido de titânio dopados com enxofre. Os filmes de TiO_2 foram crescidos sobre borossilicato, por meio da técnica de MOCVD, na temperatura de 400 °C. O processo de dopagem com enxofre deu-se a partir do tratamento termoquímico de sulfetação, realizado sob atmosfera de H_2 / 2%v. H_2S , nas temperaturas de 50 °C, 100 °C e 150 °C, o que resultou em teores de S de 8 at.%, 3 at.% e 0,2 at.%, respectivamente. A degradação do corante alaranjado de metila foi utilizada para avaliar a atividade fotocatalítica dos filmes sob radiação ultravioleta e visível. Todos os filmes exibiram a formação da fase anatase, compostos por grãos bem definidos, e estrutura colunar densificada. Foi observada a formação de grupos SO_4^{2-} na superfície dos filmes dopados, indicando a substituição dos íons Ti^{4+} pelo cátion S^{6+} , e a formação da ligação Ti-O-S nos filmes. Os testes de degradação indicaram que os filmes de S- TiO_2 apresentam atividade fotocatalítica tanto sob radiação UV, quanto em luz visível. O filme de 8 at.% S- TiO_2 , dopado a 50 °C, exibiu o melhor comportamento fotocatalítico, com 72,1 % de degradação do corante sob luz visível. Os resultados sugerem que a dopagem com S, além de formar uma morfologia favorável ao processo de fotocatalise, promoveu um deslocamento da absorção do TiO_2 para a região do espectro visível, o que conseqüentemente permite a sua aplicação prática sob luz solar ou lâmpadas de luz visível.

Palavras-chave: filmes de TiO_2 ; MOCVD; dopagem com enxofre; atividade fotocatalítica.

ABSTRACT

BENTO, Rodrigo. T. **Study of photocatalytic activity of sulfur-doped TiO₂ films**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The present work aims the study of the nanostructural properties, morphological characteristics and photocatalytic behavior evaluation of sulfur-doped titanium dioxide films. TiO₂ films were grown on borosilicate by MOCVD at 400 °C. Sulfur doping process was carried out by the thermochemical treatment under H₂ / 2%v. H₂S atmosphere at 50 °C, 100 °C and 150 °C, which resulted in S contents of 8 at%, 3 at% and 0.2 at%, respectively. Methyl orange dye degradation was used to evaluate the photocatalytic activity of the films under UV-Vis radiation. All films exhibited the formation of the anatase phase, composed to well-defined grains, and dense columnar structure. SO₄²⁻ groups were observed on the surface of all S-doped films, indicating the substitution of the Ti⁴⁺ ions by the S⁶⁺ cation, and the formation of Ti-O-S bond in the films. Degradation tests indicated that the S:TiO₂ films present photocatalytic activity both under UV radiation and visible light. 8 at.% S:TiO₂ film, doped at 50 °C, presented a higher photocatalytic performance, with 72.1 % of dye degradation under visible light. The results suggest that the sulfur doping, besides forming a morphology favorable to the photocatalysis process, caused a shift of the TiO₂ films absorption to the visible spectrum region, which allows their practical application under sunlight or visible light bulbs.

Key words: TiO₂ films; MOCVD; sulfur doping; photocatalytic activity.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Principais sistemas de processos oxidativos avançados.....	20
Tabela 2 – Resumo dos parâmetros cristalográficos das estruturas cristalinas do TiO_2	22
Tabela 3 – Parâmetros utilizados no processo de crescimento dos filmes de TiO_2 pelo método MOCVD.....	50
Tabela 4 – Características dos filmes de TiO_2 crescidos por MOCVD em borossilicato a 400 °C em diferentes tempos de crescimento	64
Tabela 5 – Análise elementar superficial das concentrações atômicas relativas (at.%) estimadas por XPS dos filmes de TiO_2 puro e S- TiO_2 crescidos por MOCVD.....	65
Tabela 6 – Energias de ligação para as diferentes espécies químicas obtidas por XPS para os filmes de TiO_2 puro e S- TiO_2 crescidos por MOCVD	71
Tabela 7 – Tamanho médio de cristalito para os filmes de TiO_2 puro e S- TiO_2 crescidos por MOCVD	75
Tabela 8 – Tamanho médio de grão e rugosidade RMS (<i>Root Mean Square</i>) para os filmes de TiO_2 e S- TiO_2 dopados em diferentes temperaturas.....	78
Tabela 9 – Valores médio de ângulo de contato para os filmes de TiO_2 puro e S- TiO_2 crescidos a 400 °C por MOCVD	81

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Comparativo da distribuição mundial de recursos hídricos	15
Figura 2 – Representação esquemática das células unitárias das fases cristalinas do TiO ₂	22
Figura 3 – Principais técnicas de síntese de filmes finos	25
Figura 4 – Esquema representativo do perfil da camada-limite em um reator CVD	28
Figura 5 – Representação esquemática da formação de um filme por deposição química em fase vapor	29
Figura 6 – Representação esquemática da molécula do organometálico tetraisopropóxido de titânio	31
Figura 7 – Representação esquemática da estrutura de banda eletrônica de materiais condutores, isolantes e semicondutores	33
Figura 8 – Esquema demonstrativo do mecanismo para a fotoativação do catalisador TiO ₂ em solução e consequente processo de produção dos radicais oxidantes	35
Figura 9 – Esquema demonstrativo da estrutura molecular do corante azo alaranjado de metila	38
Figura 10 – Esquema demonstrativo das flutuações dos campos elétrico (E) e magnético (M) de uma onda	42
Figura 11 – Diagrama esquemático do espectro eletromagnético da luz solar esboçando a faixa do espectro de luz visível	43
Figura 12 – Esquema ilustrativo da formação de estados intermediários na estrutura do TiO ₂ dopado	45
Figura 13 – Esquema demonstrativo do equipamento MOCVD existente no CCTM-IPEN utilizado para o crescimento dos filmes de TiO ₂	49

Figura 14 – (a) Foto do equipamento MOCVD existente no CCTM-IPEN, destacando seus principais componentes: câmara de reação, porta-amostras e sistema de vácuo; (b) detalhe do reator em funcionamento	50
Figura 15 – Esquema demonstrativo do processo de dopagem dos filmes de TiO_2 com enxofre por meio do tratamento termoquímico de sulfetação.....	51
Figura 16 – Esquema ilustrativo do ângulo de contato formado entre a superfície de um filme e uma gota de água: (a) superfície superhidrofílica; (b) superfície com molhabilidade parcial; e (c) superfície superhidrofóbica	54
Figura 17 – Representação esquemática dos reatores fotocatalíticos desenvolvidos para a realização dos ensaios de degradação (a) radiação UV; (b) luz visível.....	56
Figura 18 – Lâmpadas de luz negra utilizadas nos ensaios de degradação sob radiação UV. (a) desligadas; (b) ligadas	56
Figura 19 – Espectro eletromagnético da lâmpada de radiação UV SankyoDenki – BLB	57
Figura 20 – Lâmpadas de luz branca utilizadas nos ensaios de degradação sob irradiação de luz visível. (a) desligadas; (b) ligadas	57
Figura 21 – Espectro da lâmpada LED de luz visível Philips Essential LEDtube T8 9W/840	58
Figura 22 – Gráfico C/C_0 do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à radiação UV ($\lambda = 352 \text{ nm}$) e aos filmes de TiO_2 crescidos por MOCVD em diferentes tempos	62
Figura 23 – Imagem MEV-FEG da secção transversal do filme de TiO_2 crescido a 400°C sobre borossilicato pelo método MOCVD por (a) 30 minutos; (b) 40 minutos; e (c) 60 minutos.....	63
Figura 24 – Espectros <i>survey</i> dos filmes de TiO_2 puro e S- TiO_2 crescidos a 400°C sobre borossilicato pelo método MOCVD. A dopagem dos filmes foi realizada nas temperaturas de 50, 100 e 150°C por meio do processo de sulfetação	65
Figura 25 – Espectros XPS de alta resolução do pico C 1s dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2	66
Figura 26 – Espectros XPS de alta resolução do pico Ti 2p dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2	67
Figura 27 – Espectros XPS de alta resolução do pico O 1s dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2	69

Figura 28 – Espectros XPS de alta resolução do pico S 2p dos filmes de (a) 0,2 at.% S-TiO ₂ ; (b) 3 at.% S-TiO ₂ ; e (c) 8 at.% S-TiO ₂	70
Figura 29 – Espectros de FTIR dos filmes de TiO ₂ puro e dopado com enxofre em diferentes concentrações.....	72
Figura 30 – Esquema demonstrativo dos modelos de coordenação propostos para a ligação entre o grupo sulfato SO ₄ ²⁻ e o catalisador S-TiO ₂	73
Figura 31 – (a) Espectros de difração de raios X dos filmes de TiO ₂ e S-TiO ₂ crescidos sobre substratos de borossilicato a 400 °C pelo método MOCVD; (b) vista expandida do plano cristalográfico (101) dos filmes	74
Figura 32 – Imagens de AFM da topografia dos filmes de (a) TiO ₂ puro; (b) 0,2 at.% S-TiO ₂ ; (c) 3 at.% S-TiO ₂ ; e (d) 8 at.% S-TiO ₂	76
Figura 33 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de TiO ₂ puro crescido a 400 °C sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.....	77
Figura 34 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de 0,2 at.% S-TiO ₂ crescido a 400 °C sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.....	77
Figura 35 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de 3 at.% S-TiO ₂ crescido a 400 °C sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.....	77
Figura 36 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de 8 at.% S-TiO ₂ crescido a 400 °C sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.....	78
Figura 37 – Histogramas de distribuição de tamanho médio de grão na superfície dos filmes de (a) TiO ₂ puro; (b) 0,2 at.% S-TiO ₂ ; (c) 3 at.% S-TiO ₂ ; e (d) 8 at.% S-TiO ₂	79
Figura 38 – Perfil da gota de água deionizada (5 µL) sobre a superfície dos filmes de (a) TiO ₂ puro; (b) 0,2 at.% S-TiO ₂ ; (c) 3 at.% S-TiO ₂ ; e (d) 8 at.% S-TiO ₂	81
Figura 39 – Curva analítica do corante alaranjado de metila para calibração do espectrofotômetro.....	82
Figura 40 – Gráfico C/C ₀ de degradação do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UV (λ = 352 nm) e aos filmes de TiO ₂ e S-TiO ₂ crescidos a 400 °C por MOCVD.....	83

Figura 41 – Gráfico C/C_0 de degradação do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz visível ($\lambda = 400\sim 700$ nm) e aos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 crescidos a 400 °C por MOCVD	85
Figura 42 – Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 sob radiação UV ($\lambda = 352$ nm) e visível ($\lambda = 400\sim 700$ nm).....	88
Figura 43 – Efeito do método de limpeza no comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO_2 crescidos a 400 °C por MOCVD	90

LISTA DE SIGLAS

AFM – Microscopia de Força Atômica

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CVD – Deposição Química em Fase Vapor

DRX – Difração de Raios X

E_g – Energia de *band gap*

FTIR - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

k_{ap} – Constante de velocidade aparente de degradação

LED – Diodo Emissor de Luz

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo

MOCVD – Deposição Química de Organometálicos em Fase Vapor

PAHD - Deposição Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas

POA – Processos Oxidativos Avançados

RMS – Root Mean Square

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1. Processos oxidativos avançados	19
3.2. O dióxido de titânio – TiO₂	21
3.3. Métodos de síntese de filmes de TiO₂.....	24
3.3.1. A técnica de deposição química em fase vapor (CVD).....	27
3.3.1.1. Etapas para a formação do filme	28
3.3.2. A técnica MOCVD.....	30
3.4. Fotoatividade do TiO₂.....	32
3.4.1. Parâmetros que afetam uma reação fotocatalítica	36
3.4.1.1. Influência do pH do meio	36
3.4.1.2. Influência da concentração inicial do corante	37
3.4.1.3. Influência da concentração do catalisador.....	38
3.4.1.4. Influência da intensidade luminosa e tempo de radiação	39
3.4.1.5. Influência da temperatura de reação	40
3.4.1.6. Influência da área superficial específica do catalisador	40
3.5. Dopagem do TiO₂ e sua influência sobre a atividade fotocatalítica.....	41
3.5.1. O espectro eletromagnético da luz solar	41
3.5.2. Dopagem do TiO ₂ com enxofre	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. Substratos	48
4.2. Crescimento dos filmes	48
4.2.1. Filmes de TiO ₂	48
4.2.2. Filmes de TiO ₂ dopados com enxofre (S-TiO ₂).....	50
4.3. Caracterização dos filmes.....	51
4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)	51

4.3.2.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	52
4.3.3.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	52
4.3.4.	Difratometria de raios X (DRX)	52
4.3.5.	Microscopia de força atômica (AFM)	53
4.3.6.	Avaliação da molhabilidade dos filmes	54
4.4.	Ensaio fotocatalíticos.....	55
4.5.	Ensaio de durabilidade do catalisador	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1.	Determinação da espessura ideal para os filmes de TiO₂.....	61
5.2.	Caracterização dos filmes de TiO₂ e S-TiO₂	64
5.2.1.	Caracterização química da superfície dos filmes pela técnica de XPS	64
5.2.2.	Caracterização estrutural dos filmes.....	71
5.2.2.1.	Análise pela técnica de FTIR	71
5.2.2.2.	Análise pela técnica de DRX	73
5.2.3.	Caracterização morfológica dos filmes	75
5.2.4.	Testes de molhabilidade.....	80
5.3.	Ensaio de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila	82
5.3.1.	Atividade fotocatalítica dos filmes sob radiação UV	83
5.3.2.	Atividade fotocatalítica dos filmes sob luz visível.....	84
5.4.	Testes de durabilidade dos filmes de TiO₂.....	90
6.	CONCLUSÕES	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
	ANEXO A – Ficha Cristalográfica 21-1272.....	112
	ANEXO B – Espectro XPS de alta resolução do carbono C 1s	113

1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água nos continentes é importante para os processos geofísicos do ecossistema, para o desenvolvimento da atividade econômica e, principalmente, para a saúde humana. No entanto, a relação entre os padrões não sustentáveis de produção e consumo, e o rápido aumento da produção industrial têm causado sérias consequências ao meio ambiente, gerando resíduos em quantidades cada vez maiores, sendo as reservas de água as mais atingidas^{1,2}. Ao mesmo tempo, houve o aumento da demanda mundial por água doce, cuja disponibilidade é bem pequena em termos percentuais, conforme mostrado na Fig. 1.

Figura 1 – Comparativo da distribuição mundial de recursos hídricos.

Fonte: adaptado da referência 3.

Como é possível observar, as maiores reservas de água encontram-se nos oceanos: 97,5 %, restando apenas 2,5 % de água doce³. Além disso, apenas aproximadamente 0,4 % do total de água doce corresponde ao disponível na superfície do planeta, em lagos, rios e pântanos, para consumo.

Para agravar a questão da disponibilidade de água, grande parcela dos resíduos industriais é descartada nos rios, mares e represas de maneira inadequada, provocando alterações potencialmente nocivas ao meio ambiente. De acordo com os dados da Organização das Nações Unidas (ONU), em torno de 31 países enfrentam atualmente problemas com abastecimento de água⁴, em virtude de sua contaminação. Entre as principais substâncias que causam a poluição das águas e efluentes, destacam-se os produtos farmacêuticos, pesticidas, hormônios, gorduras, herbicidas e corantes^{5,6}.

Nesse sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção de efluentes, baseadas nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), contribui de forma significativa para o tratamento e purificação da água⁷⁻⁹. O princípio de atividade dos POA consiste na geração de radicais livres hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), agentes altamente oxidantes gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O ^{10,11}. A grande vantagem dos POA é que, durante o tratamento, os poluentes são completamente mineralizados, evitando a produção de novos rejeitos, e a radiação solar pode ser utilizada como fonte de luz para ativar o catalisador⁷.

Dentre os diversos materiais semicondutores empregados em processos fotocatalíticos, o dióxido de titânio (TiO_2) se destaca devido a sua capacidade de atuar tanto como oxidante quanto como redutor¹², bem como pelas suas características físicas e químicas, tais como: ausência de toxicidade, resistência à corrosão, boa estabilidade química, insolubilidade em água, fotoestabilidade e propriedades bactericidas^{8,10,13,14}.

O TiO_2 é capaz de ser produzido na forma particulada e de filmes, e apresenta polimorfismo em três principais fases cristalinas – anatase, rutilo e broquita – sendo a fase anatase aquela com maior eficiência degradativa¹⁵⁻¹⁷. No entanto, a energia de band gap do TiO_2 (anatase) corresponde a 3,2 eV e sua atividade fotocatalítica é observada apenas sob radiação ultravioleta (UV) com $\lambda < 380 \text{ nm}$ (ou 3,26 eV)¹⁸. Desta forma, o processo de dopagem do catalisador com metais (Ag, In, Sb, Fe, Ru) e elementos não metálicos (S, N, C, B, P) visa reduzir o seu band gap, e tornar o material ativo na região do espectro de luz visível¹⁹ – que corresponde a 45 % da energia total da radiação solar²⁰ –

permitindo, inclusive, o seu emprego em ambientes fechados a partir do uso de lâmpadas com o comprimento de onda adequado ($\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$ ou $3,0\text{-}1,8\text{ eV}$).

Nesse contexto, esta pesquisa destinou-se ao crescimento de filmes de TiO_2 pelo método de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), seguido de dopagem com enxofre (S), de modo a obter um material fotocatalisador ativo sob luz visível para degradação de compostos orgânicos.

O presente estudo está dividido em 6 capítulos. O capítulo 2 exhibe os objetivos do trabalho. No capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica referente ao TiO_2 e suas aplicações, a técnica de deposição dos filmes, o processo de dopagem e os parâmetros que influenciam sua atividade fotocatalítica. O capítulo 4 aborda o procedimento experimental utilizado para o crescimento, dopagem e caracterização dos filmes, bem como a descrição do método empregado para a realização dos ensaios fotocatalíticos. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, encerrando, no capítulo 6, com as conclusões desta pesquisa.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como principais objetivos o crescimento de filmes de dióxido de titânio, com o emprego da técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), na temperatura de 400 °C, e sua posterior dopagem com enxofre, por meio de tratamentos termoquímicos realizados a 50 °C, 100 °C e 150 °C, a fim de estudar a influência da dopagem sobre a eficiência fotocatalítica dos filmes na degradação do corante alaranjado de metila sob radiação ultravioleta e visível.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Processos oxidativos avançados

Os tratamentos de água convencionais, além de utilizarem várias etapas de processamento (separação gravitacional, centrifugação, filtração, tratamento biológico), o que torna o custo elevado, não são capazes de eliminar componentes recalcitrantes e com alta toxicidade, como, por exemplo, efluentes hospitalares, hormônios e agrotóxicos^{4,16,21}. Desta maneira, nota-se a necessidade de técnicas mais avançadas para a degradação de tais compostos.

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos físico-químicos caracterizados pela formação de espécies transitórias altamente degradativas, como $\text{OH}^\bullet$, H_2O_2 , $\text{O}_2^\bullet$, ClO_2 e O_3 ^{21,22}, em quantidades suficientes para efetuar a transformação química de contaminantes e sua mineralização. Entre as principais técnicas de POA, a fotólise, fotocatálise, oxidação Fenton, biodegradação e ozonólise são as mais abordadas²³.

Espécies transitórias, também conhecidas como radicais livres, são átomos ou moléculas que apresentam elétrons instáveis e reativos na sua órbita externa²⁴. Entre as principais espécies, os radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) destacam-se por possuir um elevado potencial de redução ($E^0 = 2,80 \text{ V}$), quando comparado aos demais compostos²⁵.

Os radicais $\text{OH}^\bullet$ podem reagir com diferentes contaminantes orgânicos de diferentes formas: hidroxilação²⁶, abstração de hidrogênio²⁷ e transferência de elétrons²¹. O resultado dessas reações oxidativas é a formação de produtos menos agressivos, como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos²⁵.

Diversos métodos de POA podem ser empregados para a geração de radicais livres, entre eles tratamentos químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos, tais como radiação ultravioleta/peróxido de hidrogênio ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), processo Fenton, e fotocatálise por dióxido de titânio/radiação ultravioleta (TiO_2/UV)²⁸⁻³⁰. Esses processos podem ser classificados como homogêneos ou

heterogêneos, de acordo com a presença ou não de um material catalisador na forma sólida^{25,31}. A Tabela 1 lista as principais técnicas de POA.

Tabela 1 – Principais sistemas de processos oxidativos avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ - UV	O ₃ - H ₂ O ₂	Semicondutor - O ₂ - UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ - UV	O ₃ - OH ⁻	Semicondutor - H ₂ O ₂ - UV	Fenton anódico
Foto-Fenton (H ₂ O ₂ - Fe ²⁺ - UV/Vis)	Fenton (H ₂ O ₂ - Fe ²⁺)		Eletro-oxidação

Fonte: referência 29.

