

Avaliação multivariada de um fotocatalisador dopado com nanopartículas de prata para a degradação de compostos orgânicos em uma amostra de efluente

Multivariate evaluation of a photocatalyst doped with silver nanoparticles for the degradation of organic compounds in an effluent sample

Eduardo Patricio Lozano-Orna

edpat_18@hotmail.es

<https://orcid.org/0009-0005-0234-7432>

Consultor Ambiental Independiente

Carlos Humberto Reyes-Vera

humberto.reyes.vera@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0001-6753-0856>

Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas,
Ecuador

RESUMO

Foi avaliada a atividade fotocatalítica de um fotocatalisador dopado com nanopartículas de prata para degradar compostos orgânicos em solução aquosa. Elaboração de 3 fotocatalisadores pelo método sol-gel utilizando tetrabutóxido de titânio (Ti(O-But)4) como base, álcool isopropílico como solvente, ácido nítrico (HNO₃) como catalisador e nitrato de prata (AgNO₃) em diferentes concentrações de 10, 20 e 50% de prata como solução de dopagem. Avaliando a atividade fotocatalítica em triplicata em um branco de azul de metileno com soluções de 0,01520 mg/mL que foram submetidas a intensidades de luz de 344, 220, 206 lux fornecidas por lâmpadas de luz ultravioleta (UVC) de 40, 20 e 10W respectivamente, com agitação contínua por meio de aeração em 24 horas, as medições de mudança de concentração foram feitas por espectrofotometria UV-Visível. Verificou-se que a concentração ótima de prata no fotocatalisador era de 20% e a intensidade luminosa adequada era de 344 lux, com isto mediu-se a actividade fotocatalítica numa amostra de água residual do rio Chibunga, fez-se uma análise inicial, depois avaliou-se as alterações após 24 horas de exposição obtendo como resultado final a diminuição da concentração de alguns parâmetros na amostra de água residual como óleos e gorduras de 78,0 mg/L para 1,0mg/L, Nitratos 22,33 mg/L para 5,30 mg/L e eliminação de coliformes totais de 4,8x10⁶ para 0 UFC/100mL. Foi determinado que há atividade fotocatalítica do fotocatalisador que teve um valor de K= 0,017 min⁻¹ na amostra, foram identificados a intensidade luminosa, o tempo de residência e a concentração ótima de prata na qual os compostos orgânicos podem ser degradados em solução aquosa. . Recomenda-se realizar este teste em amostras de água contaminadas com metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's) para aumentar as informações sobre a degradação de poluentes por este método.

Palabras claves: Biotecnologia, Fotocatálise Heterogênea, Fotólise, Luz Ultravioleta (Uvc), Espectrometria de Infravermelho (Ir).

ABSTRACT

The photocatalytic activity of a photocatalyst doped with silver nanoparticles to degrade organic compounds in aqueous solution was evaluated. Elaboration of 3 photocatalysts by the sol-gel method using titanium tetrabutoxide (Ti(O-But)₄) as base, isopropyl alcohol as solvent, nitric acid (HNO₃) as catalyst and silver nitrate (AgNO₃) in different concentrations of 10, 20 and 50% silver as a doping solution. Evaluating the photocatalytic activity in triplicate on a methylene blue blank with 0.01520 mg/mL solutions that were subjected to light intensities of 344, 220, 206 lux provided by ultraviolet light (UVC) lamps of 40, 20 and 10W respectively, with continuous agitation through aeration in 24 hours, concentration change measurements were made by UV-Visible spectrophotometry. It was verified that the optimal concentration of silver in the photocatalyst was 20% and the adequate light intensity was 344 lux, with this the photocatalytic activity was measured in a sample of residual water from the Chibunga River, an initial analysis was carried out, then changes were evaluated after 24 hours of exposure, obtaining as a final result a decrease in the concentration of some parameters in the sample of waste water, such as oils and fats from 78.0 mg/L to 1.0 mg/L, Nitrates 22.33 mg/L to 5.30 mg/L and total coliform elimination of 4.8x10⁶ to 0 CFU/100mL. It was determined that there is photocatalytic activity of the photocatalyst that had a value of K= 0.017 min⁻¹ in the sample, the luminous intensity, the residence time and the optimum concentration of silver at which the organic compounds can be degraded in aqueous solution were identified. . It is recommended to carry out this test in water samples contaminated with heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) to increase the information about the degradation of pollutants by this method.