Bagnara³² sugere que a vantagem do uso de um sistema heterogêneo em relação ao homogêneo é a possibilidade de se manter a reação oxidante pelo tempo em que o catalisador se mantiver ativo, permitindo a reutilização do mesmo.

Pesquisas voltadas à aplicação de POA na degradação de corantes vêm sendo intensamente desenvolvidas pela comunidade científica, obtendo-se muitas vezes resultados satisfatórios.

Appavu et al.³³ sintetizaram fotocatalisadores de óxido de grafeno/BiVO₄ dopados com nitrogênio pelo método hidrotérmico, a fim de avaliar sua atividade catalítica na foto degradação de alguns corantes têxteis nocivos (azul de metileno e vermelho do Congo) e antibióticos (metronidazol e cloranfenicol) sob irradiação de luz visível. Os resultados demonstraram que tanto os corantes quanto os antibióticos foram degradados acima de 90 %.

Rajoriya et al.³⁴ investigaram o tratamento de efluentes da indústria têxtil utilizando cavitação hidrodinâmica combinada com reagentes oxidativos – O₂, O₃ e Fenton. Foi observado que, na ausência dos reagentes, ocorreu apenas 25 % de descolorização, enquanto que em combinação com o reagente de Fenton houve a degradação quase completa do efluente.

Hassan et al.¹⁶ estudaram o uso de fotocatalise heterogênea para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, analisando a eficiência da técnica em comparação com outros métodos e os parâmetros que influenciam os resultados do processo. Os autores reportaram ser possível remover poluentes encontrados no lixiviado de aterro através do catalisador TiO₂ de maneira eficiente.

Os estudos direcionados à fotocatalise heterogênea^{6,35,36} demonstraram a grande potencialidade e possibilidade de emprego do dióxido de titânio no tratamento de efluentes, e na purificação da água e do ar.

3.2 O dióxido de titânio – TiO_2

Diversas aplicações tecnológicas recentes utilizam materiais nanoestruturados devido às suas propriedades ópticas, elétricas e fotoeletrônicas³⁷. Dentre eles, o dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo extensivamente empregado em virtude de suas características multifuncionais^{11,35,38}.

O TiO_2 é um material de natureza atóxica, apresenta alta resistência à corrosão química³⁹, exibe boa atividade bactericida³⁸, propriedades autolimpantes⁴⁰, fotoestabilidade e energia de band gap compatível com a luz solar, custo relativamente baixo⁴¹, e excelente atividade fotocatalítica^{12,42}. Suas propriedades físicas e químicas o tornam um material excelente para diversas aplicações, tais como fotocatalise, células fotovoltaicas, sensores de gás e aplicações eletroquímicas, além de despertar interesse em várias áreas de pesquisa ligadas à indústria farmacêutica, de pigmentos, e de alimentos^{15,35,39}.

O dióxido de titânio é amorfo até temperaturas próximas a 400 °C, quando se torna cristalino de maneira irreversível⁴³. Na natureza, o TiO_2 pode se apresentar em três principais estruturas cristalinas (Fig. 2): anatase, rutilo e broquita, sendo as fases mais comuns a anatase e o rutilo, ambas tetragonais^{15,17,44}. As fases anatase e broquita são metaestáveis e podem se converter em rutilo, a forma termodinamicamente mais estável, quando aquecidas acima de 600 °C⁴⁵.

Figura 2 – Representação esquemática das células unitárias das fases cristalinas do TiO_2 .

Fonte: referência 37.

Tabela 2 – Resumo dos parâmetros cristalográficos das estruturas cristalinas do TiO_2 .

Fase cristalina	Simetria	Átomos por célula unitária	Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)	Densidade (g.cm^{-3})
Anatase	tetragonal	4	3,785	3,785	9,514	3,895
Rutilo	tetragonal	2	4,593	4,593	2,959	4,274
Broquita	ortorrômbica	8	5,456	9,182	5,143	4,123

Fonte: referências 46-48.

As aplicações do TiO_2 variam de acordo com a fase cristalina em que ele se encontra, uma vez que suas propriedades sofrem variações conforme o polimorfo obtido^{49,50}. A energia de *band gap* (E_g), por exemplo, para as fases anatase, rutilo e broquita é de $E_g = 3,2$ eV, $E_g = 3,0$ eV, e $E_g = 3,1$ eV, respectivamente^{6,15,17}. Tanto o TiO_2 anatase quanto o TiO_2 rutilo podem ser utilizados em aplicações fotocatalíticas⁵¹, contudo a anatase é a mais fotoativa, uma vez que sua estrutura pode apresentar zonas com deficiência de oxigênio, baseadas em centros de Ti^{3+} , atuando como armadilhas de elétrons, reduzindo a velocidade de recombinação elétron/buraco^{37,52}.

Trabalhos recentes sustentam o uso de TiO_2 como catalisador em processos oxidativos avançados^{2,6,12}, proporcionando maior compreensão do seu emprego como uma tecnologia promissora para purificação e tratamento da água. As propriedades auto-limpantes do dióxido de titânio têm sido amplamente pesquisadas por diversos segmentos industriais^{53,54}, principalmente em tecnologias de recobrimento em vidros de janelas e em tecidos⁵⁵. Outros estudos abordam seu caráter super-hidrofílico, isto é, superfície polar capaz de absorver a água, ou super-hidrofóbico, que repele a água⁵⁶.

Guz et al.⁹ avaliaram a degradação fotocatalítica de água vermelha, efluente do trinitrotolueno (TNT), a partir do uso de uma suspensão de TiO_2 . Os resultados confirmaram a eficiência do processo, apresentando, em 120 minutos de ensaio, 91 % de descoloração do efluente e redução de 78,2 % da concentração total de fenóis.

Constantin et al.²⁷ estudaram as possíveis maneiras de degradação do agente bacteriostático Triclosan (TCS), presente em cremes dentais, detergentes e desodorantes, via fotocatálise heterogênea, utilizando pós de TiO_2 irradiados por luz UV. Os autores relataram que, após 240 minutos de ensaio, ocorreu a degradação de, aproximadamente, 99,7 % do TCS. Os resultados experimentais levaram à conclusão de que o mecanismo de fotocatálise heterogênea, em condições adequadas, representa uma alternativa viável para tratamento de águas residuais.

Xiao et al.⁵⁷ investigaram o comportamento fotocatalítico de nanotubos de titanato sintetizados pelo método hidrotérmico. Para os testes de degradação foram utilizados o corante alaranjado de metila e radiação UV. Os autores observaram que a temperatura de calcinação exerce grande influência na eficiência fotocatalítica dos filmes. Os resultados demonstraram que o filme tratado a 500 °C apresentou a melhor atividade fotocatalítica.

Krumdieck et al.⁵⁴ cresceram filmes de TiO_2 , sobre substratos de sílica, por deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) a 375 °C, 450 °C e 525 °C. Os autores analisaram os efeitos do aumento da temperatura de crescimento na microestrutura dos filmes e na sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno. Todos os filmes apresentaram boa aderência e aspecto uniforme, destacando-se o filme crescido a 525 °C, que revelou uma microestrutura colunar densificada com grãos individuais se estendendo ao longo de toda a espessura do filme. Além disso, enquanto que os filmes crescidos a 375 °C e 450 °C exibiram um percentual de degradação baixo, o filme crescido a 525 °C apresentou atividade fotocatalítica significativa.

3.3 Métodos de síntese de filmes de TiO₂

Filmes são materiais depositados sobre uma geometria planar, denominada substrato, por meio de um processo físico ou químico, cuja espessura é menor que as demais dimensões^{58,59}.

Os filmes de TiO₂ podem ser obtidos por diversas técnicas, e apresentam propriedades estruturais e características morfológicas diferentes dependendo de fatores como espessura do filme, precursor empregado, tamanho de grão, temperatura de crescimento e substrato utilizado⁶⁰. Dentre os diversos tipos de substratos, os mais utilizados são vidro, quartzo, metais, cerâmicas, materiais poliméricos, carvão ativado e zeólita^{45,61}.

A formação de filmes finos pode ser dividida em duas classes principais⁵⁹:

- A partir da reação química com o reagente presente na superfície do substrato;
- Sem reação com o substrato por meio de deposição iônica assistida, deposição química em fase vapor (CVD), deposição física em fase vapor (PVD), e crescimento em fase líquida (LPD).

Os métodos de síntese via sol-gel e CVD são muito empregados para obtenção de filmes finos de TiO₂^{54,62}. As técnicas *magnetron sputtering*, método hidrotérmico, solvotérmico, e oxidação por micro-arco também têm sido utilizadas^{15,17,53,56}. Na Fig. 3 são listados os principais métodos de síntese de filmes finos. As técnicas mais empregadas com precursor em fase gasosa são CVD e PVD^{37,59}. Dentre os métodos em fase líquida, a técnica *dip coating* é realizada com a imersão, em velocidade constante, do substrato na solução precursora.

Figura 3 – Principais técnicas de síntese de filmes finos.

Fonte: Do próprio autor.

Khaoulani et al.¹ prepararam via sol-gel filmes mesoporosos de TiO_2 dopados com Ag, Au e Pd. Os autores avaliaram a eficiência fotocatalítica das amostras obtidas na redução da concentração de poluentes de águas residuais. Os padrões de difração de raios X do TiO_2 dopado praticamente coincidem com o TiO_2 puro, sugerindo que as partículas metálicas estão bem dispersas na superfície do TiO_2 ou estão presentes em quantidade muito baixa. Os resultados dos ensaios de degradação confirmaram que a dopagem melhorou a eficiência fotocatalítica do TiO_2 . De acordo com os autores, a fotoatividade do TiO_2 dopado com Au é maior devido ao seu alto comportamento de afinidade eletrônica.

He et al.⁶³ sintetizaram filmes de TiO_2 utilizando processo hidrotérmico a 180 °C por 420 minutos. Os autores estudaram a mudança da morfologia dos filmes ao longo de vários ciclos hidrotérmicos. Os resultados de difração de raios X dos filmes demonstraram a presença predominante de picos característicos da fase anatase, indicando alta pureza e boa cristalinidade. Não houve alteração da posição dos picos em função do número de ciclos hidrotérmicos, e a morfologia apresentou um comportamento semelhante. Por outro lado, o aumento do número de ciclos levou à melhora das propriedades fotoelétricas dos filmes de TiO_2 . A eficiência da conversão fotoelétrica atingiu, aproximadamente, 4 % para o filme obtido após o terceiro ciclo, devido, segundo os autores, à grande quantidade de corantes adsorvidos, associada ao aumento dos orbitais e velocidade de transmissão eletrônica, facilitando a dispersão de radiação.

Dhayal et al.¹⁸ cresceram filmes de TiO_2 e TiO_2 dopados com íons metálicos (Fe, Ni, Ru, Pd) pelos métodos sol-gel e *dip coating*, a fim de demonstrar que as propriedades físicas dos dopantes podem influenciar as propriedades eletroquímicas e biológicas do TiO_2 . Os filmes de TiO_2 dopados apresentaram apenas uma ligeira alteração na morfologia superficial. Os autores analisaram que a variação nos raios atômicos afetava significativamente o tamanho de cristalito e as fases formadas. Os resultados sugerem que as superfícies onde as interações atômicas entre os metais dopantes e o TiO_2 eram menos polares poderiam suportar uma melhor adesão, disseminação e proliferação de células de osteoblastos, destacando-se os filmes de TiO_2 dopados com Ni.

Galante et al.⁵⁰ avaliaram a influência do tempo de tratamento térmico no tamanho médio de cristalito do TiO_2 obtido por via química. As amostras foram calcinadas a 650 °C com um tempo de permanência variando entre 0 e 20 horas. As amostras tratadas até um período de 2 horas apresentaram apenas a fase anatase, enquanto que a partir de 5 horas de ensaio foi observada a presença de uma mistura de fases (anatase e rutilo). Os autores observaram que com o aumento do tempo de tratamento térmico houve o aumento no tamanho médio de cristalito. Tais resultados evidenciam a possibilidade do controle das propriedades físicas do TiO_2 por meio do tempo e temperatura de processo.

Nakamura e Vaz⁷ prepararam filmes finos de TiO_2 pelo método sol-gel utilizando diferentes meios ácidos. Os filmes foram preparados por *dip coating*, com velocidade controlada e imersão realizada por 5 ciclos, e posteriormente tratados termicamente a 450 °C durante 15 minutos. Foi observada a formação da fase cristalina anatase, independente do ácido utilizado na síntese. Os resultados de AFM (microscopia de força atômica) revelam a influência do tempo de envelhecimento e do tipo de ácido nas características morfológicas das amostras.

Sobczyk-Guzenda et al.⁶⁴ depositaram filmes de TiO_2 dopados com Fe a partir da técnica RF-PECVD (deposição química em fase vapor assistido por plasma de radiofrequência) sobre substratos de vidro e silício. Para a determinação das propriedades ópticas do filme foi utilizada a técnica de espectroscopia ultravioleta (UV-Vis). Os resultados mostraram que o Fe foi incorporado na estrutura do TiO_2 , alterando suas propriedades estruturais e

morfológicas. Os filmes contendo até 5 % de Fe apresentaram uma molhabilidade mais intensa do que os filmes não dopados.

3.3.1 A técnica de deposição química em fase vapor (CVD)

Dentre as técnicas mais utilizadas na preparação de filmes finos destaca-se o processo de deposição química em fase vapor (CVD). Essa técnica versátil é adequada para a fabricação de revestimentos, pós, e fibras e, bem como um grande número de compostos, incluindo carbonetos, nitretos, óxidos, materiais intermetálicos¹⁰. Atualmente, esse processo é essencial na fabricação de semicondutores e outros componentes eletrônicos, no revestimento de ferramentas, rolamentos e outras peças resistentes ao desgaste e em muitas aplicações ópticas, anti-corrosivas, nos setores aeroespacial, militar e energético⁶⁵.

No método CVD, os constituintes químicos reagem na fase vapor próximo ou sobre o substrato aquecido para formar um filme sólido, de aspecto contínuo e aderente⁴⁵. Pertence à classe de processos de transferência de vapor que é de natureza atomística, ou seja, as espécies de deposição são átomos ou moléculas ou uma combinação destes⁶⁵.

A técnica CVD possui várias vantagens importantes, entre as quais: elevada taxa de deposição, o que permite a obtenção de revestimentos mais espessos e de estequiometria bem definida⁶⁶; flexibilidade de construção e adaptação do equipamento, não exigindo um vácuo muito elevado⁶⁵; e capacidade de revestir superfícies de geometria complexa^{65,67}. Por outro lado, devido às elevadas temperaturas utilizadas durante o processo de crescimento dos filmes – a partir de 600 °C¹⁰ – a variedade de substratos permissíveis torna-se limitada, uma vez que muitos substratos não são termicamente estáveis a estas temperaturas⁶⁵. Outra desvantagem da técnica CVD é a necessidade do uso de precursores químicos com alta pressão de vapor e elevada pureza, o que aumenta o custo de produção⁶⁸.

As reações no processo CVD são governadas pela cinética, que define a velocidade da reação^{45,65}, e pela termodinâmica, que indica a direção da reação e a transferência de energia de um sistema químico para outro⁶⁵. Esta

transferência ocorre quando os compostos gasosos, introduzidos na câmara de deposição, reagem na superfície do substrato para formar os produtos sólidos e os subprodutos gasosos¹⁰. Os gases reagentes escoam acima da camada limite e se difundem através desta camada, entrando em contato com a superfície do substrato, responsável por fornecer a energia de ativação necessária para induzir a reação de crescimento⁶⁵. A reação é heterogênea, pois envolve uma mudança de estado de gás para sólido⁶⁵.

A camada limite é a região de escoamento, próxima à parede do reator, em que as forças de atrito alteram a velocidade do fluxo gasoso de zero para essencialmente aquela com que o volume do gás atravessa o tubo⁶⁵. Considera-se que as principais reações químicas do processo CVD ocorrem na camada limite e na superfície do substrato⁶⁷. Conforme demonstrado na Fig. 4, a camada-limite começa na entrada do reator e aumenta gradativamente de espessura de acordo com a estabilização do escoamento gasoso em regime laminar^{45,65}.

Figura 4 – Esquema representativo do perfil da camada-limite em um reator CVD.

Fonte: adaptado da referência 65.

3.3.1.1 Etapas para a formação do filme

O crescimento de filmes pelo processo CVD é o resultado de uma sequência complexa de reações químicas, esquematicamente resumidas na Fig. 5⁶⁷. As moléculas precursoras são transportadas via difusão gasosa por meio da camada-limite até a superfície do substrato. O modo de adsorção depende das propriedades químicas do precursor e do substrato empregado⁶⁷. As espécies gasosas são adsorvidas e reagem rapidamente na superfície do substrato, o que leva à formação do filme a partir do processo de nucleação, crescimento das ilhas atômicas e à consequente dessorção dos produtos da reação⁶⁵.

Um aspecto importante do processo de deposição é o modo de crescimento do filme em um determinado substrato⁶⁷. Espécies químicas podem

se agregar em núcleos ou ilhas atômicas, espalhados sobre a superfície do substrato, o que beneficia a uniformidade do revestimento⁶⁹. Com o crescimento e interação dos núcleos, ocorre a coalescência entre ilhas que resulta na formação de estruturas maiores. As etapas para a formação do filme por meio do processo CVD são apresentadas na Fig. 5 e podem ser descritas, de modo sucinto, da seguinte maneira:

- (1) os gases reativos penetram na câmara do reator por fluxo forçado;
- (2) os gases se difundem através da camada-limite;
- (3) os reagentes são adsorvidos na superfície do substrato;
- (4) as espécies adsorvidas reagem quimicamente formando o filme;
- (5) liberação dos produtos gasosos de reação;
- (6) os subprodutos da reação são adsorvidos e removidos da câmara pelo gás vetor.

Figura 5 – Representação esquemática da formação de um filme por deposição química em fase vapor.

Fonte: adaptado da referência 65.

Esses eventos ocorrem na sequência apresentada e a etapa mais lenta determina a taxa de crescimento⁶⁵. Os principais parâmetros do processo CVD a serem cuidadosamente monitorados são pressão, concentração dos reagentes gasosos, fluxo total dos gases e, principalmente, a temperatura na qual o filme cresce, uma vez que esta controla a cinética do processo de revestimento¹⁰.

Para a classificação dos sistemas CVD alguns fatores são levados em consideração, tais como: pressão de operação (pressão atmosférica ou baixa pressão), temperatura das paredes do reator (paredes quentes ou paredes frias),

método de ativação, e precursores empregados^{65,68}. Dentre os processos mais modernos e usuais, a técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) é um dos métodos de síntese de filmes de TiO_2 , amplamente adotado para aplicações avançadas, tanto na indústria, quanto na pesquisa, em virtude da precisão e alto nível de controle atingidos durante o seu emprego.

3.3.2 A técnica MOCVD

O método de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), uma área específica da técnica CVD, onde precursores organometálicos que reagem na fase vapor, em um ambiente ativado (por calor, luz ou plasma), próximos ou sobre o substrato aquecido a fim de formar um filme sólido, de aspecto contínuo e aderente^{45,65}.

Organometálicos são compostos químicos em que o átomo de um elemento metálico está ligado a um ou mais átomos de carbono de um grupo hidrocarboneto orgânico⁶⁵. Muitos dos precursores empregados no processo MOCVD são elementos das famílias 2, 3, 4, 5, 6 e 12, ou seja, metais não-transicionais⁶⁵. Eles podem se apresentar na forma sólida, líquida ou gasosa, exibindo propriedades como: boa volatilidade, boa estabilidade térmica durante a sua evaporação e transporte na fase gasosa, alta pureza e atoxicidade⁴⁵.

O tetraisopropóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ é um dos precursores organometálicos mais utilizados como fonte de titânio e oxigênio para o crescimento de filmes finos de TiO_2 por deposição química em fase vapor¹⁰. O tetraisopropóxido de titânio (TTiP) é um composto não corrosivo e de custo relativamente acessível⁴⁵, apresentando-se, à temperatura ambiente, na fase líquida, com peso molecular de $284,23 \text{ g.mol}^{-1}$ e densidade de $0,963 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁷⁰. Na Fig. 6 é representada esquematicamente a molécula do precursor organometálico TTiP.

Figura 6 – Representação esquemática da molécula do organometálico tetraisopropóxido de titânio.

Fonte: referência 10.

Zhao et al.⁷¹ cresceram filmes finos de TiO_2 em substratos de titanato de estrôncio (SrTiO_3) STO(100) a partir da técnica MOCVD entre 500 °C e 650 °C, com tempo de crescimento de 5 horas. De acordo com os autores, a temperatura do substrato e o fluxo do precursor influenciaram as propriedades estruturais dos filmes formados. O filme depositado a 550 °C apresentou maior cristalinidade. As análises de XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) indicaram que a composição dos filmes se aproximou do TiO_2 estequiométrico.

Gardecka et al.⁷² cresceram filmes de TiO_2 por MOCVD sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) a 525 °C. Os filmes obtidos eram compostos nanoestruturados de TiO_2 anatase-rutilo. Os resultados de XPS demonstraram que os filmes de TiO_2 mais espessos continham altos níveis de carbono, inibindo a fotoatividade dos filmes. Por meio de um processo de recozimento, o carbono residual foi retirado, resultando em filmes altamente ativos.

Por outro lado, Zhang et al.⁷³ prepararam, pelo método de hidrólise, nanopartículas de TiO_2 dopadas com carbono, e testaram sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno. Os filmes eram formados somente pela fase cristalina anatase. Nos testes fotocatalíticos, sob irradiação de luz visível, o filme de TiO_2 dopado com carbono degradou 60,3 % do corante em 4 horas, enquanto o filme de TiO_2 puro degradou 41,5 %. Os

resultados de fotocatalise indicaram uma melhora na atividade dos filmes após o processo de dopagem.

Carriel⁴⁵ avaliou as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos filmes finos de TiO_2 crescidos pelo processo MOCVD entre 400 °C e 700 °C, utilizando tetraisopropóxido de titânio como precursor. Os resultados obtidos mostraram que a microestrutura, as fases formadas e a morfologia sofreram grande influência das variáveis de processo, o que reforça tratar-se de uma técnica versátil. Os crescimentos realizados até 500 °C sobre substratos de silício originaram TiO_2 anatase. A partir de 600 °C houve uma mistura de fases. A partir de 750 °C somente a fase cristalina rutilo foi observada.

As propriedades estruturais dos filmes obtidos pelo método MOCVD são determinados pelos parâmetros de deposição^{68,74}, tais como temperatura de crescimento, tempo de crescimento⁷⁵, pressão total do reator, fluxo dos reagentes, e temperatura da fonte^{10,45}, bem como pela natureza do precursor organometálico empregado^{65,68}.

A técnica MOCVD permite, ainda, um bom controle estequiométrico e da espessura dos filmes durante o seu crescimento⁹, promovendo a síntese de filmes homogêneos, importante atributo para o estudo de suas propriedades fotocatalíticas.

3.4 Fotoatividade do TiO_2

O emprego do TiO_2 em fotocatalise heterogênea é possível em virtude de suas características semicondutoras^{8,12,14}, além de ser ativo sob radiações de $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$, e muito estável após diversos ciclos catalíticos^{32,76}.

Semicondutores são materiais que apresentam propriedades de condução elétrica intermediárias entre aquelas inerentes aos isolantes e aos condutores¹⁹. Normalmente, os principais fatores que determinam a característica semicondutora estão ligados à composição química e cristalografia do material. Os semicondutores puros são denominados semicondutores intrínsecos, enquanto nos semicondutores extrínsecos as características elétricas são determinadas por átomos de impurezas⁷⁷. Os semicondutores extrínsecos podem ser divididos em tipo-n, quando dopados de forma a ganhar elétrons,

apresentando um elevado número de cargas negativas, e tipo-p – em que os buracos eletrônicos estão presentes em um número maior do que os elétrons⁷⁸. O TiO_2 é um semiconductor extrínseco do tipo-n³⁷.

Em um semiconductor, o processo de mobilidade eletrônica se dá pela promoção de um elétron que se encontra na banda de valência para a banda de condução. A banda de valência (BV) é o nível de energia mais baixo, onde os elétrons não apresentam movimentação livre, e a banda de condução (BC) é o nível de energia mais alto, onde os elétrons são capazes de se movimentar e produzir atividade fotocatalítica^{8,79}.

Materiais isolantes e semicondutores apresentam uma diferença energética entre essas bandas, denominada *band gap*. A diferença entre um material isolante e um semiconductor é dada pela largura do *band gap*¹⁹.

O *band gap* se trata de uma região eletrônica cujo nível energético é tão baixo que os elétrons não podem residir. Para que o elétron salte da BV para a BC é necessário que o mesmo seja excitado com um valor mínimo de energia, definido como energia de transição ou energia de *band gap* (E_g)^{8,10}. A Fig. 7 ilustra os níveis energéticos dos diferentes tipos de materiais. A BV do TiO_2 é composta pelo orbital 2p do oxigênio, enquanto que a BC é composta pelo orbital 3d do titânio⁵².

Figura 7 – Representação esquemática da estrutura de banda eletrônica de materiais condutores, isolantes e semicondutores.

Fonte: Do próprio autor.

Na década de 1970, Fujishima e Honda⁸⁰ foram pioneiros ao reportar a técnica de oxidação fotossensibilizada da água, gerando hidrogênio e oxigênio, a partir de uma suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica. A partir daí desenvolveram-se muitas pesquisas empregando semicondutores em fotocatalise. O processo de fotocatalise, um dos principais POA, ocorre por meio das etapas: difusão dos reagentes para a superfície do catalisador, adsorção dos reagentes na superfície, reação, dessorção dos produtos e difusão dos produtos da superfície^{21,32}.

Neste processo, o material semicondutor, em estado sólido, é irradiado com radiação UV ou luz visível com energia do fóton igual ou superior a sua energia de band gap ($E_g = 3,2 \text{ eV}$ para TiO_2)^{2,6}. Essa energia é absorvida pelo catalisador e excita os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Nessa transição eletrônica é gerado o par elétron (e^-)/buraco (h^+), formando sítios oxidantes e redutores na superfície do material (Equação 1)^{8,21}. Os elétrons (e^-) transferidos para a BC são responsáveis pelas reações de redução, produzindo hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes (Equações 2 e 3). As espécies oxidantes hidroxila são produzidas pela reação entre os buracos (h^+) formados e as moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador (Equações 4 e 5), permitindo a oxidação de moléculas orgânicas e espécies ionizadas^{6,15}. A eficiência do sistema está ligada às possíveis recombinações do par elétron (e^-)/buraco (h^+), gerando calor (Equação 6)⁶.

Na Fig. 8 é apresentado esquematicamente o processo fotocatalítico, demonstrando a fotoativação do semicondutor TiO_2 e a produção de radicais oxidantes.

Figura 8 – Esquema demonstrativo do mecanismo para a fotoativação do catalisador TiO_2 em solução e consequente processo de produção dos radicais oxidantes.

Fonte: Do próprio autor.

Na ausência de um receptor de elétrons, como oxigênio dissolvido, o elétron fotoexcitado recombina com a lacuna da banda de valência em nanossegundos. Logo, a presença de aceptores de elétrons é vital para postergar a recombinação e assegurar a eficiência da fotocatalise³². Deve-se salientar, entretanto, que todas as ocorrências mencionadas acima necessitam de oxigênio dissolvido e água para ocorrer. Sem a presença de água não seria possível formar os radicais $\text{HO}^\bullet$.

3.4.1 Parâmetros que afetam uma reação fotocatalítica

A atividade fotocatalítica de semicondutores é influenciada pelas propriedades estruturais, morfológicas e físico-químicas do catalisador⁸¹, bem como por diversos parâmetros operacionais, que incluem o pH do meio reacional, a concentração inicial e o tipo de poluente, a concentração e o tipo de catalisador, a área superficial específica do catalisador, o projeto do reator, a temperatura de reação, a intensidade luminosa da fonte de radiação e o tempo de irradiação^{6,10,16}.

3.4.1.1 Influência do pH do meio

A variação do pH do meio reacional é uma variável a ser observada em processos fotocatalíticos devido a sua influência sobre o processo de adsorção do corante na superfície do catalisador, o que afeta a velocidade de reação fotocatalítica⁸¹, e a separação dos pares (e^-)/buraco (h^+)⁶. Em particular, o TiO_2 apresenta uma morfologia de caráter anfotérico, o que indica que o mesmo pode sofrer, quando submetido a condições ácidas ou básicas, protonação ou desprotonação, isto é, proporciona a formação de cargas superficiais positivas ou negativas, respectivamente, na superfície do semicondutor^{6,10}.

Shao et al.⁸² sugerem que o pH ácido é mais favorável para aplicações fotocatalíticas do que pH neutro ou alcalino. Ahmadpour et al.⁸³ investigaram a degradação do corante alaranjado de metila sob radiação UV utilizando nanocompósitos de TiO_2/Fe_3O_4 com diferentes proporções, sintetizados por deposição assistida por ultrassom. O pH da solução variou entre 2 e 10, ajustado pela adição adequada de HNO_3 e $NaOH$ para pH ácido e alcalino, respectivamente. Os resultados indicaram que o valor do pH do poluente modelo teve forte influência na atividade fotocatalítica das amostras. Foi observado que em pH ácido (2 e 4) foram obtidos os melhores resultados de degradação após 60 minutos de irradiação, com a mineralização quase completa do corante, enquanto que em pH = 10 a degradação foi de apenas, aproximadamente, 5 % no mesmo período de ensaio.

Niu⁸⁴ estudou a degradação do corante alaranjado de metila pela exposição à luz UV na presença de TiO₂ Degussa P25, e avaliou o efeito do pH inicial da solução na eficiência fotocatalítica do catalisador. O autor observou que atividade fotocatalítica do TiO₂ diminui com o aumento do pH da solução. A taxa de degradação do corante alaranjado de metila, após 40 minutos de ensaio, foi de 98,31 % (pH = 2), 97,91 % (pH = 6), e 63,22 % (pH = 10), ou seja, a degradação fotocatalítica do alaranjado de metila é relativamente mais rápida para pH = 2.

3.4.1.2 Influência da concentração inicial do corante

A probabilidade de formação de espécies oxidantes na superfície do catalisador que reagem com o poluente a ser mineralizado determina a taxa de degradação da solução⁶. Com o aumento da concentração inicial do corante, mais moléculas poluentes são adsorvidas na superfície do catalisador, até que o nível crítico seja atingido e a penetração da luz na superfície do catalisador diminua^{6,81}.

Corantes são substâncias utilizadas para conferir cor a produtos como, por exemplo, papel, tecidos e medicamentos, de modo que a coloração não seja facilmente alterada pela exposição do material³⁷. Estima-se que na indústria têxtil em torno de 15 a 20 % das espécies químicas, incluindo corantes, são eliminados nos efluentes após o processamento⁸⁵, representando um crescente perigo ambiental.

Dentre os mais de dez mil tipos de corantes disponíveis⁸⁶, destacam-se os compostos azo, caracterizados pela presença de um ou mais grupos cromóforos (-N=N-) em sua estrutura química^{87,88}. A intensidade de absorção e também as tonalidades de cor variam de acordo com os elétrons π e n que estão em conjugação⁸⁹. Um exemplo de corante azo é o alaranjado de metila.

O corante alaranjado de metila (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) é um composto geralmente usado como indicador ácido-base⁹⁰, com massa molar de 327,34 g.mol⁻¹, densidade de 1,28 g.mol⁻³ e intervalo de transição visual entre pH 3,1 a 4,4¹⁰. Sha et al.⁹⁰ afirmam que, com a diminuição do pH, há um deslocamento da banda de absorção do alaranjado de metila, ocorrendo uma mudança em sua coloração, sendo laranja em pH básico e vermelho em condição

ácida. A estrutura do alaranjado de metila, caracterizada pelo grupo azo entre os anéis aromáticos^{10,90}, é demonstrada esquematicamente na Fig. 9.

Figura 9 – Esquema demonstrativo da estrutura molecular do corante azo alaranjado de metila.

Fonte: Do próprio autor.

3.4.1.3 Influência da concentração do catalisador

Em processos fotocatalíticos, o aumento da dosagem do catalisador proporciona o aumento do número de moléculas poluentes adsorvidas e da área de iluminação, o que consequentemente promove o aumento da taxa de degradação¹⁶. A melhora na eficiência fotocatalítica pode ser atribuída, desta forma, ao aumento da disponibilidade de sítios catalisadores para a adsorção de moléculas reagentes e ao aumento do número de fótons irradiados, favorecendo a geração de radicais $\text{OH}^\bullet$ e suas interações^{6,10,16}.

Por outro lado, com o aumento da concentração do catalisador acima de um valor limite, ocorre uma redução da velocidade de degradação do poluente⁸¹. Esse efeito pode ser justificado pelo aumento da opacidade da solução, o que reduz a transmitância da luz e dificulta a penetração do fluxo de fótons e, deste modo, diminui a eficiência fotocatalítica^{6,84}.

Com uma concentração de 4 g.L^{-1} de TiO_2 suspenso, Youngman⁹¹ removeu 90 % de amônia e 55,5 % de coloração durante o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. No entanto, com o aumento da dosagem de catalisador para 16 g.L^{-1} , a taxa de degradação diminuiu. Nesse sentido, tanto a concentração do catalisador quanto o efeito da dispersão da radiação utilizada podem ser considerados como uma função da eficiência degradativa na aplicação prática de fotocatalisadores.

Niu⁸⁴ avaliou a influência da dosagem do catalisador na degradação do corante alaranjado de metila, variando a concentração de TiO_2 de 0,2 a 4 g.L^{-1} . O autor observou que a taxa de degradação aumenta de 71,41 % para 97,91 % à medida que a concentração de TiO_2 é estendida de 0,2 para 2,0 g.L^{-1} . No entanto, com o aumento da concentração para 4 g.L^{-1} não houve aumento da atividade fotocatalítica, o que leva à conclusão da existência de uma concentração ideal de TiO_2 para a degradação do corante alaranjado de metila.

3.4.1.4 Influência da intensidade luminosa e tempo de radiação

A eficiência do fluxo luminoso, que é proporcional à intensidade da fonte de radiação, apresenta-se como um importante parâmetro nos processos fotocatalíticos. De acordo com Carp et al.⁸¹, a velocidade de reação fotocatalítica atua de acordo com dois regimes distintos que respeitam o fluxo radiante: um regime de primeira ordem para fluxos de até 25 mW.cm^{-2} , e um regime de meia ordem para altas intensidades. No primeiro regime, os pares elétron (e^-)/buraco (h^+) são consumidos de maneira mais rápida pelas reações químicas, ao passo que no segundo regime, as reações recombinantes dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) representam o processo dominante⁸¹.

Nesse sentido, a taxa de degradação fotocatalítica aumenta com o aumento da intensidade luminosa, devido ao aumento do número de fótons emitidos para a solução e na superfície do semicondutor, aumentando o número de partículas catalisadoras ativadas e produzindo mais radicais OH^* ⁹². Deve-se salientar, no entanto, que conforme a intensidade da luz aumenta, o número de locais de ativação permanece o mesmo, portanto, a taxa de reação atinge apenas certo nível, mesmo quando a intensidade da luz continua a aumentar⁶. Esse comportamento pode ser observado com relação ao tempo de irradiação. Embora a mineralização de poluentes seja diretamente proporcional ao tempo de irradiação no processo fotocatalítico, a eficiência de degradação cessa a partir de determinado instante¹⁶. Wang et al.⁹³ sugerem que esse efeito é causado pelos adsorvatos induzidos pela rápida degradação inicial, o que pode impedir novas reações.

Chanathaworn et al.⁹⁴ variaram a intensidade de irradiação UV na faixa de 0 a 114 W.m⁻² e avaliaram os efeitos da intensidade luminosa na degradação do corante Rodamina B. Os resultados indicaram que um aumento na intensidade de irradiação UV melhorou o processo de descoloração do corante.

Santana et al.⁹⁵ estudaram a influência da intensidade luminosa na degradação de um efluente da indústria têxtil utilizando TiO₂ e Nb₂O₅/TiO₂. Os autores observaram que a taxa de degradação foi significativamente influenciada pela intensidade da fonte de irradiação. Um perfil linear de degradação foi observado nos testes utilizando uma lâmpada de 250 W, enquanto que para a lâmpada de 26 W foi observado um perfil aleatório. O TiO₂, sob uma intensidade luminosa de 26 W, degradou apenas 2,5 % do corante, enquanto que, com o aumento da intensidade luminosa para 250 W, a eficiência fotocatalítica foi de 24 %. A principal atividade degradativa dos catalisadores ocorreu na primeira hora de ensaio.

3.4.1.5 Influência da temperatura de reação

No processo de degradação fotocatalítica, a temperatura de reação pode ser determinante na transferência eletrônica e formação dos radicais OH[•]⁸¹. Uma vez que se trata de um fenômeno exotérmico espontâneo, temperaturas mais baixas favorecem a adsorção dos reagentes e do produto final da reação, cuja dessorção tende a limitar o processo⁶. Por outro lado, temperaturas mais elevadas diminuem a taxa de degradação e, conseqüentemente, a eficiência fotocatalítica, devido a redução da capacidade de adsorção dos reagentes, tornando-se o estágio limitante⁶. Estudos apontam que a temperatura ideal de trabalho está compreendida entre 20 °C e 80 °C⁹⁶.

3.4.1.6 Influência da área superficial específica do catalisador

A atividade fotocatalítica de um catalisador varia com as diferentes características morfológicas e impurezas presentes na superfície do mesmo, o

que podem afetar o comportamento de adsorção de um poluente, o tempo de vida do catalisador e a velocidade de recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+)⁶.

Uma elevada área superficial específica pode favorecer uma maior formação de radicais $OH^\bullet$, uma vez que tais espécies são produzidas na superfície do catalisador, o que resulta no aumento da eficiência fotocatalítica⁸¹.

A área superficial de um catalisador está relacionada ao tamanho dos grãos⁹⁷. Deste modo, materiais nanoestruturados, como o TiO_2 , tornam-se bastante interessantes para aplicações fotocatalíticas em virtude de possuírem elevada área superficial específica, o que amplia a capacidade de absorção de fótons e contribui para a adsorção dos compostos poluentes na superfície do catalisador^{32,97}, intensificando a atividade catalítica.

No entanto, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens, como sua elevada energia de *band gap* e rápida velocidade de recombinação eletrônica³⁷, reduzindo a sua eficiência fotocatalítica e, conseqüentemente, o seu emprego prático no tratamento de água. Estudos recentes destacam a modificação superficial do TiO_2 por meio da combinação de processos de dopagem a fim de melhorar sua eficiência de degradação fotocatalítica.

Teh e Muhammed⁹⁸ sugerem que a dopagem do TiO_2 permite reduzir consideravelmente a velocidade de recombinação dos elétrons (e^-)/buracos (h^+), levando a uma maior produção de radicais $OH^\bullet$. Em seu estudo, Pan et al.⁹⁹ demonstram que a dopagem não-metálica do TiO_2 aumenta sua atividade fotocatalítica. O TiO_2 dopado com nitrogênio e flúor apresentou atividade 6,8 vezes maior que o TiO_2 puro.

3.5 Dopagem do TiO_2 e sua influência sobre a atividade fotocatalítica

3.5.1 O espectro eletromagnético da luz solar

Uma das principais vantagens da fotocatalise heterogênea, quando comparada aos métodos de tratamento de água convencionais, consiste na possibilidade do emprego da radiação eletromagnética do Sol para ativação do catalisador.

A radiação eletromagnética é considerada ondulatória, fundamentada na relação dos componentes de campo elétrico e de campo magnético, os quais se propagam em planos perpendiculares entre si e também quanto a direção de movimento, conforme esquematizado na Fig. 10.

Figura 10 – Esquema demonstrativo das flutuações dos campos elétrico (E) e magnético (M) de uma onda.

Fonte: Do próprio autor.

Cada tipo de radiação é caracterizada por uma faixa específica de comprimentos de onda (λ), que atravessa o vácuo à mesma velocidade ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), conforme a equação geral da ondulatória¹⁰:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (7)$$

Onde temos:

c – velocidade da luz no vácuo;

λ – comprimento de onda;

ν – frequência de oscilação, em Hertz (Hz).

A absorção e a emissão de radiação eletromagnética pode envolver transições eletrônicas de um estado energético para outro, pela absorção de um fóton. A variação da energia de um fóton depende da frequência da radiação, e pode ser descrita pela seguinte equação¹⁰:

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (8)$$

Onde temos:

E – energia do fóton;

h – constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s ou $4,14 \times 10^{-15}$ eV.s);

ν – frequência de oscilação;

c – velocidade da luz no vácuo;

λ – comprimento de onda.

A relação entre o comprimento de onda e a energia do fóton, descrita na Equação 8, demonstra que quanto menor o comprimento de onda maior será a energia do fóton¹⁰.

O espectro eletromagnético compreende diferentes frequências e pode ser dividido em raios γ , raios X, ultravioleta (UV), visível (Vis), infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio¹⁰⁰, conforme visualizado na Fig. 11. A região visível ao seres humanos compreende a faixa do comprimento de onda violeta (400 nm ou 3,0 eV) até o vermelho (750 nm ou 1,6 eV)¹⁰. A radiação UV encontra-se na região do espectro eletromagnético entre os raios X e a luz visível, com comprimentos de onda entre 100 nm (12,4 eV) e 400 nm (3,0 eV)¹⁰⁰. A Comissão Internacional de Iluminação (CII) classifica essa região em três grupos: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm)³². Em diversos estudos, a ativação dos catalisadores foi possível através da irradiação de luz UV-A.

Figura 11 – Diagrama esquemático do espectro eletromagnético da luz solar esboçando a faixa do espectro de luz visível.

Fonte: Do próprio autor.

3.5.2 Dopagem do TiO₂ com enxofre

O Sol é a principal fonte de radiação luminosa e térmica da Terra, e emite energia em praticamente todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético⁵². O território brasileiro está localizado em uma faixa de radiação solar global com média diária de 18 MJ.m⁻² 101, o que torna a utilização da fotocatalise heterogênea plenamente justificável. No entanto, a energia de *band gap* do TiO₂ requer a absorção de radiação com $\lambda < 380$ nm (ou $E = 3,26$ eV)¹⁸, proveniente da radiação solar correspondente a menos de 5 % da luz solar⁵² – enquanto que os comprimentos de onda entre 400 nm e 700 nm do espectro de luz visível correspondem a 45 % da energia total da radiação solar^{20,32}.

Carp et al.⁸¹ sugerem que o processo de dopagem reduz o *band gap*, tornando o material ativo na região do espectro visível da luz. Dopagem é o processo pelo qual aditivos são introduzidos na estrutura do material semiconductor. As impurezas que podem doar elétrons para a BC (elementos do grupo 15 da tabela periódica: N, P, As, Sb, Bi, e Mc) são chamadas de doadoras, ou tipo N, e provocam o aumento da densidade de elétrons sobre a mesma¹⁰². Já as impurezas aceptoras (elementos do grupo 13 da tabela periódica: B, Al, Ga, In, Tl, Nh), ou tipo P, são responsáveis pela injeção de buracos na BV e tendem a aumentar a densidade de cargas positivas na estrutura do semiconductor¹⁰³.

O estreitamento da região de *band gap* de um material semiconductor pode ser obtido por meio do emprego de espécies metálicas e não-metálicas. A dopagem de filmes de TiO₂ com íons metálicos é muito estudada para a diminuição do valor do *band gap* do TiO₂, criando-se estados intermediários^{17,104}. Além disso, estes íons normalmente substituem os cátions Ti⁴⁺. Pesquisas relatam dopagens com Fe⁶⁴, Cu¹⁰⁵, lantanídeos¹⁰⁶, além de Ru, Pt e Ni¹⁰⁷. A Fig. 12 mostra esquematicamente as bandas intermediárias formadas na estrutura do TiO₂ a partir do processo de dopagem.

Em trabalhos recentes, filmes de TiO₂ foram dopados com Fe, Pd, Ru e Ni¹⁸. Não foram observadas diferenças significativas na rugosidade dos filmes com e sem dopagem. Os resultados mostraram aumento de estados Ti³⁺ na superfície para todos os elementos dopantes, mas o filme dopado com Fe

Wang et al.⁹³ prepararam nanopartículas de TiO₂ anatase dopadas com S por oxidação hidrotérmica em diferentes temperaturas. A atividade fotocatalítica das amostras dopadas foi analisada pela degradação do corante Rodamina B. Os resultados de XPS confirmaram a presença de átomos de S em diferentes estados químicos, dependendo da temperatura e tempo de reação. Os autores atestam que grande parcela dos átomos de S pode ser liberada como H₂S e o S residual permanece como dopante S²⁻ no processo. Os resultados indicaram que a reação a baixa temperatura é ideal para a retenção de S na estrutura cristalina do TiO₂.

Seo et al.¹¹⁰ analisaram os efeitos da dopagem por S nas propriedades fotovoltaicas do TiO₂. O comportamento de foto-resposta do S-TiO₂ foi verificado pela degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz visível. Os resultados mostraram o aumento de eficiência do TiO₂ após dopagem. Após 6 horas de ensaio, a amostra dopada degradou 57 % do corante, enquanto que o TiO₂ puro degradou apenas 9 %.

Ohno et al.^{111,112} reportaram que pós de TiO₂ dopados com cátions de S absorveram luz visível melhor do que aqueles dopados com N, C e ânions de S. Os pós dopados com cátions S apresentaram atividade fotocatalítica sob luz visível. Os autores demonstraram que a substituição de Ti⁴⁺ por S⁶⁺ foi responsável pela absorbância em luz visível.

Liu e Chen¹¹³ relataram que cátions S⁶⁺ foram incorporados no TiO₂ de forma homogênea, e substituíram Ti⁴⁺ no reticulado cristalino. A dopagem com cátions S proporcionou a formação de uma nova banda acima da BV, conforme demonstrado na Fig. 12, o que diminuiu o tamanho da região de *band gap* do TiO₂ e proporcionou uma segunda borda de absorção na região do espectro de luz visível.

Estudos têm abordado o emprego do H₂S um precursor para obter uma superfície de TiO₂ dopada com enxofre, particularmente nas fases anatase e rutilo^{114,115}. Zhang et al.¹¹⁶ investigaram o efeito de modificações superficiais sobre a atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação de tolueno. Os filmes de TiO₂ foram sintetizados pelo método sol-gel e tratados a 150 °C por 120 minutos em atmosfera de H₂S. Os autores observaram que TiO₂-H₂S apresentou aumento na absorção do tolueno, porém a atividade fotocatalítica não aumentou.

Segundo alguns autores^{117,118}, o mecanismo de adsorção de H_2S na superfície do TiO_2 é explicado por meio de vias dissociativas, sendo em grande parte afetado pelas condições de síntese. Foi relatado que o S poderia ser adsorvido na superfície dos catalisadores TiO_2 na forma de espécies SO_4^{2-} ¹¹⁹, ou poderia ser incorporado na rede cristalina do TiO_2 , criando assim ligações de Ti-O-S ¹¹⁸.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Substratos

Foram utilizados como substratos lâminas de borossilicato (25x76x1 mm) previamente lavadas em uma solução aquosa a 5 %v. H_2SO_4 em água deionizada. Os substratos foram enxaguados abundantemente em água deionizada, secos com nitrogênio e imediatamente inseridos no reator do equipamento MOCVD para o crescimento dos filmes.

4.2 Crescimento dos filmes

4.2.1 Filmes de TiO_2

O crescimento dos filmes de TiO_2 foi realizado por meio do processo MOCVD, empregando-se um equipamento horizontal convencional, existente no Laboratório de Filmes Finos do CCTM-IPEN. Na Fig. 13 é mostrado esquematicamente o sistema MOCVD utilizado. Os principais componentes do equipamento são uma câmara de reação, que consiste em um tubo de quartzo aquecido por um forno de lâmpadas que emitem radiação no comprimento de onda do espectro infravermelho, o porta-amostras de grafite, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação sob pressão abaixo da atmosférica.

Figura 13 – Esquema demonstrativo do equipamento MOCVD existente no CCTM-IPEN utilizado para o crescimento dos filmes de TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

Os parâmetros do processo de crescimento dos filmes de TiO_2 , como temperatura, tempo e pressão de trabalho, além de fração molar dos reagentes utilizados foram definidos de acordo com estudos desenvolvidos anteriormente pelo grupo de Filmes Finos do CCTM-IPEN e estão listados na Tabela 3. Os filmes foram crescidos sobre substratos de borossilicato a 400 °C sob pressão de crescimento fixada em 50 mbar. O precursor organometálico tetraisopropóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (TTiP) (*Sigma-Aldrich*, 99.999 % de pureza) foi utilizado como fonte de titânio e de oxigênio. O TTiP é mantido em um borbulhador aquecido a 39 °C para que seja atingida a pressão de vapor adequada. As linhas de condução do gás são feitas de aço inoxidável e mantidas aquecidas para evitar a condensação e a pirólise prematura do precursor. Nitrogênio (N_2) foi empregado tanto como gás vetor quanto de arraste, com fluxo fixado em 0,5 slm. Realizada a configuração das variáveis, o processo tem início com a liberação do fluxo do precursor na linha após atingida a temperatura de trabalho.

Os tempos de crescimento foram de 30, 40 e 60 minutos. Na Fig. 14 é apresentado o reator MOCVD em funcionamento, destacando os seus principais componentes.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados no processo de crescimento dos filmes de TiO_2 pelo método MOCVD.

Tempo de crescimento	30, 40 e 60 minutos
Temperatura de crescimento	400 °C
Fluxo do precursor organometálico	0,5 slm
Fluxo N_2	0,5 slm
Pressão do reator	50 mbar

Figura 14 – (a) Foto do equipamento MOCVD existente no CCTM-IPEN, destacando seus principais componentes: câmara de reação, porta-amostras e sistema de vácuo; (b) detalhe do reator em funcionamento.

Fonte: Do próprio autor.

4.2.2 Filmes de TiO_2 dopados com enxofre (S-TiO_2)

Os filmes de TiO_2 obtidos conforme descrito na etapa 4.2.1 foram dopados com enxofre por meio de um tratamento termoquímico, denominado sulfetação, conforme demonstrado esquematicamente na Fig. 15. O procedimento foi realizado em forno tubular, sob atmosfera concentrada de H_2 / 2%v. H_2S , nas temperaturas de 50 °C, 100 °C e 150 °C, durante o período de 60 minutos. Atingido o patamar de estabilização térmica, a mistura H_2 / 2%v. H_2S foi introduzida no sistema com fluxo fixado em 0,2 slm. Tanto o aquecimento das amostras até as respectivas temperaturas de trabalho, quanto o resfriamento até temperatura ambiente foram realizados sob atmosfera inerte de argônio.

O enxofre presente no gás de saída foi neutralizado com uma solução aquosa de NaOH, seguido por uma solução do indicador colorido CuSO_4 , e liberado para a atmosfera.

Figura 15 – Esquema demonstrativo do processo de dopagem dos filmes de TiO_2 com enxofre por meio do tratamento termoquímico de sulfetação.

Fonte: Do próprio autor.

4.3 Caracterização dos filmes

Diferentes técnicas analíticas foram empregadas para caracterização estrutural, morfológica e química dos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 obtidos, com o objetivo de confirmar a dopagem dos catalisadores com enxofre e avaliar sua influência nas propriedades dos filmes.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

As medidas de espessura dos filmes foram realizadas na seção transversal dos filmes crescidos sobre borossilicato com o uso de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), modelo *JSM6701F*. A taxa de crescimento dos filmes foi estimada a partir da razão dos valores de espessura pelo respectivo tempo de crescimento.

4.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas a fim de determinar o estado químico das espécies formadas próximas à superfície dos filmes obtidos, e avaliar o teor de dopante incorporado aos catalisadores.

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando-se um espectrômetro *Thermo Scientific*, modelo *K-Alpha*, existente no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), com resolução de 0,1 eV e tamanho de feixe eletrônico de 400 µm. Foi empregada uma fonte monocromática de Al K α , com energia $h\nu = 1486,6$ eV. Os espectros *Survey* foram coletados na faixa energética de 0-1200 eV. Os espectros de alta resolução referentes aos principais picos – Ti 2p, O 1s e S 2p – foram obtidos com energia de passagem do analisador de 50 eV. O ajuste dos picos foi realizado utilizando-se o software *CasaXPS*, e os espectros foram calibrados em relação ao pico C 1s a 284,6 eV, atribuído à energia de ligação do estado 1s do carbono adventício.

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura molecular dos filmes foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na presença de ar e temperatura ambiente (25 °C), utilizando-se um espectrômetro *Thermo Nicolet*, modelo *Nexus 870 FT-IR*, na região de 500 a 2500 cm⁻¹.

4.3.4 Difractometria de raios X (DRX)

As fases cristalinas dos filmes foram determinadas por meio da técnica de difração de raios X (DRX), com o uso de um equipamento *Rigaku Multiflex*, utilizando uma fonte de radiação monocromática Cu K α ($\lambda = 1,54148$ Å). As medidas foram realizadas na configuração θ -2 θ , no intervalo de 2 θ variando de

10° a 80°, com passo de 0,06°. A identificação das fases formadas foi realizada com o auxílio do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Os valores do tamanho médio de cristalito para cada um dos filmes foram estimados a partir da equação de Scherrer⁴⁵:

$$D_{(hkl)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (9)$$

onde $D_{(hkl)}$ representa o tamanho médio do cristalito; k é o fator de forma das partículas (esfera = 0,94); λ é o comprimento de onda de raio X do $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$); θ é o ângulo de Bragg, em radianos; e β (Equação 10) é a largura à meia altura (FWHM) do principal pico de difração:

$$\beta = \Delta 2\theta \quad (10)$$

4.3.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Para caracterização da morfologia, rugosidade RMS (*Root Mean Square*) e tamanho médio de grãos dos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 foi empregada a técnica de microscopia de força atômica (AFM) em modo de contato intermitente, utilizando-se um equipamento *SPM Bruker*, modelo *Nanoscope IIIA*, e uma ponta de silício com raio de curvatura de 15 nm. A frequência de varredura utilizada para as análises foi de 0,9 Hz para uma área de varredura de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. A análise de tamanho médio de grão foi realizada por meio do software de processamento de imagens *ImageJ*[®].

A rugosidade RMS expressa os valores de um perfil de rugosidade que se afasta da linha média, ou seja, é o desvio padrão da altura média Z^{120} , sendo matematicamente expressa como:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{N=1}^N (Z_N - Z)^2}{N-1}} \quad (11)$$

onde N é o número de picos; Zn a altura de cada um desses picos; e Z a altura média dos N picos.

Os valores de tamanho médio de grão foram determinados pelo diâmetro de Feret das partículas – isto é, o máximo comprimento de uma partícula medida em uma direção fixa (distância entre tangentes)¹²¹.

4.3.6 Avaliação da molhabilidade dos filmes

A molhabilidade é uma importante propriedade dos filmes de TiO_2 nanoestruturados, associada à tendência de um líquido espalhar-se ou não sobre a superfície¹²². A molhabilidade de uma superfície pode ser caracterizada pelo ângulo de contato, relacionado às tensões interfaciais do filme¹²³. Dentre as diversas técnicas de determinação do ângulo de contato, o método da gota séssil é mais utilizado. Esta técnica consiste em depositar uma gota de um líquido – geralmente água, em virtude de seu caráter polar - sobre uma superfície sólida com o auxílio de uma pipeta ou seringa. A imagem da gota é ampliada com uma lente e o ângulo de contato é medido entre a linha que tangencia a gota nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície¹²², conforme demonstrado na Fig. 16.

Figura 16 – Esquema ilustrativo do ângulo de contato formado entre a superfície de um filme e uma gota de água: (a) superfície superhidrofílica; (b) superfície com molhabilidade parcial; e (c) superfície superhidrofóbica.

Fonte: Do próprio autor.

Ângulos de contato menores que 90° correspondem às superfícies hidrofílicas, enquanto que para ângulos maiores o filme é considerado hidrofóbico. Os filmes e revestimentos autolimpantes, em geral, estão divididos em duas

categorias distintas: superhidrofóbicos, quando o ângulo de contato é maior que 150° , e superhidrofílicos, quando este ângulo é zero¹²³.

A molhabilidade de catalisadores é comumente utilizada para avaliar a hidrofiliidade dos mesmos, importante parâmetro para aplicações fotocatalíticas. Estudos têm reportado que o processo de dopagem permite aumentar a molhabilidade dos filmes de TiO_2 , consequentemente aumentando a adsorção de grupos hidroxila^{124,125}.

Nesse sentido, a fim de avaliar o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 obtidos, foram realizadas medidas de ângulo de contato à temperatura ambiente, por meio do emprego de um medidor de ângulo de contato portátil *SEO*, modelo *Phoenix-i*. Antes das medições, realizadas sob a irradiação de luz branca, os filmes foram armazenados por 120 horas em uma câmara escura para evitar interferência da luz, conforme metodologia sugerida por Philippsen et al.¹²². Foi utilizado o método da gota séssil, mediante uma gota de 5 μL de água deionizada depositada na superfície em estudo com o auxílio de uma micropipeta. As medidas foram determinadas pela média dos ângulos direito e esquerdo de três gotas, captadas por uma câmera digital, e calculadas automaticamente pelo software *Surfaceware*.

4.4 Ensaios fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 foi avaliada pela análise da degradação do corante alaranjado de metila em uma solução aquosa ($\text{pH} = 2$) de concentração 5 mg.L^{-1} , sob irradiação UV ou luz visível, durante 300 minutos. Os valores de concentração do poluente modelo e pH da solução foram definidos a partir dos estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa¹⁰. O corante sólido foi pesado em uma balança analítica *Shimadzu*, modelo AY220, e dissolvido em água deionizada. O controle do pH da solução foi realizado com H_2SO_4 em volume adequado.

Para a realização dos testes foram desenvolvidos dois reatores fotocatalíticos, conforme esquematizado na Fig. 17. Ambos os reatores fotocatalíticos consistem em uma câmara de vidro contendo 40 mL da solução de alaranjado de metila, o fotocatalisador e a fonte de radiação. Os componentes do

fotorreator foram dispostos em uma caixa para evitar a perda de fótons e proteger os usuários contra a radiação emitida. A distância entre os filmes e as lâmpadas foi fixada em 25 cm. Para otimizar a emissão dos fótons para a câmara, as lâmpadas foram posicionadas na horizontal.

Figura 17 – Representação esquemática dos reatores fotocatalíticos desenvolvidos para a realização dos ensaios de degradação (a) radiação UV; (b) luz visível.

Fonte: Do próprio autor.

Como fonte de radiação UV (Fig. 18) foram utilizadas duas lâmpadas tubulares de luz negra (*SankyoDenki CO., LTD.*), potência nominal de 15 W e $\lambda = 352$ nm ou 3,52 eV. A Fig. 19 representa o espectro eletromagnético das lâmpadas utilizadas para os ensaios efetuados com radiação UV.

Figura 18 – Lâmpadas de luz negra utilizadas nos ensaios de degradação sob radiação UV. (a) desligadas; (b) ligadas.

Fonte: Do próprio autor.

Figura 19 – Espectro eletromagnético da lâmpada de radiação UV SankyoDenki – BLB.

Fonte: Do próprio autor.

O comprimento de onda emitido pelas lâmpadas UV foi verificado por meio de um espectrômetro *ThorLabs*, modelo CCS200.

Nos ensaios sob luz visível (Fig. 20) foram empregadas quatro lâmpadas tubulares LED de luz branca (*Royal Philips Electronics*), potência nominal de 9 W e $\lambda = 400\sim 700$ nm ou 3,09~1,77 eV. A Fig. 21 representa o espectro eletromagnético das lâmpadas utilizadas para os ensaios efetuados com radiação visível.

Figura 20 – Lâmpadas de luz branca utilizadas nos ensaios de degradação sob irradiação de luz visível. (a) desligadas; (b) ligadas.

(a)

(b)

Fonte: Do próprio autor.

Figura 21 – Espectro da lâmpada LED de luz visível Philips Essential LEDtube T8 9W/840.

Fonte: adaptado da referência 126.

Os ensaios foram mantidos sob temperatura controlada na faixa de 19-20 °C. O ar sintético (N_2 / 20 % O_2) foi borbulhado na solução durante os testes. O sistema foi mantido sob borbulhamento por uma hora no escuro para a ocorrência do equilíbrio de adsorção-dessorção da solução sobre o catalisador. As alíquotas foram retiradas com o auxílio de uma pipeta, inicialmente, com intervalos de 15 minutos e, posteriormente, a cada 30 minutos. Após a leitura foram recolocadas na solução.

As mudanças na concentração do corante foram monitoradas usando um espectrofotômetro UV-vis (*Global Trade Technology*), utilizando cubetas de vidro de 10 mm de caminho óptico, medindo-se os valores de absorbância em 460 nm, comprimento de onda onde ocorre a absorção máxima do alaranjado de metila.

A curva de calibração analítica do equipamento foi elaborada de acordo com a lei de Lambert-Beer¹⁰, expressa na Equação 12, onde A representa a medida de absorbância; ε a absortividade molar do composto; l o caminho óptico; e C a concentração.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (12)$$

Foram preparadas soluções de alaranjado de metila nas concentrações de 1, 2, 4 e 8 mg.L⁻¹. Água deionizada foi utilizada como branco, isto é, a

referência de calibração do equipamento. A curva de calibração é um referencial para determinar a concentração do corante alaranjado de metila durante a realização dos ensaios de degradação, por meio da leitura de absorbância da solução. Os valores de absorbância apresentam uma relação linear com a concentração, e não logarítmica, como ocorre com a transmitância, conforme apresenta a Equação 13¹⁰, onde A representa a medida de absorbância; e T a medida de transmitância.

$$A = -\text{Log } T \quad (13)$$

A degradação do corante alaranjado de metila pode ser obtida a partir de um gráfico C/C_0 em função tempo de radiação, onde C representa a concentração do corante em cada intervalo de tempo; e C_0 a concentração inicial. A fim de verificar a possibilidade de degradação do alaranjado de metila apenas com a exposição à fonte de irradiação, foi realizado o ensaio de fotólise do corante sob radiação UV e luz visível, nas mesmas condições mencionadas anteriormente.

Para avaliar a taxa de degradação do corante para os filmes de TiO_2 e S-TiO_2 , a partir do gráfico $\ln(C_0/C)$ em função do tempo, foi calculada a constante de velocidade aparente (k_{ap}), assumindo uma reação de pseudo primeira ordem de acordo com o modelo proposto por Langmuir Hinshelwood¹²⁷:

$$\ln(C_0/C) = k_{ap}t \quad (14)$$

onde k_{ap} é a constante de velocidade aparente; t é o tempo de irradiação; C_0 é a concentração inicial do corante alaranjado de metila; e C é a concentração em cada intervalo de tempo.

A eficiência fotocatalítica dos filmes foi avaliada por meio dos valores percentuais de degradação do corante, obtidos diretamente nos testes fotocatalíticos, bem como pela constante de velocidade aparente k_{ap} , obtidos graficamente.

4.5 Ensaios de durabilidade do catalisador

A possibilidade de reutilização dos materiais catalisadores é um importante requisito para aplicações práticas de fotocatalise heterogênea no tratamento de água. Desta maneira, os filmes de TiO_2 crescidos a 400 °C por 40 minutos foram utilizados durante cinco ciclos de 120 minutos cada, sob radiação UV, a fim de testar sua durabilidade. Após finalizado cada ciclo fotocatalítico, os filmes foram lavados individualmente utilizando-se um método de limpeza diferente: água deionizada, álcool etílico absoluto (99,7 %), ou acetona. Em todos os casos, os filmes foram mantidos sob agitação por 10 minutos em um equipamento ultrassom e, posteriormente, foram secos com N_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da espessura ideal para os filmes de TiO_2

De acordo com a literatura disponível, a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO_2 melhora com o aumento da espessura do filme até um determinado limite, a partir do qual a reação mantém-se quase constante ou diminui⁵². Esse limite corresponde ao aumento da opacidade do filme, limitando a difração da luz pelo catalisador e a consequente difusão dos portadores de carga¹²⁸. Filmes menos espessos, por outro lado, apresentam uma maior velocidade de recombinação das cargas fotogeradas, em virtude da dificuldade de transferência do par elétron/buraco, o que reduz o seu desempenho⁹⁷.

Diante disso, a fim de garantir uma atividade fotocatalítica eficiente, inicialmente foi desenvolvido o estudo da influência da espessura dos filmes de TiO_2 sobre o seu comportamento fotocatalítico durante a degradação do corante alaranjado de metila. Os filmes foram crescidos a 400°C sobre borossilicato por 30, 40 e 60 minutos.

A Fig. 22 exibe o gráfico C/C_0 do corante em função do tempo de exposição à radiação UV, com tempo total de ensaio de 300 minutos. A curva de fotólise do alaranjado de metila mostra que, sem a presença do catalisador, não houve degradação do corante apenas sob exposição à radiação UV, durante todo o período de ensaio, estando de acordo com os resultados apresentados por Praveen Kumar et al.¹²⁹ e Zhang et al.¹³⁰.

Figura 22 – Gráfico C/C_0 do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à radiação UV ($\lambda = 352$ nm) e aos filmes de TiO_2 crescidos por MOCVD em diferentes tempos.

Fonte: Do próprio autor.

Observa-se que o filme de TiO_2 com tempo de crescimento de 40 minutos apresentou o melhor resultado de atividade fotocatalítica, com 63,5 % de degradação do corante em 300 minutos de ensaio sob radiação UV ($\lambda = 352$ nm). As amostras obtidas nos tempos de 30 e 60 minutos apresentaram menor eficiência de degradação, com 27,3 % e 35,1 %, respectivamente, nas mesmas condições. Os resultados sugerem um valor ideal de espessura dos filmes de TiO_2 para aplicações fotocatalíticas. Os estudos apresentados por Marcello¹⁰ e Wu et al.¹³¹ demonstraram um comportamento semelhante. Os valores aqui obtidos para os filmes crescidos a 400°C via MOCVD também apontam a existência de uma espessura ótima, na qual o catalisador apresenta melhor desempenho degradativo.

A espessura dos filmes foi determinada a partir da secção transversal analisada em MEV-FEG (Fig. 23). Observa-se a formação de filmes de aspecto denso e estrutura colunar, característica dos filmes de TiO_2 crescidos por MOCVD¹³².

Os filmes crescem perpendicularmente à superfície do substrato e exibem boa uniformidade de espessura e boa adesão ao substrato. Avaliando-se as imagens, foi estimada a espessura do filme em 351 nm para o filme crescido por 30 minutos (Fig. 23a), 468 nm para o filme crescido por 40 minutos (Fig. 23b), e 672 nm para o filme crescido por 60 minutos (Fig. 23c).

A velocidade de crescimento dos filmes é linear^{10,45} e foi determinada a partir dos valores de espessura, dividido pelo tempo de crescimento. O valor encontrado é de, aproximadamente, 12 nm/min, valor próximo ao estimado pelos trabalhos anteriores do grupo de pesquisa^{10,45}.

Figura 23 – Imagem MEV-FEG da seção transversal do filme de TiO₂ crescido a 400 °C sobre borossilicato pelo método MOCVD por (a) 30 minutos; (b) 40 minutos; e (c) 60 minutos.

Fonte: Do próprio autor.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para os filmes de TiO₂ crescidos por 30, 40 e 60 minutos. Os resultados mostram que o aumento do tempo de crescimento provocou um aumento da espessura do filme, conforme evidenciado nos estudos realizados por Antunes et al.⁷⁵ e Bernardi et al.¹³³. O aumento da espessura dificulta a mobilidade eletrônica, pois faz com que os fótons percorram distâncias maiores, dada a profundidade de penetração da luz necessária para ativar o semiconductor e produzir os radicais hidroxila⁵. Além disso, grande porcentagem dos pares elétron (e⁻)/buraco (h⁺) são gerados no interior do filme e, nesses casos, não alcançam a superfície do mesmo^{81,97}.

Tabela 4 - Características dos filmes de TiO_2 crescidos por MOCVD em borossilicato a 400 °C em diferentes tempos de crescimento.

Tempo de crescimento (min)	Espessura média do filme (nm)	Eficiência Fotocatalítica (%)
30	351	27,3
40	468	63,5
60	672	35,1

Com base nos resultados apresentados na Fig. 23, e de acordo com os valores percentuais de degradação do corante alaranjado de metila, ficou determinado que, para o desenvolvimento do estudo do comportamento dos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 sob radiação UV e luz visível, o crescimento dos filmes a 400°C seria realizado no tempo de 40 minutos.

5.2 Caracterização dos filmes de TiO_2 e S- TiO_2

5.2.1 Caracterização química da superfície dos filmes pela técnica de XPS

Os filmes de TiO_2 crescidos por MOCVD a 400 °C, com espessura média de 468 nm, foram dopados com enxofre a partir do tratamento termoquímico de sulfetação a 50 °C, 100 °C e 150 °C. Por meio das medidas de XPS é possível determinar a composição elementar superficial dos filmes. Esses dados são obtidos a partir da energia cinética dos elétrons emitidos após o bombardeamento de um feixe de raios X monoenergéticos na amostra. Tal energia é característica de cada elemento e sua distribuição revela os elementos presentes na superfície¹³⁴.

A Fig. 24 compara os espectros *survey* de XPS dos filmes de TiO_2 puro e S- TiO_2 dopados em diferentes temperaturas. A composição química dos respectivos filmes é apresentada na Tabela 5. A presença do pico C 1s em 284,6 eV pode ser atribuída ao carbono residual do precursor organometálico, bem como ao hidrocarboneto (C-C ou C-H) resultante da exposição dos filmes ao ar antes dos experimentos XPS^{113,135}.

Figura 24 – Espectros *survey* dos filmes de TiO_2 puro e S-TiO_2 crescidos a 400 °C sobre borossilicato pelo método MOCVD. A dopagem dos filmes foi realizada nas temperaturas de 50, 100 e 150 °C por meio do processo de sulfetação.

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 5 – Análise elemental superficial das concentrações atômicas relativas (at.%) estimadas por XPS dos filmes de TiO_2 puro e S-TiO_2 crescidos por MOCVD.

	Ti (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	S (at.%)
TiO_2 puro	28,15	62,52	9,33	-
S-TiO_2 – 50 °C	21,57	52,44	17,94	8,05
S-TiO_2 – 100 °C	24,48	59,78	12,63	3,11
S-TiO_2 – 150 °C	25,94	59,39	14,47	0,20

Observa-se, a partir dos resultados de XPS obtidos, que a superfície dos filmes crescidos por MOCVD apresentam uma elevada concentração dos elementos Ti e O, característico do TiO_2 ¹⁸. Os espectros *survey* dos filmes de S-TiO_2 revelaram a presença de um pico adicional S 2p referente ao enxofre, o que denota o sucesso da inserção do enxofre nos filmes de TiO_2 , com concentrações de, aproximadamente, 8 at.%, 3 at.% e 0,2 at.%, referentes, respectivamente, aos filmes dopados nas temperaturas de 50, 100 e 150 °C.

Para uma melhor compreensão e comparação entre os filmes foram obtidos os espectros de alta resolução com as respectivas energias de ligação para os principais elementos encontrados. A Fig. 35 apresenta os espectros de alta resolução do carbono C 1s dos filmes de TiO_2 puro e dopados com enxofre.

Figura 25 – Espectros XPS de alta resolução do pico C 1s dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

O espectro de alta resolução do carbono (ANEXO B) apresenta apenas um pico característico em 284,6 eV. Nota-se a partir dos espectros mostrados na Fig. 25, contudo, a existência de mais de um pico, o que sugere a presença do carbono na superfície dos filmes em diferentes estados químicos. Quatro tipos de grupos carboxílicos foram observados: (C-C/C-H), (C-C(=O)OX), (C-OX) e (C(=O)OX), o que está de acordo com a literatura¹⁸. Os filmes dopados exibiram ainda a presença de um grupo carbonila (C=O). Essa alteração pode estar vinculada ao processo de dopagem, e a presença dos grupos hidroxila em proporções significativas na superfície dos filmes pode influenciar a carga superficial específica do catalisador, conforme sugerem Dhayal et al.¹⁸. A modificação da carga superficial provoca variações nas etapas de adsorção-dessorção das espécies presentes no meio¹⁰, o que pode influenciar o comportamento fotocatalítico dos filmes.

A Fig. 26 apresenta os espectros XPS de alta resolução do pico Ti 2p dos filmes de TiO_2 puro e dopados com enxofre. É possível notar que há um leve deslocamento energético dos picos Ti 2p dos filmes de S- TiO_2 , em relação ao filme não dopado, que pode estar associado ao processo de dopagem com enxofre^{136,137}.

Figura 26 – Espectros XPS de alta resolução do pico Ti 2p dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

O espectro XPS de alta resolução do pico Ti 2p para o filme de TiO_2 puro (Fig. 26a) revela energia de ligação em 458,6 eV e 464,3 eV atribuídos, respectivamente, aos níveis $\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{Ti } 2p_{1/2}$ ¹³⁵. Os valores encontrados estão de acordo com a literatura para TiO_2 -anatase¹³⁸. Foram identificados picos em 458,4 eV e 464,1 eV para o filme de 0,2 at.% S- TiO_2 (Fig. 26b), 458,2 eV e 463,9 eV para o filme de 3 at.% S- TiO_2 (Fig. 26c), e 458,1 eV e 463,7 eV para o filme de 8 at.% S- TiO_2 (Fig. 26d). A distância do duplete ($\text{Ti } 2p_{3/2}$ – $\text{Ti } 2p_{1/2}$) é de, aproximadamente, 5,6 eV para todos os filmes, o que sugere a presença do

elemento titânio no estado químico Ti^{4+} na estrutura do TiO_2 ^{93,113}. O pequeno deslocamento positivo da energia de ligação do nível Ti 2p para os filmes de S- TiO_2 (0,1-0,5 eV) em comparação ao filme não dopado também foi reportado em estudos anteriores^{113,114}. Tal comportamento é atribuído aos defeitos formados na estrutura do TiO_2 pela substituição do titânio pelo enxofre¹³⁶⁻¹³⁸.

Foi identificada a formação do estado Ti^{3+} em 457,9 eV e 460,5 eV para o filme de TiO_2 puro, atribuídos, respectivamente, aos níveis energéticos $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ e $\text{Ti}^{3+} 2p_{1/2}$ ¹⁸. Já para os filmes dopados com S, as respectivas bandas energéticas foram identificadas em 457,7 eV e 460,1 eV para o filme de 0,2 at.% S- TiO_2 , 457,3 eV e 459,6 eV para o filme de 3 at.% S- TiO_2 , e 457,1 eV e 459,6 eV para o filme de 8 at.% S- TiO_2 .

A Fig. 27 apresenta os espectros XPS de alta resolução do pico O 1s dos filmes de TiO_2 puro e dopados com enxofre. Regonini et al.¹³⁹ atestam que o espectro do oxigênio O 1s representa as contribuições do oxigênio relativo ao TiO_2 e ao oxigênio de diferentes grupos orgânicos do precursor empregado na etapa de crescimento dos filmes, além de impurezas presentes. Nota-se que o deslocamento eletrônico do pico O 1s para os filmes dopados com S é similar ao observado na análise realizada do pico Ti 2p.

O espectro XPS do pico O 1s revela um pico bem definido em 530,5 eV para o filme de TiO_2 (Fig. 27a), 529,6 eV para o filme 0,2 at.% S- TiO_2 (Fig. 27b), 529,9 eV para o filme 3 at.% S- TiO_2 (Fig. 27c), e 529,3 eV para o filme 8 at.% S- TiO_2 (Fig. 27d). Esse pico está relacionado à ligação Ti-O na estrutura do TiO_2 ^{116,140}. Um pico de menor intensidade centrado em, aproximadamente, 531,1-531,5 eV é observado apenas nos filmes dopados com enxofre. Esse nível energético corresponde aos grupos O_2/OH^- adsorvidos na superfície do TiO_2 ^{114,137}. Nota-se que, embora as respectivas moléculas estejam presentes em todos os filmes dopados, a concentração da hidroxilação é maior no filme 8 at.% S- TiO_2 .

Figura 27 – Espectros XPS de alta resolução do pico O 1s dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

Anitha et al.¹³⁶ sugerem que o deslocamento observado nos picos Ti 2p e O 1s para os filmes de S-TiO₂ revela que níveis energéticos intermediários podem ter sido criados entre a banda de condução e a banda de valência do TiO₂ devido à presença de enxofre.

A Fig. 28 apresenta os espectros XPS de alta resolução da região S 2p dos filmes de TiO₂ dopados com enxofre. Dunnill et al.¹⁴¹ afirmam que os níveis energéticos do pico S 2p geralmente aparecem na faixa de 162-171 eV, dependendo do estado de oxidação e posição dos átomos de ligação.

O processo de deconvolução do pico S 2p do filme 8 at.% S-TiO₂ (Fig. 28c) revelou a presença de um nível energético mais intenso em 168,9 eV e um segundo pico em 169,8 eV. De acordo com estudos anteriores^{111,116,142}, os valores correspondem, respectivamente, aos picos S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2}, e podem ser atribuídos à formação dos grupos sulfato SO_4^{2-} na superfície do filme^{137,143}. Os

resultados indicam a presença do cátion S^{6+} , possivelmente substituindo os íons Ti^{4+} , e promovendo a formação de ligações Ti-O-S nos filmes de TiO_2 ^{113,136,144}.

Os filmes de 0,2 at.% S- TiO_2 (Fig. 28a) e 3 at.% S- TiO_2 (Fig. 28b) exibiram apenas um pico energético de pequena intensidade em 168,7 eV ($S^{6+} 2p_{3/2}$), correspondente ao grupo SO_4^{2-} . Wang et al.⁹³ propõem que o aumento da temperatura não é benéfico para reter os átomos de enxofre na estrutura do TiO_2 . Nishikiori et al.¹⁴⁵ prepararam amostras de S- TiO_2 nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 600 °C. Os resultados de XPS demonstraram que a concentração de enxofre incorporado no TiO_2 diminuiu proporcionalmente ao aumento da temperatura, resultado semelhante ao obtido no presente estudo.

Figura 28 – Espectros XPS de alta resolução do pico S 2p dos filmes de (a) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (b) 3 at.% S- TiO_2 ; e (c) 8 at.% S- TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados das energias de ligação e espécies químicas para os fotocatalisadores TiO_2 puro e S- TiO_2 .

Tabela 6 – Energias de ligação para as diferentes espécies químicas obtidas por XPS para os filmes de TiO₂ puro e S-TiO₂ crescidos por MOCVD.

	O 1s		Ti 2p				S 2p	
	Ti-O	Ti-OH	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}	Ti ³⁺ 2p _{3/2}	Ti ³⁺ 2p _{1/2}	S ⁶⁺ 2p _{3/2}	S ⁶⁺ 2p _{1/2}
TiO₂ puro	530,5	-	458,6	464,3	457,9	460,5	-	-
0,2 at.% S-TiO₂	529,6	531,1	458,4	464,1	457,7	460,1	168,7	-
3 at.% S-TiO₂	529,9	531,5	458,2	463,9	457,3	459,6	168,7	-
8 at.% S-TiO₂	529,3	531,3	458,1	463,7	457,1	459,6	168,9	169,8

De acordo com estudos disponíveis na literatura, a substituição do cátion Ti⁴⁺ pelo S⁶⁺ é quimicamente mais favorável para aplicações fotocatalíticas do que a substituição do ânion O²⁻ pelo íon S²⁻ ^{136,137,141,143}. Umebayashi et al.¹⁴⁶ e Ohno et al.¹⁴⁷ observaram que o raio iônico do enxofre (S²⁻ - 0,174 nm) é maior do que o raio iônico do oxigênio (O²⁻ - 0,132 nm), o que dificulta a ocupação dos sítios de O²⁻ por ânions S²⁻.

Lin et al.¹⁴⁸ e Sharotri & Sud¹⁴⁹ descobriram ainda a importância do S⁶⁺ para fotocatalisadores S-TiO₂. O dopante poderia formar centros de aprisionamento dos pares elétron (e⁻) / buraco (h⁺), promover o aumento da atividade fotocatalítica e prevenir o processo de recombinação eletrônica. A difusão da espécie química S⁶⁺ na estrutura do TiO₂ pode formar um nível de energia acima da banda de valência¹³⁶, o que reduz a região energética de *band gap* do TiO₂ e o torna ativo sob radiação de luz visível.

5.2.2 Caracterização estrutural dos filmes

5.2.2.1 Análise pela técnica de FTIR

A Fig. 29 mostra os espectros de FTIR dos filmes de TiO₂ e S-TiO₂ crescidos a 400 °C pelo método MOCVD, onde é possível avaliar os grupos funcionais formados na superfície dos catalisadores. Todos os filmes exibiram espectros similares com uma longa banda de absorção na faixa de 500-700 cm⁻¹, atribuída à vibração de alongamento simétrico da ligação Ti-O^{137,144}.

Figura 29 – Espectros de FTIR dos filmes de TiO_2 puro e dopado com enxofre em diferentes concentrações.

Fonte: Do próprio autor.

A banda de absorção em 1630 cm^{-1} pode estar relacionada ao grupo hidroxila OH^- das moléculas de água adsorvidas na superfície dos filmes¹⁴⁴, também encontradas nas análises de XPS.

Em comparação com o filme de TiO_2 não dopado, os espectros dos filmes de S-TiO_2 apresentaram dois picos de absorbância adicionais em torno de 1040 cm^{-1} e 1135 cm^{-1} , o que indica a presença das ligações Ti-O-S ^{137,143} e confirma a incorporação do enxofre na estrutura do TiO_2 ¹³⁶. Mais especificamente, a presença do pico 1135 cm^{-1} , encontrado em todos os filmes dopados, representa uma vibração S-O , característica do grupo funcional SO_4^{2-} coordenado ao cátion Ti^{4+} ¹⁵⁰. Alguns estudos demonstraram que a substituição dos sítios Ti^{4+} por íons S^{6+} , formando uma ligação Ti-O-S na rede estrutural do catalisador S-TiO_2 , pode eventualmente formar dois possíveis modelos de coordenação^{151,152}, conforme proposto na Fig. 30.

Figura 30 – Esquema demonstrativo dos modelos de coordenação propostos para a ligação entre o grupo sulfato SO_4^{2-} e o catalisador S-TiO₂.

Fonte: Do próprio autor.

Yang et al.¹⁴⁴ sugerem que a incorporação do átomo S na rede do TiO₂ resulta no estreitamento energético de seu *band gap* e no aumento do desempenho fotocatalítico induzido pela luz visível. Contudo, era esperada uma banda de absorção na faixa de 1400 cm⁻¹ ^{136,144}. O respectivo pico está ausente em todos os espectros de FTIR analisados, apontando uma baixa quantidade de grupos SO₄²⁻, ou provavelmente apenas a presença de sulfatos superficiais¹⁴⁴.

5.2.2.2 Análise pela técnica de DRX

Na Fig. 31 são apresentados os espectros de DRX dos filmes de TiO₂ e S-TiO₂ crescidos a 400 °C. Nota-se a presença de uma banda amorfa nos gráficos, comportamento esperado para filmes finos crescidos sobre substratos de borossilicato.

Figura 31 – (a) Espectros de difração de raios X dos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 crescidos sobre substratos de borossilicato a 400 °C pelo método MOCVD; (b) vista expandida do plano cristalográfico (101) dos filmes.

Fonte: Do próprio autor.

Os resultados de DRX obtidos para os filmes de TiO_2 e S-TiO_2 indicam a presença de picos correspondentes a ângulos 2θ em torno de $25,2^\circ$, $47,9^\circ$, $55,1^\circ$, $70,3^\circ$ e $76,2^\circ$, respectivamente equivalentes aos planos cristalográficos (101), (200), (211), (200) e (301)^{10,153}. Os resultados indicam que os filmes são compostos predominantemente pela fase cristalina anatase^{110,136}, e estão devidamente indexados conforme a ficha catalográfica JCPDS 21-1272 (ANEXO A). Todos os filmes apresentam orientação preferencial de crescimento no plano (200). Os resultados apontam que o processo de dopagem não alterou a fase cristalina do TiO_2 , o que está de acordo com resultados exibidos na literatura^{113,136,151}.

A Fig. 31b apresenta a posição 2θ do plano (101). É possível notar o deslocamento do pico após a dopagem: TiO_2 – $25,06^\circ$; 0,2 at.% S-TiO_2 – $25,16^\circ$; 3 at.% S-TiO_2 – $25,22^\circ$; e 8 at.% S-TiO_2 – $25,38^\circ$. Esse comportamento sugere que a incorporação do átomo S no TiO_2 provocou uma distorção em sua rede cristalina^{93,136}. Ohno et al.¹¹¹ propõem que tal distorção é responsável pela mudança de absorção do catalisador para a região do espectro visível da luz. O maior deslocamento foi obtido no filme 8 at.% S-TiO_2 , o que pode indicar uma maior quantidade de S retido na estrutura do TiO_2 , conforme identificado nas análises por XPS.

Além do deslocamento citado, observa-se a redução da intensidade dos picos, bem como o seu alargamento. Esse efeito proporciona alterações no tamanho médio de cristalito, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Tamanho médio de cristalito para os filmes de TiO_2 puro e S-TiO_2 crescidos por MOCVD.

	TiO_2 puro	0,2 at.% S-TiO_2	3 at.% S-TiO_2	8 at.% S-TiO_2
FWHM	0,42303	0,43749	0,48961	0,54139
Tamanho médio de cristalito	37 nm	36 nm	32 nm	29 nm

A partir dos espectros de DRX, o tamanho médio de cristalito dos filmes foi estimado na faixa de 29 – 37 nm. Com o aumento da concentração de S houve a redução do tamanho de cristalito. Esse fenômeno também é evidenciado em outros trabalhos^{110,143}.

5.2.3 Caracterização morfológica dos filmes

A morfologia, o tamanho de grão e a rugosidade têm influência sobre a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO_2 ^{60,153,154}. Na Fig. 32 são apresentadas as imagens de AFM da superfície dos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 , crescidos pelo método MOCVD sobre borossilicato a 400 °C por 40 minutos. Todos os filmes se mostraram homogêneos, sem a presença de trincas ou poros, e apresentaram grãos bem definidos, de morfologia arredondada, distribuídos de maneira uniforme na superfície do substrato.

Figura 32 – Imagens de AFM da topografia dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

Nas Fig. 33-36 são mostrados os perfis de rugosidade dos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 . Os valores de rugosidade RMS dos filmes variaram entre 8-16 nm, rugosidade considerada favorável para aplicações fotocatalíticas, uma vez que facilita o contato do filme com as substâncias poluentes adsorvidas e com os fótons emitidos pela fonte de radiação⁸¹.

É possível perceber relevantes variações na rugosidade dos filmes dopados com diferentes concentrações de enxofre. Os resultados obtidos sugerem a influência do processo de dopagem com enxofre nas características morfológicas do TiO_2 , como apresentado na Tabela 8.

Figura 33 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de TiO_2 puro crescido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.

Fonte: Do próprio autor.

Figura 34 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de 0,2 at.% S- TiO_2 crescido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.

Fonte: Do próprio autor.

Figura 35 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de 3 at.% S- TiO_2 crescido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.

Fonte: Do próprio autor.

Figura 36 – (a) Imagem 3D de AFM da superfície do filme de 8 at.% S-TiO₂ crescido a 400 °C sobre substrato de borossilicato pelo método MOCVD; (b) Perfil de rugosidade.

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 8 - Tamanho médio de grão e rugosidade RMS (*Root Mean Square*) para os filmes de TiO₂ e S-TiO₂ dopados em diferentes temperaturas.

	Temperatura de dopagem	Tamanho médio de grão (nm)	Rugosidade RMS (nm)
TiO₂	-	217	16,4
0,2 at.% S-TiO₂	150 °C	221	16,2
3 at.% S-TiO₂	100 °C	178	12,7
8 at.% S-TiO₂	50 °C	104	8,6

O tamanho médio de grão dos filmes foi determinado pelo diâmetro de Feret, a partir do ajuste das curvas de Gauss, apresentadas a seguir. Observa-se que o filme de 0,2 at.% S-TiO₂, dopado a 150 °C, não demonstrou alterações morfológicas significativas. Por outro lado, os filmes de 8 at.% S-TiO₂ e 3 at.% S-TiO₂, respectivamente dopados a 50 °C e 100 °C, exibiram uma redução dos valores de rugosidade RMS e um refinamento dos grãos, com destaque ao filme de 8 at.% S-TiO₂, no qual houve uma redução de, aproximadamente, 47 % dos parâmetros morfológicos com a adição do dopante.

Figura 37 – Histogramas de distribuição de tamanho médio de grão na superfície dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

Filmes de TiO_2 são compostos de nanopartículas ou agregados. De acordo com estudos abordados na literatura, a inserção do enxofre na estrutura cristalina da anatase, a partir do processo de dopagem, pode efetivamente reduzir a agregação de nanopartículas de TiO_2 devido à diferença de raios iônicos entre os cátions, o que permite tornar a superfície do catalisador uniforme, aumentar sua área superficial e, consequentemente, sua eficiência fotocatalítica^{76,155}. A redução do tamanho de grão em virtude do processo de dopagem é abordada pela literatura. Oja Acik et al.¹⁵⁶ apontam que o processo de dopagem transforma os grãos aglomerados em grãos individuais, o que explicaria os resultados obtidos. Pore et al.¹⁵⁷ observaram que a superfície dos filmes de TiO_2 não dopados apresentou grãos com tamanho médio na faixa de 20-200 nm, enquanto que nas superfícies modificadas com H_2S houve uma distribuição de grãos com tamanhos de 100 nm e 50 nm ou menos. Peng et al.¹⁵⁸ e Park et al.¹⁵⁹ obtiveram resultados semelhantes.

5.2.4 Testes de molhabilidade

A molhabilidade do catalisador desempenha uma influência importante em seu comportamento fotocatalítico. A molhabilidade da superfície dos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 foi avaliada a partir das medidas de ângulo de contato. Na Fig. 38 são apresentados o perfil da gota obtido no goniômetro e as medições dos ângulos de contato formados entre a gota e a superfície dos filmes. Observa-se que o ângulo de contato da gota de água aumenta quanto maior a concentração de enxofre presente nos filmes de TiO_2 , com valores médios variando na faixa de 12° a 62° (Tabela 9).

Os resultados confirmam uma maior hidrofiliabilidade dos filmes de S-TiO_2 , com destaque para o filme dopado com enxofre a 50°C (Fig. 38d). Tal caráter hidrofílico ajuda a manter as moléculas de água mais próximas da superfície do catalisador e facilita a transferência de elétrons de maneira eficiente¹²⁵. Os grupos OH^- das moléculas de água adsorvidos na superfície hidrofílica do catalisador favorecem a formação da espécie ativa $\text{OH}^\bullet$, o que, desta forma, proporciona o aumento da atividade fotocatalítica do filme¹⁶⁰.

Bakar e Ribeiro¹²⁴ sugerem que a hidroxilação superficial dos filmes, encontrada em maior concentração no filme 8 at.% S-TiO_2 , conforme as análises por XPS, aumenta a molhabilidade dos filmes dopados com S devido à reação de oxidação fotocatalítica dos compostos orgânicos na superfície.

Figura 38 – Perfil da gota de água deionizada (5 μL) sobre a superfície dos filmes de (a) TiO_2 puro; (b) 0,2 at.% S- TiO_2 ; (c) 3 at.% S- TiO_2 ; e (d) 8 at.% S- TiO_2 .

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 9 – Valores médios de ângulo de contato para os filmes de TiO_2 puro e S- TiO_2 crescidos a 400 $^{\circ}\text{C}$ por MOCVD.

	TiO_2 puro	0,2 at.% S-TiO_2	3 at.% S-TiO_2	8 at.% S-TiO_2
Ângulo de contato	62 $^{\circ}$	55 $^{\circ}$	16 $^{\circ}$	12 $^{\circ}$

De acordo com o estudo proposto por Wenzel¹⁶¹, a rugosidade é um dos principais fatores que podem alterar o comportamento de molhabilidade de um filme. Wang et al.¹⁶² reportaram que a formação de filmes com elevada rugosidade pode induzir o aumento dos valores dos ângulos de contato, tendência similar à obtida no presente trabalho. Ji et al.¹⁶³ verificaram que a redução dos valores de rugosidade proporciona um aumento da energia livre da superfície dos filmes e, conseqüentemente, sua afinidade com as moléculas de H_2O , o que favorece a hidrofiliabilidade do catalisador.

Xiong et al.¹⁶⁰ compararam o caráter hidrofílico da superfície dos filmes de TiO_2 puro e dopado com S. Os valores de ângulo de contato do filme S- TiO_2 e sem dopagem foram, respectivamente, 23° e 47° . Segundo os autores, esse efeito promove uma melhora na atividade fotocatalítica do filme dopado, uma vez que o comportamento do catalisador está relacionado à sua hidrofilicidade.

5.3 Ensaios de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila

Foram realizados testes para verificar a eficiência fotocatalítica dos filmes na degradação do corante alaranjado de metila (5 mg.L^{-1}). Os ensaios foram feitos nas câmaras de reação fotocatalítica descritas anteriormente, com volume de 40 mL de solução e $\text{pH} = 2$.

A absorção máxima do corante alaranjado de metila ocorre no comprimento de onda de $464 \text{ nm}^{10,164}$, utilizado para monitorar sua degradação fotocatalítica. Inicialmente, foi realizada a calibração do espectrofotômetro a fim de se determinar a curva de absorbância em função da concentração das soluções de alaranjado de metila, apresentada na Fig. 39.

Figura 39 – Curva analítica do corante alaranjado de metila para calibração do espectrofotômetro.

Fonte: Do próprio autor.

Analisando o coeficiente de fidelidade dos valores experimentais com a reta média ($R^2 = 0,99987$), nota-se que a curva de calibração apresenta um ótimo ajuste linear. Quanto mais próximo de 1 estiver o R^2 , maior a confiabilidade dos resultados obtidos¹⁶⁵.

5.3.1 Atividade fotocatalítica dos filmes sob radiação UV

A Fig. 40 apresenta as curvas de variação da concentração do corante C/C_0 em função do tempo de exposição dos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 à irradiação UV ($\lambda = 352 \text{ nm}$ ou $3,52 \text{ eV}$), no período de 300 minutos. Observa-se que o comportamento dos filmes dopados com S é semelhante e nenhum dos filmes de S-TiO_2 possui eficiência fotocatalítica maior que o filme de TiO_2 não dopado

Figura 40 – Gráfico C/C_0 de degradação do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UV ($\lambda = 352 \text{ nm}$) e aos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 crescidos a 400°C por MOCVD.

Fonte: Do próprio autor.

A curva de fotólise demonstra que sem a presença dos catalisadores não houve degradação do corante. Os valores de degradação do corante alaranjado de metila sob irradiação UV em 300 minutos de ensaio para os filmes dopados com S foram de 50,6 %, 41,7 % e 44,8 %, respectivamente, para os filmes de 0,2 at.% S-TiO_2 , 3 at.% S-TiO_2 e 8 at.% S-TiO_2 . O filme de TiO_2 puro

apresentou uma eficiência fotocatalítica de 63,5 % no mesmo período. Nishikiori et al.¹⁴⁵ e Hamadani et al.¹⁶⁶ apresentaram resultados semelhantes. Rockafellow et al.¹⁶⁷ investigaram os efeitos da dopagem com S na atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação do composto aromático 4-metoxiresorcinol. Os autores observaram que, sob radiação UV ($\lambda = 350$ nm), a eficiência fotocatalítica do TiO₂ puro foi maior do a eficiência do S-TiO₂. Em termos de taxa de degradação, os autores sugerem que o comportamento do S-TiO₂ dependerá da distribuição espectral da fonte de radiação UV utilizada e da transmissão dessa radiação na superfície do catalisador. Sun et al.¹⁶⁸ atribuíram essa menor atividade do S-TiO₂ sob luz UV aos sítios S atuando como centros de recombinação. Os resultados exibidos no presente estudo reforçam tal observação.

5.3.2 Atividade fotocatalítica dos filmes sob luz visível

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 Sol²⁰. Diante disso, a fotoativação do TiO₂ 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 branca ($\lambda = 400-700$ nm). Na Fig. 41 são apresentadas as curvas de concentração do corante C/C_0 em função do tempo de exposição dos filmes de TiO₂ e S-TiO₂ à luz visível ($\lambda = 400\sim 700$ nm ou 3,09~1,77 eV), no período de 300 minutos.

Figura 41 – Gráfico C/C_0 de degradação do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz visível ($\lambda = 400\sim 700$ nm) e aos filmes de TiO_2 e S- TiO_2 crescidos a 400°C por MOCVD.

Fonte: Do próprio autor.

As curvas de fotólise indicaram que o corante alaranjado de metila não pode ser facilmente degradado tanto pela radiação UV ($\lambda = 352$ nm ou $3,52$ eV), quanto pela visível ($\lambda = 400\sim 700$ nm ou $3,09\sim 1,77$ eV) sem a presença de um fotocatalisador, o que está de acordo com a literatura^{10,141,153}. Observa-se que, sob a exposição à luz visível, o filme de 8 at.% S- TiO_2 , dopado a 50°C , apresentou a melhor eficiência fotocatalítica, com um desempenho fotodegradativo de, aproximadamente, 72,1 % em 300 minutos de ensaio. O filme de TiO_2 sem dopagem não apresentou atividade fotocatalítica sob luz visível, resultado similar ao observado em outros estudos^{141,145}.

Os filmes dopados a 100°C (3 at.% S- TiO_2) e 150°C (0,2 at.% S- TiO_2) exibiram, respectivamente, 44,3 % e 9,6 % de degradação do corante nas mesmas condições. Os valores atingidos vão ao encontro dos resultados obtidos na etapa de caracterização, onde o filme com o menor teor de S não apresentou modificações estruturais e morfológicas evidentes, quando comparado ao filme de TiO_2 puro.

Com a redução do tamanho médio de grãos e dos valores de rugosidade RMS, bem como o aumento da hidrofilicidade superficial, encontrados para os filmes de 8 at.% S- TiO_2 e 3 at.% S- TiO_2 , houve o aumento da atividade

fotocatalítica sob luz visível. Os resultados confirmam a influência das características morfológicas na eficiência fotodegradativa dos filmes. Anitha et al.¹³⁶ e Peng et al.¹⁵⁸ apontam que a redução do tamanho médio de grãos proporciona o aumento da área superficial específica do TiO₂. Uma maior área superficial permite maior contato do fotocatalisador com o composto poluente e com a irradiação da luz, o que, conseqüentemente, favorece a eficiência fotocatalítica^{93,169}. A rugosidade superficial dos filmes é um parâmetro de extrema importância para o seu desempenho fotocatalítico. Menores valores de rugosidade representam boa homogeneidade no tamanho dos grãos¹⁷⁰, o que também contribui no aumento da área superficial específica dos filmes e melhora sua eficiência fotocatalítica. Os estudos realizados por Kim et al.¹⁷¹ indicam que a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO₂ diminui com o aumento da rugosidade superficial, similar aos resultados obtidos. Hot et al.¹⁷² sugerem que embora uma maior rugosidade promova o contato entre o catalisador e o poluente, tal comportamento não aumenta necessariamente seu caráter fotocatalítico. Os autores propõem a existência de um valor ideal de rugosidade no qual os filmes atingem o melhor desempenho fotodegradativo.

Os resultados apresentados por Wang et al.⁹³ indicaram uma presença mais significativa de S para as amostras tratadas a 120°C, com redução da energia de *band gap* para $E_g = 2,65$ eV, em relação ao catalisador dopado a 180°C ($E_g = 2,95$ eV). Os ensaios de fotocatalise revelaram a degradação de 80 % do corante Rodamina B utilizando S-TiO₂ dopado na menor temperatura. O resultado demonstra que a redução da energia de *band gap* permitiu ao catalisador tornar-se ativo na região de luz visível, gerando mais pares elétron (e^-)/buraco (h^+) e, conseqüentemente, aumentando sua eficiência fotocatalítica.

Ho, Yu e Lee¹⁷³ sugerem que o aumento da atividade fotocatalítica do S-TiO₂ está vinculado ao teor de dopante difundido na estrutura do catalisador. Em seu trabalho, os autores verificaram que as amostras com percentuais atômicos de S em 3,8 %, 2,8 %, 2,5 % e 1,5 % apresentaram, respectivamente, 88 %, 86 %, 71 % e 51 % de degradação do clorofenol em 6 horas de ensaio sob irradiação de luz visível.

A partir dos valores de degradação apresentados nas Fig. 40 e 51, o comportamento cinético de pseudo primeira ordem dos filmes foi ajustado, segundo a Equação 14, por meio da curva $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de

irradiação, sendo o valor da constante cinética de velocidade de degradação k_{ap} obtido pelo coeficiente angular da reta.

Nos ensaios realizados sob luz visível, observa-se uma diferença significativa nas constantes de velocidade a partir do aumento do teor de dopante difundido na estrutura do TiO_2 . Os valores obtidos foram de $0,00028 \text{ min}^{-1}$, $0,00175 \text{ min}^{-1}$ e $0,00427 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, para os filmes de 0,2 at.% S- TiO_2 , 3 at.% S- TiO_2 e 8 at.% S- TiO_2 . O aumento dos valores de k_{ap} indica um aumento na velocidade de degradação do corante^{10,93}.

Por outro lado, nos ensaios realizados sob radiação UV os filmes de S- TiO_2 apresentaram um comportamento fotocatalítico semelhante na constante de velocidade: 0,2 at.% S- TiO_2 – $0,00238 \text{ min}^{-1}$; 3 at.% S- TiO_2 – $0,00197 \text{ min}^{-1}$; 8 at.% S- TiO_2 – $0,00210 \text{ min}^{-1}$, com uma variação em torno de 20 %. Os resultados confirmam que a eficiência dos filmes de TiO_2 dopados na degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila é maior sob irradiação de luz visível, o que sugere o efetivo deslocamento da banda de absorção dos catalisadores dopados.

Na Fig. 42 é apresentado um comparativo da atividade fotocatalítica dos filmes sob os diferentes tipos de radiação utilizados. Os resultados indicaram que os filmes de S- TiO_2 apresentaram boa atividade fotocatalítica tanto em luz UV quanto visível, com destaque para os resultados obtidos na região do comprimento de luz visível. O filme de 8 at.% S- TiO_2 , dopado a 50 °C, exibiu uma eficiência sob luz visível aproximadamente 38 % maior do que em luz UV, enquanto que o filme de TiO_2 sem dopagem foi 29 % mais eficiente sob radiação UV.

Zhang et al.¹¹⁶ obtiveram resultados semelhantes de degradação sob radiação UV, no qual as amostras de TiO_2 (81 %) exibiram maior eficiência fotocatalítica na degradação do tolueno do que as amostras de TiO_2 -H₂S (76 %) em 5 horas. Em contrapartida, sob luz visível, os filmes de S- TiO_2 crescidos por Peng et al.¹⁵⁸ atingiram maiores valores de degradação do naftol vermelho, quando comparados com os filmes não-dopados. Em 45 minutos de ensaio, enquanto que os filmes de S- TiO_2 apresentaram uma eficiência fotocatalítica de 58 %, os filmes de TiO_2 degradaram apenas 35 %. Os autores sugerem que o dopante atue como um mediador da transferência carga, formando estados no intervalo de banda do TiO_2 que absorve a luz visível¹⁰⁴, sendo sua atividade

fotocatalítica fortemente dependente do teor de S presente na estrutura do catalisador.

Figura 42 – Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 sob radiação UV ($\lambda = 352 \text{ nm}$) e visível ($\lambda = 400\sim 700 \text{ nm}$).

Fonte: Do próprio autor.

Os resultados obtidos são de grande importância para o emprego prático, e de maneira eficiente, de catalisadores à base de TiO_2 utilizando luz solar. O processo de dopagem com enxofre, por meio do tratamento termoquímico em atmosfera de H_2S , induziu modificações morfológicas na superfície dos filmes. Devido ao estado de oxidação do enxofre em 6+, alguns grupos SO_4^{2-} foram encontrados. Diversos estudos reportaram os efeitos positivos do TiO_2 sulfatado em processos fotocatalíticos^{93,136,157}, evidenciado no presente trabalho.

A ligação Ti-O-S formada a partir da introdução dos íons S^{6+} pela dopagem com enxofre (Fig. 37) podem modificar a estrutura eletrônica do TiO_2 ao deslocar os sítios eletrônicos do O para o S, o que torna o átomo de oxigênio um centro deficiente que dificulta ainda mais a recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) fotogerados¹³⁷.

Zhang et al.¹¹⁶ e Lin et al.¹⁷⁴ sugerem que durante o processo fotocatalítico as espécies sulfato são oxidadas por O_2 e promovem a transição dos elétrons para a superfície do catalisador, produzindo o radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot -}$.

(Equação 18). Os buracos formados reagem com o ânion hidroxila OH^- adsorvido na superfície do S-TiO₂ a fim de produzir o radical $\text{OH}^\bullet$ ¹³⁷ (Equação 19). As principais etapas do mecanismo de fotocatalise heterogênea pelos filmes de S-TiO₂ podem ser resumidas nas seguintes equações ^{112,158,174} :

O estudo permite observar que os grupos SO_4^{2-} presentes na superfície do S-TiO₂ a partir da introdução de enxofre pelo processo de dopagem formam uma nanoestrutura favorável à captura das cargas fotogeradas, o que, conseqüentemente, reduz a velocidade de recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+), e promove a eficiente formação de espécies transitórias altamente degradativas, de modo a melhorar o desempenho fotocatalítico dos filmes de TiO₂ e permitir o seu emprego sob irradiação de luz solar.

5.4 Testes de durabilidade dos filmes de TiO₂

A Fig. 43 exibe os resultados dos experimentos de reutilização dos filmes de TiO₂ na degradação do alaranjado de metila. Após o primeiro ciclo fotocatalítico, os filmes foram lavados individualmente com um método de limpeza diferente: água deionizada, álcool etílico e acetona, conforme descrito no item 4.5. Observa-se que o filme tratado com álcool etílico apresentou o comportamento fotocatalítico mais estável, sem demonstrar qualquer perda significativa de eficiência depois de cinco ciclos catalíticos sob radiação UV.

Figura 43 – Efeito do método de limpeza no comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO₂ crescidos a 400 °C por MOCVD.

Fonte: Do próprio autor.

Lin et al.¹⁷⁵ utilizaram etanol na limpeza dos filmes de Fe-TiO₂ para a realização dos testes de durabilidade. Os autores obtiveram resultados satisfatórios após 28 ciclos catalíticos e propuseram que o etanol, além de remover o corante adsorvido na superfície do catalisador, eliminaria os resíduos derivados do processo de crescimento por PAHD (deposição hidrotérmica assistida por micro-ondas), resultando no aumento da área superficial e dos sítios de adsorção.

Em contrapartida, os métodos de limpeza utilizando água deionizada e acetona não se mostraram tão atrativos. Após cinco ciclos catalíticos, os filmes de TiO_2 tratados com água deionizada apresentaram um declínio de 37,5 % da atividade fotocatalítica, enquanto que a limpeza por acetona reduziu a eficiência de degradação dos filmes para 8 % no mesmo tempo de ensaio. Xu et al.¹⁵¹ realizaram testes de reutilização nos filmes de TiO_2 para avaliar sua atividade fotocatalítica durante seis ciclos. Os filmes foram lavados com água deionizada ao final de cada ciclo. Os resultados indicaram uma redução de 15 % da atividade fotocatalítica dos filmes, comportamento similar ao obtido no presente estudo.

Os resultados atingidos pelo método de limpeza dos filmes com álcool etílico expressam a possibilidade de reutilização do catalisador, exibindo excelente estabilidade após diversos ciclos fotocatalíticos, conforme indicado na literatura^{124,175}.

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa apresentou o estudo da atividade fotocatalítica e das características estruturais e morfológicas dos filmes de TiO_2 e S-TiO_2 crescidos a 400°C sobre substratos de borossilicato. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- 1) A técnica MOCVD apresentou-se como um método eficiente para o crescimento dos filmes de TiO_2 aderentes e homogêneos, compostos por grãos de morfologia arredondada. Os filmes apresentam estrutura colunar densa, e crescem em direção perpendicular ao substrato;
- 2) A análise sistemática da influência da espessura dos filmes sobre sua atividade fotocatalítica indicou a existência de uma espessura ideal na qual o catalisador exibe melhor desempenho fotocatalítico (468 nm);
- 3) A durabilidade dos filmes foi avaliada quanto ao emprego de diferentes metodologias de limpeza. Após cinco ciclos fotocatalíticos, o filme de TiO_2 lavado com álcool etílico apresentou o comportamento fotocatalítico mais estável. Os resultados apontaram a possibilidade de reutilização desses filmes;
- 4) Os filmes de TiO_2 foram dopados com enxofre nas temperaturas de 50°C , 100°C e 150°C . O teor de enxofre presente nos filmes de TiO_2 diminuiu com o aumento da temperatura de dopagem, variando em 8 at.%, 3 at.% e 0,2 at.% respectivamente;

- 5) Os filmes de 8 at.% S-TiO₂ e 3 at.% S-TiO₂, respectivamente dopados a 50 °C e 100 °C, apresentaram uma redução do tamanho de grãos, bem como menores valores de rugosidade, quando comparados ao filme de TiO₂ puro. O filme de 0,2 at.% S-TiO₂ não exibiu modificações morfológicas evidentes;
- 6) Foi observada somente a formação da fase anatase tanto no filme não-dopado quanto nos filmes dopados, indicando que o processo de dopagem não alterou a estrutura cristalina dos filmes. O aumento do teor de S presente nos filmes promoveu um leve deslocamento dos picos de difração e a redução do tamanho de cristalito dos filmes, o que sugere uma tendência à amorfização dos catalisadores;
- 7) A dopagem com S proporcionou um aumento da hidrofiliçidade dos filmes de TiO₂, o que, conseqüentemente, permite uma maior promoção da sua atividade fotocatalítica;
- 8) Os testes de degradação do alaranjado de metila indicaram que os filmes de S-TiO₂ apresentam atividade fotocatalítica tanto sob radiação UV, quanto sob luz visível. O filme de TiO₂ sem dopagem exibe fotoatividade apenas sob luz UV. Com o aumento do teor de S no TiO₂ houve uma melhora no seu comportamento fotocatalítico, bem como um aumento da velocidade de degradação do corante;
- 9) Todos os filmes dopados apresentaram a formação de grupos sulfato SO₄²⁻ na superfície, indicando a substituição dos íons Ti⁴⁺ pelo cátion S⁶⁺, e a formação da ligação Ti-O-S nos filmes, comportamento considerado quimicamente mais favorável para aplicações fotocatalíticas. O filme de 3 at.% S-TiO₂ apresentou também um nível energético referente à ligação Ti-S formada pela substituição do ânion O²⁻ por íons S²⁻;

- 10) Os resultados sugerem que a dopagem com S provocou um deslocamento da borda de absorção dos filmes para a região visível do espectro eletromagnético. A presença dos grupos SO_4^{2-} na superfície dos filmes estimula a formação de uma morfologia altamente fotoativada, o que permite a sua aplicação prática sob luz solar ou lâmpadas de luz visível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KHAOULANI, S.; CHAKER, H.; CADET, C.; BYCHKOV, E.; CHERIF, L.; BENGUEDDACH, A.; FOURMENTIN, S. Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p. 23-31, 2015.
- 2 TSOUMACHIDOU, S.; LAMBROPOULOU, D.; POULIOS, I. Homogeneous photocatalytic oxidation of UV filter para-aminobenzoic acid in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1113-1121, 2017.
- 3 DALMÔNICA, A. H. **Análise de fatores influenciadores do consumo de água em Uberlândia: o caso do setor Sul**. 2014. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- 4 BORDALO, C. A. O paradoxo da água na região das águas: o caso da Amazônia brasileira. **Geosp – Espaço e Tempo**, v. 21, n. 1, p. 120-137, 2017.
- 5 HORÁKOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, S.; KRIZ, P.; BALAKRISHNA, S. K.; SPATENKA, P.; GOLOVKO, O.; HÁJKOVÁ, P.; EXNAR, P. The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. **Surface & Coatings Technology**, v. 24, p. 154-158, 2014.
- 6 REZA, K. M.; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1569-1578, 2017.
- 7 NAKAMURA, L. K. O.; VAZ, J. M. Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1173-1177, 2011.
- 8 SAGGIORO, E. M. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos**. 2014. 269 p. Tese (Doutorado em Ciências) Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro.
- 9 GUZ, R.; DE MOURA, C.; DA CUNHA, M. A. A.; RODRIGUES, M. B. Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry-red water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6055-6060, 2017.

- 10 MARCELLO, B. A. **Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**. 2015. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 11 SILVESTRI, S. **Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO₂ a partir de estruturas biomórficas**. 2015. 124 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 12 ÂNGELO, J.; MAGALHÃES, P.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Characterization of TiO₂-based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 183-189, 2016
- 13 VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. 2011. 138 p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- 14 ATHALATHIL, S.; ERJAVEC, B.; KAPLAN, R.; STUBER, F.; BENGGOA, C.; FONT, J.; FORTUNY, A.; PINTAR, A.; FABREGAT, A. TiO₂-sludge carbon enhanced catalytic oxidative reaction in environmental wastewaters applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 406-414, 2015.
- 15 HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.
- 16 HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.
- 17 GUO, T. L.; LI, J. G.; SUN, X.; SAKKA, Y. Photocatalytic growth of Ag nanocrystals on hydrothermally synthesized multiphasic TiO₂/reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their SERS performance. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 1-12, 2017.
- 18 DHAYAL, M.; KAPOOR, R.; SISTLA, P. G.; PANDEY, R. R.; KAR, S.; SAINI, K. K.; PANDE, G. Strategies to prepare TiO₂ thin films, doped with transition metal ions, that exhibit specific physicochemical properties to support osteoblast cell adhesion and proliferation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 37, p. 99-107, 2014.
- 19 KHAYYAT, S. A.; SELVIN, R.; ROSELIN, L. S.; UMAR, A. Photocatalytic oxidation of phenolic pollutants and hydrophobic organic compounds in industrial wastewater using modified nonosize titanium silicate-1 thin film technology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 7345-7350, 2014.
- 20 DUC LA, D.; RANANAWARE, A.; NGUYEN THI, H. P.; JONES, L.; BHOSALE, S. V. Fabrication of a TiO₂@porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation, **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 1, p. 015009 (8pp), 2017.

- 21 URBANO, V. R. **Processos oxidativos avançados aplicados à degradação de sulfaquinoxalina: produtos de degradação e toxicidade**. 2017. 122 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 22 HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; GASCÓ, A.; BLANCO, Á. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p.168-191, 2015.
- 23 VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, 2015.
- 24 VASCONCELOS, B.; CARDOSO, A. R. N. R.; JOSINO, J. B.; MACENA, R. H. M.; BASTOS, V. P. D. Antioxidants and Free Radicals: Peril or Protection? **UNOPAR Científica: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 16, n. 3, p. 213-219, 2014.
- 25 RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C. ; PEREIRA, M. F. R. ; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.
- 26 TAY, K. S.; MADEHI, N. Ozonation of ofloxacin in water: By-products, degradation pathway and ecotoxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 520, p. 23-31, 2015.
- 27 CONSTANTIN, L. A.; NITOI, I.; CRISTEA, N. I.; CONSTANTIN, M. A. Possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO₂ assisted photocatalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 155-162, 2018.
- 28 FERRANDO-CLIMENT, L.; GONZALEZ-OLMOS, R.; ANFRUNS, A.; AYMERICH, I.; COROMINAS, L.; BARCELÓ, D.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S. Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 168, p. 284-292, 2017.
- 29 FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
- 30 MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177-189, 2018.
- 31 OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 190-199, 2014.

- 32 BAGNARA, M. **Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio**. 2011. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- 33 APPAVU, B.; THIRIPURANTHAGAN, S.; RANGANATHAN, S.; ERUSAPPAN, E.; KANNAN, K. BiVO₄ /N-rGO nano composites as highly efficient visible active photocatalyst for the degradation of dyes and antibiotics in eco system. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 151, p. 118-126, 2018.
- 34 RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; SAHARAN, V. K. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1109-1115, 2018.
- 35 EL-SHEIKH, S. M.; KHEDRA, T. M.; HAKKIB, A.; ISMAILA, A. A.; BADAWY, W. A.; BAHNEMANN, D. W. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 258-268, 2017.
- 36 SACCO, O.; VAIANO, V.; RIZZO, L.; SANNINO, D. Photocatalytic activity of a visible light active structured photocatalyst developed for municipal wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 38-49, 2018.
- 37 SANTOS, L. M. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2017. 136 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- 38 KUMAR, N.; HAZARIKA, S. N.; LIMBU, S.; BORUAH, R.; DEB, P.; NAMSA, N. D.; DAS, S. K. Hydrothermal synthesis of anatase titanium dioxide mesoporous microspheres and their antimicrobial activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 181-187, 2015.
- 39 CAO, Y.; FU, Z.; WEI, W.; ZOU, L.; MI, T.; HE, D.; YAN, C.; LIU, X.; ZHU, Y.; CHEN, L.; SUN, Y. Reduced graphene oxide supported titanium dioxide nanomaterials for the photocatalysis with long cycling life. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 1289-1294, 2015.
- 40 DANTAS, S. R. A.; VITTORINO, F.; LOH, K. The effectiveness of TiO₂ additions to mortar to maintain initial conditions in terms of its reflectance to solar radiation. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 3, p. 39-56, 2017.
- 41 BARCELAR JUNIOR, A. C. **Tratamento fotocatalítico (TiO₂/UV) de águas ácidas de lavagem biodiesel**. 2012. 58 p. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 42 GOMES JÚNIOR, O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E.H. ; DANIEL, D.; TROVÓ, A. G. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133-140, 2017.

43 CAROBOLANTE, J. P. A. **Modificação da superfície da liga experimental Ti10Mo8Nb empregando oxidação anódica – estudos in vitro**. 2017. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá.

44 FERNANDES, F. R. **Emprego de diferentes algoritmos de árvores de decisão na classificação da atividade celular in vitro para tratamento de superfícies em titânio**. 2017. 49 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

45 CARRIEL, R. C. **Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor**. 2015. 58 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

46 Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996. Ficha JCPDS 21-1272.

47 Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996. Ficha JCPDS 21-1276.

48 Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996. Ficha JCPDS 29-1360.

49 PEREIRA, É. A.; MONTANHERA, M. A.; SPADA, E. R.; PAULA, F. R. Preparação e caracterização de nanopartículas de TiO₂ nas fases anatase e rutila por uma nova rota química. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21., 09-13 Novembro, 2014, Cuiabá, MT. **Anais do 21° CBECiMat**. p. 114-121, 2014.

50 GALANTE, A. G. M.; PAULA, F. R.; MONTANHERA, M. A.; PEREIRA, É. A.; SPADA, E. R. Variação do tamanho de cristalito de amostras de TiO₂ e função do tempo de tratamento térmico. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21., 09-13 Novembro, 2014, Cuiabá, MT. **Anais do 21° CBECiMat**. p. 174-180, 2014.

51 JIA, C.; ZHANG, X.; YANG, P. Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 457-465, 2018.

52 FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Cerâmica**, v. 49, p. 620-632, 2013.

53 SASSONI, E.; D'AMEN, E.; ROVERI, N.; SCHERER, G. W.; FRANZONI, E. Durable Self-Cleaning Coatings for Architectural Surfaces by Incorporation of TiO₂ Nano-Particles into Hydroxyapatite Films. **Materials**, v.11, n 2, p.177, 2018.

- 54 KRUMDIECK, S.; GORTHY, R.; LAND, J. G.; GARDECKA, A. J.; POLSON, M. I. J.; BOICHOT, R.; BISHOP, C. M.; KENNEDY, J. V. Titania Solid Thin Films Deposited by pp-MOCVD Exhibiting Visible Light Photocatalytic Activity. **Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science**, v. 215, n. 2, 2018.
- 55 WANG, B.; DUAN, Y.; ZHANG, J. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramid fiber showing enhanced interfacial strength and UV resistance properties. **Materials and Design**, v. 103, p. 330-338, 2016.
- 56 MACHIDA, M.; KOBAYASHI, M.; SUZUKI, Y. Photo-induced hydrophilicity of brookite TiO_2 prepared by hydrothermal conversion from Mg_2TiO_4 . **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 126, n. 1, p.61-65, 2018.
- 57 XIAO, N.; LI, Z.; LIU, J.; GAO, Y. Effects of calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of titanate nanotube thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 1, p. 541-548, 2010.
- 58 OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**, Academic Press Ltd., p. 794, 2002.
- 59 MINASSIAN-SARAGA, L. T.; ADLER, M.; BARRAUD, A.; CHURAEV, N. V.; EATON, D. F. ; KUHN, H.; RALSTON, J.; SILBERBERG, A.; VINCENT, B.; ZEMEL, J. N.; MISONO, P. D. Thin Films Including Layers: Terminology in Relation to Their Preparation and Characterization. **Pure and Applied Chemistry**, p. 1667-1738, 1994.
- 60 DAI, Y. Q.; DAI, J. M.; TANG, X. W.; ZHANG, K. J.; ZHU, X. B.; YANG, J.; SUN, Y. P. Thickness effect on the properties of $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ multilayer thin films prepared by chemical solution deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 681-687, 2014.
- 61 BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o empenho em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 1-9, 2016.
- 62 LÉONARD, G. L.-M.; MALENGREAUX, C. M.; MÉLOTTE, Q.; LAMBERT, S. D.; BRUNEEL, E.; DRIESSCHE, I. V.; HEINRICHS, B. Doped sol-gel films vs. powders TiO_2 : On the positive effect induced by the presence of a substrate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 449-459, 2016.
- 63 HE, Q.; ZHUANG, J.; WEN, Q.; DENG, Y.; YU, J.; LI, H. Preparation and Optical Properties of TiO_2 Film with a Nest-Like Structure by Three Times of Circulating Hydrothermal Method. **NANO: Brief Reports and Reviews**, v. 11, n. 6, 1650066 (8 pp.), 2016.
- 64 SOBCZYK-GUZENDA, A.; OWCZAREK, S.; SZYMANOWSKI, H.; WYPYCH-PUSZKARZ, A.; VOLESKY, L.; GAZICKI-LIPMAN, M. Plasma enhanced chemical vapor deposition of iron doped thin dioxide films, their structure and photowetting effect. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 605-612, 2015.

- 65 PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD) – Principles, technology and applications**. 2^a ed. Noyes Publications, 1999.
- 66 LEE, W. G.; WOO, S. I.; KIM, J. C.; CHOI, S. H.; OH, K. H. Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 237, n. 1, p. 105-111, 1994.
- 67 PEDERSEN, H.; ELLIOTT, S. Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 133, n. 5, p. 1-10, 2014.
- 68 CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, n. 2, p. 57-170, 2003.
- 69 MIIKKULAINEN, V.; LESKELÄ, M.; RITALA, M.; PUURUNEN, R. L. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 2, 021301 (101 pp.), 2013.
- 70 FABREGUETTE, F. **Caracterisation de couches minces et de multicouches nanométriques a base d'oxynitrure de titane élaborée par LP-MOCVD**. 2000. Tese (Doutorado) Université de Bourgogne, Borgonha.
- 71 ZHAO, W.; FENG, X.; XIAO, H.; LUAN, C.; MA, J. Structural and optical properties of anatase TiO₂ heteroepitaxial films prepared by MOCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 453, p. 106-110, 2016.
- 72 GARDECKA, A. J.; BISHOP, C.; LEE, D.; CORBY, S.; PARKIN, I. P.; KAFIZAS, A.; KRUMDIECK, S. High efficiency water splitting photoanodes composed of nano-structured anatase-rutile TiO₂ heterojunctions by pulsed-pressure MOCVD. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 904-911, 2018.
- 73 ZHANG, J.; HUANG, G.-F.; LI, D.; ZHOU, B.-X.; CHANG, S.; PAN, A.; HUANG, W.-Q. Facile route to fabricate carbon-doped TiO₂ nanoparticles and its mechanism of enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied Physics A**, v. 122, n. 12, p. 1-10, 2016.
- 74 MAURY, F.; DUMINICA, F.-D. TiOxNy coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 5, p. 1287-1293, 2010.
- 75 ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. C. L.; PILLIS, M. F. Effect of the Deposition Temperature on the Corrosion Stability of TiO₂ Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n.1, p. 1487-1500, 2013.
- 76 JALALAH, M.; FAISAL, M.; BOUZID, H.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A. Dielectric and photocatalytic properties of sulfur doped TiO₂ nanoparticles prepared by ball milling. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3351-3356, 2013.

77 JAIN, P. K.; SALIM, M.; KAUR, D. Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO/TiO₂ and TiO₂/ZnO thin films. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 126, n. 21, p. 3260-3262, 2015.

78 CALLISTER JR, J. D. **Ciência e engenharia de materiais – Uma introdução**. 7ª ed. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2008.

79 OWOLABI, T. O.; AKANDE, K. O.; OLATUNJI, S. O.; ALDHAFERI, N.; ALQAHTANI, A. Modeling energy band gap of doped TiO₂ semiconductor using homogeneously hybridized support vector regression with gravitational search algorithm hyper-parameter optimization. **AIP Advances**, v. 7, n. 11, 115225 (13 pp.), 2017.

80 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

81 CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

82 SHAO, C.; ZHOU, G.; LI, Z.; WU, Y.; XU, D.; SUN, B. Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO₂ via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 227-235, 2013.

83 AHMADPOUR, A.; ZARE, M.; BEHJOOMANESH, M.; AVAZPOUR, M. Photocatalytic decolorization of methyl orange dye using nano-photocatalysts. **Advances in Environmental Technology**, v. 3, p. 121-127, 2015.

84 NIU, P. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 1103-1106, 2013.

85 JIN, X.-C.; LIU, G.-Q.; XU, Z.-H.; TAO, W.-Y. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 74, n. 1, p. 239-243, 2007.

86 WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. **Chemosphere**, v. 46, n. 2, p. 339-344, 2002.

87 MEHTA, P.; SURANA, M.; MEHTA, R.; KABRA, B. V. Heterogeneous photocatalytic treatment of textile dye effluent containing Azo Dye: Direct Crysophenine G. **Der Chemica Sinica**, v. 2, n. 5, p. 37-46, 2011.

88 KAUR, N.; DHAKA, G.; SINGH, J. Simple naked-eye ratiometric and colorimetric receptor for anions based on azo dye featuring with benzimidazole unit. **Tetrahedron Letters**, v. 56, n. 9, p. 1162-1165, 2015.

89 ALJAMALI, N. M. Review in azo compounds and its biological activity. **Biochemistry and Analytical Biochemistry**, v. 4, n. 2, 1000169 (4 pp.), 2015.

- 90 SHA, Y.; MATHEW, I.; CUI, Q.; CLAY, M.; GAO, F.; ZHANG, X. J.; GU, Z. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. **Chemosphere**, v. 144, p. 1530-1535, 2016.
- 91 YOUNGMAN, F. **Optimization of TiO₂ Photocatalyst in an Advanced Oxidation Process for the Treatment of Landfill Leachate**. 2013. 186 p. Dissertação (Mestrado em Ciência) Florida Atlantic University, Flórida.
- 92 HADI, H. M.; WAHAB, H. S. Visible light photocatalytic decolourization of methyl orange using N-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Al-Nahrain University**, v. 18, n. 3, p. 1-9, 2015.
- 93 WANG, F.; LI, F.; ZHANG, L.; ZENG, H.; SUN, Y.; ZHANG, S.; XU, X. S-TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity derived from TiS₂ in deionized water. **Materials Research Bulletin**, v. 87, p. 20-26, 2017.
- 94 CHANATHAWORN, J.; BUNYAKAN, C.; WIYARATN, W.; CHUNGSIRIPORN, J. Photocatalytic decolorization of basic dye by TiO₂ nanoparticle in photoreactor. **Songklanakarín Journal of Science and Technology**, v. 34, n. 2, p. 203-210, 2012.
- 95 SANTANA, V. S.; ALBERTON, A. L.; CAMARGO, N. R. Influence of luminous intensity on textile effluent photodegradation. **Acta Scientiarum: Technology**, v. 27, n. 1, p. 1-6, 2005.
- 96 MEHROTRA, K.; YABLONSKY, G. S.; RAY, A. K. Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. **Chemosphere**, v. 60, n. 10, p. 1427-1436, 2005.
- 97 MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, HENRIQUE A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 90, n. 1, p. 205-212, 2009.
- 98 TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1648-1660, 2011.
- 99 PAN, L.; ZOU, J.-J. ; WANG, S.; HUANG, Z.-F.; ZHANG, X.; WANG, L. Enhancement of visible-light-induced photodegradation over hierarchical porous TiO₂ by nonmetal doping and water-mediated dye sensitization. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 252-258, 2013.
- 100 STEINKE, E. T. **Climatologia fácil**. 1ª ed. Oficina de textos, São Paulo, 2012.
- 101 Agência Nacional de Energia Elétrica. Energia Solar. 2005. Disponível em: <[www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar(3).pdf)>. Acesso em: 25 jun. 2018, p. 6.

102 ANPO, M.; TAKEUCHI, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 505- 516, 2003.

103 AKURATI, K. K.; VITAL, A.; DELLEMANN, J.-P.; MICHALOW, K.; GRAULE, T.; FERRI, D.; BAIKER, A. Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 79, n. 1, p. 53-62, 2008.

104 BAYATI, M. R.; MOSHFEGH, A. Z.; GOLESTANI-FARD, F. On the photocatalytic activity of the sulfur doped titania nano-porous films derived via micro-arc oxidation. **Applied Catalysis A, General**, v. 389, n. 1, p. 60-67, 2010.

105 WANG, C.; HU, Q.; HUANG, J.; ZHU, C.; DENG, Z.; SHI, H.; WU, L.; LIU, Z.; CAO, Y. Enhanced hydrogen production by water splitting using Cu-doped TiO_2 film with preferred (001) orientation. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 161-164, 2014.

106 RESZCZYŃSKA, J.; GRZYB, T.; WEI, Z.; KLEIN, M.; KOWALSKA, E.; OHTANI, B.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Photocatalytic activity and luminescence properties of $\text{RE}^{3+}\text{-TiO}_2$ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 825-837, 2016.

107 ROSU, M.-C.; SUCIU, R.-C.; LAZAR, M. D.; BRATU, I. The influence of alizarin and fluorescein on the photoactivity of Ni, Pt and Ru-doped TiO_2 layers. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, n. 7, p. 383-390, 2013.

108 BENSOUICI, F.; BOUOUDINA, M.; DAKHEL, A. A.; TALA-IGHIL, R.; TOUNANE, M.; IRATNI, A.; SOUIER, T.; LIU, S.; CAI, W. Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO_2 thin films. **Applied Surface Science**, v. 395, p. 110-116, 2017.

109 NOIMARK, S.; DUNNILL, C. W.; PARKIN, I. P. Shining light on materials - A self-sterilising revolution. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 65, n. 4, p. 570-580, 2013.

110 SEO, H.; NAM, S.-H.; ITAGAKI, N.; KOGA, K.; SHIRATANI, M.; BOO, J.-H. Effect of sulfur doped TiO_2 on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. **Electronic Materials Letters**, v. 12, n. 4, p. 530-536, 2016.

111 OHNO, T.; MITSUI, T.; MATSUMURA, M. Photocatalytic activity of S-doped TiO_2 photocatalyst under visible light. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 4, p. 364-365, 2003.

112 OHNO, T.; AKIYOSHI, M.; UMEBAYASHI, T.; ASAI, K.; MITSUI, T.; MATSUMURA, M. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. **Applied Catalysis A-General**, v. 265, n. 1, p. 115-121, 2004.

- 113 LIU, S.; CHEN, X. A visible light response TiO_2 photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 48-55, 2008.
- 114 LIU, G.; SUN, C.; SMITH, C. S.; WANG, L.; LU, G. Q.; CHENG, H.-M. Sulfur doped anatase TiO_2 single crystals with a high percentage of $\{0\ 0\ 1\}$ facets. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 2, p. 477-483, 2010.
- 115 ABBASI, A.; SARDROODI, J. Adsorption and dissociation of H_2S on nitrogen-doped TiO_2 anatase nanoparticles: Insights from DFT computations. **Surfaces and Interfaces**, v. 8, p. 15-27, 2017.
- 116 ZHANG, F.; WANG, M.; ZHU, X.; HONG, B.; WANG, W.; QI, Z.; XIE, W.; DING, J.; BAO, J.; SUN, S.; GAO, C. Effect of surface modification with H_2S and NH_3 on TiO_2 for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 215-224, 2015.
- 117 CHEN, Y.; JIANG, Y.; LI, W. ; JIN, R. C.; TANG, S.; HU, W. Adsorption and interaction of $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ on TiO_2 . **Catalysis Today**, v. 50, n. 1, p. 39-47, 1999.
- 118 CRAVANZOLA, S.; CESANO, F.; GAZIANO, F.; SCARANO, D. Sulfur-doped TiO_2 : structure and surface properties. **Catalysts**, v. 7, n. 7, 214 (11 pp.), 2017.
- 119 WEI, F.; NI, L.; CUI, P. Preparation and characterization of N–S-codoped TiO_2 photocatalyst and its photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1, p. 135-140, 2008.
- 120 WHITEHOUSE, D. J. **Handbook of Surface Metrology**, IOP Publishing Ltd, London, 1994.
- 121 KAYE, B. H. **Particle Image Analysis**, ASM Handbook, p. 259-273, 1998.
- 122 PHILIPPSEN, M. E.; TOMIYAMA, M.; IRALA, D. R.; STRYHALSKI, J.; FONTANA, L. C. Molhabilidade de filmes de TiO_2 depositados sobre substratos de vidro soda-lime. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 35, n. 3, p. 128-132, 2016.
- 123 ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**, v. 4, p. 224-240, 2008.
- 124 BAKAR, S. A.; RIBEIRO, C. A comparative run for visible-light-driven photocatalytic activity of anionic and cationic S-doped TiO_2 photocatalysts: A case study of possible sulfur doping through chemical protocol. **Journal of Molecular Catalysis A Chemical**, v. 421, p. 1-15, 2016.
- 125 ISLAM, S. Z. **Synthesis and energy applications of mesoporous titania thin films**. 2017. 323 p. Tese (Doutorado em Engenharia) University of Kentucky, Lexington.

126 Datasheet ESSENTIAL LEDtube 600mm 9W 840 T8 CWG. Disponível em: <https://www.assets.lighting.philips.com/is/content/PhilipsLighting/fp929001194671-pss-pt_br>. Acesso em: 06 ago. 2018.

127 MCMANAMON, C.; O'CONNELL, J.; DELANEY, P.; RASAPPA, S.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 406, p. 51-57, 2015.

128 JUNG, S.-C.; KIM, S.-J.; IMAISHI, N.; CHO, Y.-I. Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 55, n. 4, p. 253-257, 2005.

129 PRAVEEN KUMAR, D.; LAKSHMANA REDDY, N.; KARTHIKEYAN, M.; CHINNAIAH, N.; BRAMHAIAH, V.; DURGA KUMARI, V.; SHANKAR, M. V. Synergistic effect of nanocavities in anatase TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of methyl orange dye in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 477, p. 201-208, 2016.

130 ZHANG, X.; SHAO, C.; LI, X.; MIAO, F.; WANG, K.; LU, N.; LIU, Y. 3D MoS₂ nanosheet/TiO₂ nanofiber heterostructures with enhanced photocatalytic activity under UV irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, p. 137-144, 2016.

131 WU, C.-Y.; LEE, Y.-L.; LO, Y.-S.; LIN, C.-J.; WU, C.-H. Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 737-744, 2013.

132 KRUMDIECK, S.; GORTHY, R.; GARDECKA, A. J.; LEE, D.; MIYA, S. S.; TALWAR, S. D.; POLSON, M. I. J.; BISHOP, C. Characterization of photocatalytic, wetting and optical properties of TiO₂ thin films and demonstration of uniform coating on a 3-D surface in the mass transport controlled regime. **Surface and Coatings Technology**, v. 326, p. 402-410, 2017.

133 BERNARDI, M. I. B.; LEE, E. J. H.; LISBOA-FILHO, P. N.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SOUZA, A. G. Influence of the growth parameters of TiO₂ thin films deposited by the MOCVD method. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 38-42, 2002.

134 LEI, X. F.; XUE, X. X.; YANG, H.; CHEN, C.; LI, X.; NIU, M. C.; GAO, X. Y.; YANG, Y. T. Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N,S and C) co-doped TiO₂ nanomaterials. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 172-180, 2015.

135 LIU, R.; ZHOU, X.; YANG, F.; YU, Y. Combination study of DFT calculation and experiment for photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 50-59, 2014.

- 136 ANITHA, B.; RAVIDHAS, C.; VENKATESH, R.; RAJ, A. M. E.; RAVICHANDRAN, K.; SUBRAMANIAN, B.; SANJEEVIRAJA, C. Self assembled sulfur induced interconnected nanostructure TiO_2 electrode for visible light photoresponse and photocatalytic application. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 91, p. 148-160, 2017.
- 137 DEVI, L. G.; KAVITHA, R. Enhanced photocatalytic activity of sulfur doped TiO_2 for the decomposition of phenol: A new insight into the bulk and surface modification. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 3, p. 1300-1308, 2014.
- 138 NAGANUMA, Y.; TANAKA, S.; KATO, C. Preparation of sol-gel derived titanium oxide thin films using vacuum ultraviolet irradiation with a xenon excimer lamp. **Japanese Journal of Applied Physics**, 2004.
- 139 REGONINI, D.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R.; BOWEN, C. R. Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO_2 nanotubes: phase composition and chemical composition. **Surface Interface Analysis**, v. 42, n. 3, p. 139-144, 2010.
- 140 GEORGIOS, P. X-Ray Photoelectron spectroscopy of anatase- TiO_2 coated carbon nanotubes. **Solid State Phenomena**, v. 162, p. 163-177, 2010.
- 141 DUNNILL, C. W.; AIKEN, Z. A.; KAFIZAS, A.; PRATTEN, J.; WILSON, M.; MORGAN, D. J.; PARKIN, I. P. White light induced photocatalytic activity of sulfur-doped TiO_2 thin films and their potential for antibacterial application. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 8747-8754, 2009.
- 142 WANG, Q.; FANG, Y.; MENG, H.; WU, W.; CHU, G.; ZOU, H.; CHENG, D.; CHEN, J. Enhanced simulated sunlight induced photocatalytic activity by pomegranate-like S doped $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$ spheres. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 529-535, 2015.
- 143 HAN, C.; PELAEZ, M.; LIKODIMOS, V.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D. D. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO_2 films for water treatment. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 107, n. 1, p. 77-87, 2011.
- 144 YANG, G.; YAN, Z.; XIAO, T. Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO_2 nanocrystal. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 4016-4022, 2012.
- 145 NISHIKIORI, H.; HAYASHIBE, M.; FUJII, T. Visible light-photocatalytic activity of sulfate-doped titanium dioxide prepared by the sol-gel method. **Catalysts**, v. 3, n. 2, p. 363-377, 2013.

- 146 UMEBAYASHI, T.; YAMAKI, T.; ITOH, H.; ASAI, K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 3, p. 454-456, 2002.
- 147 OHNO, T.; MURAKAMI, N. Development of visible-light active S cation-doped TiO₂ photocatalyst. **Current Organic Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 699-708, 2010.
- 148 LIN, Y.-H.; CHOU, S.-H.; CHU, H. A kinetic study for the degradation of 1,2-dichloroethane by S-doped TiO₂ under visible light. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 8, p. 1-12, 2014.
- 149 SHAROTRI, N.; SUD, D. A greener approach to synthesize visible light responsive nanoporous S-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 2217-2223, 2015.
- 150 SAYAGO, D. I.; SERRANO, P.; BÖHME, O.; GOLDONI, A.; PAOLUCCI, G.; ROMÁN, E.; MARTÍN-GAGO, J. A. A photoemission study of the SO₂ adsorption on TiO₂ (110) surfaces. **Surface Science**, v. 482-485, Part 1, p. 9-14, 2001.
- 151 XU, J.; AO, Y.; FU, D.; YUAN, C. Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high photocatalytic activity under sunlight irradiation. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2365-2369, 2008.
- 152 MIROSHNICHENKO, O.; POSYSAEV, S.; ALATALO, M. A DFT study of the effect of SO₄ groups on the properties of TiO₂ nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 48, p. 33068-33076, 2016.
- 153 BENTO, R. T.; PILLIS, M. F. **Titanium Dioxide Films for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye**. In: Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment. 1ed. London: InTech, p. 211-226, 2018.
- 154 GUAN, S.; HAO, L.; YOSHIDA, H.; ITOI, T.; ASANUMA, H.; PAN, F.; LU, Y. Fabrication and characterization of photocatalyst composite coatings of TiO₂/TiC-Ti using Ti and TiC powders. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 627-632, 2016.
- 155 SEERY, M. K.; GEORGE, R.; FLORIS, P.; PILLAI, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 189, n. 2, p. 258-263, 2007.
- 156 OJA ACIK, I.; KIISK, V.; KRUNKS, M.; SILDOS, I.; JUNOLAINEN, A.; DANILSON, M.; MERE, A.; MIKKI, V. Characterisation of samarium and nitrogen co-doped TiO₂ films prepared by chemical spray pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 735-741, 2012.
- 157 PORE, V.; RITALA, M.; LESKELÄ, M.; AREVA, S.; JÄRN, M.; JÄRNSTRÖM, J. H₂S modified atomic layer deposition process for photocatalytic TiO₂ thin films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 14, p. 1361-1371, 2007.

- 158 PENG, X.-L.; YAO, M.-M.; LI, F.; SUN, X.-H. Microstructures and photocatalytic properties of S doped nanocrystalline TiO₂ films. **Particulate Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 81-91, 2012.
- 159 PARK, C.-S.; BANGI, U. K. H.; PARK, H.-H. Effect of sulfur dopants on the porous structure and electrical properties of mesoporous TiO₂ thin films. **Materials Letters**, v. 106, p. 401-404, 2013.
- 160 XIONG, Y.; HE, D.; JABER, R.; CAMERON, P. J.; EDLER, K. J. Sulfur-doped cubic mesostructured titania films for use as a solar photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 18, p. 9929-9937, 2017.
- 161 WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936.
- 162 WANG, G.; YANG, J.; SHI, Q. Preparation of transparent ultrahydrophobic silica film by sol-gel process. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 8, n. 1, p. 53-60, 2011.
- 163 JI, P.; TAKEUCHI, M.; CUONG, T.-M.; ZHANG, J.; MATSUOKA, M.; ANPO, M. Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts. **Research on Chemical Intermediates**, v. 36, n. 4, p. 327-347, 2010.
- 164 SENAPATI, K. K.; BORGOHAIN, C.; PHUKAN, P. CoFe₂O₄-ZnS nanocomposite: a magnetically recyclable photocatalyst. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 11, p. 2361-2366, 2012.
- 165 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 9^a ed. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2017.
- 166 HAMADANIAN, M.; REISI-VANANI, A.; BEHPOUR, M.; ESMAEILI, A. Synthesis and characterization of Fe,S-codoped TiO₂ nanoparticles: Application in degradation of organic water pollutants. **Desalination**, v. 281, p. 319-324, 2011.
- 167 ROCKAFELLOW, E. M.; STEWART, L. K.; JENKS, W. S. Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation? **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 91, n. 1, p. 554-562, 2009.
- 168 SUN, H.; BAI, Y.; CHENG, Y.; JIN, W.; XU, N. Preparation and characterization of visible-light-driven carbon-sulfur-codoped TiO₂ photocatalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 4971-4976, 2006.
- 169 HU, B.; LIU, Y. Nitrogen-doped Nb₂O₅ nanobelt quasi-arrays for visible light photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 635, p. 1-4, 2015.
- 170 HO, W.; YU, J. C.; LEE, S. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 4, p. 1171-1176, 2006.

170 ALZAMANI, M.; SHOKUHFAR, A.; EGHDAM, E.; MASTALI, S. Influence of catalyst on structural and morphological properties of TiO₂ nanostructured films prepared by sol–gel on glass. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 1, p. 77-84, 2013.

171 KIM, H. J.; YOO, S. M.; YU, S.; LEE, W. I. Photocatalytic behavior of TiO₂ films: thickness and roughness dependence. **Rapid Communication in Photoscience**, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2013.

172 HOT, J.; TOPALOV, J.; RINGOT, E.; BERTRON, A. Investigation on parameters affecting the effectiveness of photocatalytic functional coatings to degrade NO:TiO amount on surface, illumination, and substrate roughness. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017, 6241615 (14 pp.), 2017.

173 LIN, Y.-H.; HSUEH, H.-T.; CHANG, C.-W.; CHU, H. The visible light-driven photodegradation of dimethyl sulfide on S-doped TiO₂: characterization, kinetics, and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 1-10, 2016.

175 LIN, L. WANG, H.; LUO, H.; XU, P. Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO₂ nanocomposite thin films. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 307-308, p. 88-98, 2015.

ANEXOS

ANEXO A - Ficha Cristalográfica 21-1272.

ANEXO B - Espectro XPS de alta resolução do carbono C 1s.

ANEXO A – Ficha cristalográfica 21-1272

HM:I 41/a m d S
 $a=3.785\text{\AA}$
 $b=3.785\text{\AA}$
 $c=9.514\text{\AA}$
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$

*Anatase Ti O₂ – [I41/AMDS] Cromer, D. T.; Herrington, K. (1955).

ANEXO B – Espectro XPS de alta resolução do carbono C 1s

Fonte: MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corporation. 1992. 261 p. Disponível em: <<https://www.cnyn.unam.mx/~wencel/XPS/MANXPS.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2018.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo - Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo, e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**