Keywords: Biotechnology, Heterogeneous Photocatalysis, Photolysis, Ultraviolet Light (Uvc), Infrared Spectrometry (Ir).

INTRODUCCIÓN

A falta de um sistema adequado de tratamento de esgoto provoca o aumento da poluição, gerando outros problemas nas cidades como mau cheiro, presença de vetores, contaminação do solo, ar, plantações, doenças, perda de ecossistemas e espécies de flora e fauna, etc. A poluição dos rios em todo o país é prejudicial à saúde das pessoas, já que 80% da água é utilizada para irrigação e alimentação de animais para consumo humano, segundo estudo realizado pelo SENAGUA, as águas residuais contêm uma alta concentração de contaminantes orgânicos, químicos, microbiológicos que podem ser bioacumulativo e infeccioso em pessoas e animais.

Os altos custos envolvidos no tratamento de águas residuais e a difícil remoção de poluentes, bem como a falta de pesquisa de tratamentos alternativos eficientes em nosso país, são uma limitação para dar tratamento adequado às águas residuais, razão pela qual neste A investigação se propõe a aplicar e avaliar um método alternativo como a fotocatálise heterogênea, uma vez que a fotocatálise é um método que faz parte dos processos oxidativos avançados (POA) que têm sido

utilizados mundialmente nos últimos anos para fornecer soluções para os problemas de poluição da água.

Para o tratamento de águas residuais, propõe-se a elaboração de um fotocatalisador dopado com prata através do método sol-gel juntamente com a elaboração de um fotorreator que é constituído por 3 lâmpadas UVc, um sistema de aeração borbulhante, vasos de quartzo que juntamente com o fotocatalisador com concentrações de 10, 20, 50% foram usadas para degradar compostos orgânicos presentes em um alvo de azul de metileno, a concentração de prata ótima, tempo e intensidade de luz foram escolhidos que deram o melhor resultado para serem aplicados na amostra de esgoto.

Um primeiro trabalho corresponde a Gil Pavas, (2002) onde propõe a fotocatalise como uma tecnologia eficaz, de baixo custo e inovadora para o tratamento de água com poluentes fenólicos provenientes de indústrias, visto que muitas dessas substâncias poluentes são altamente tóxicas e de difícil tratamento. Ser degradado, para resolver este problema foi utilizada uma substância fotocatalítica como o TiO_2 no estado aquoso em diferentes concentrações mais a interação da luz UV ou radiação solar, esta tecnologia pode fornecer à indústria uma ferramenta poderosa para destruir resíduos prejudiciais ao meio ambiente, fazendo uso de uma fonte de energia limpa, como a energia solar.

Na Colômbia, Garcés Giraldo, et al., (2007) investigou a fotocatalise como um tratamento de águas residuais, na qual a fotocatalise é aplicada usando a radiação solar para produzir um efeito de fotólise e fotooxidação. reagente, fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2), que toma temperatura e pH como variáveis e avalia a concentração inicial e final do contaminante.

Outro trabalho em que se utiliza a fotocatalise é a tese de doutorado de Oller Alberola, (2008) na qual propõe o tratamento de águas contaminadas com agrotóxicos por meio de dois tratamentos de POA: fotocatalise heterogênea com TiO_2 e fotocatalise homogênea conhecida como foto-Fenton conjuntamente. com uma oxidação biológica aplicada após fotocatalise, para tratar águas residuais contaminadas com seis tipos de pesticidas que são comumente usados na agricultura intensiva na província de Almería, os resultados mais relevantes obtidos foram que o processo foto-Fenton é mais eficiente que a fotocatalise heterogênea em relação ao tempo de tratamento para a degradação completa dos contaminantes e para a sua mineralização, tanto para os pesticidas tratados individualmente como para o caso do tratamento da mistura destes.

As contribuições da fotocatalise como método alternativo para o tratamento de águas residuais são extensas, como é o caso relatado pela pesquisa realizada por Villanueva Jaramillo, (2011) sob o tema "Fotocatalise com TiO_2 /ultravioleta e TiO_2 CuSO_4 /visível como desinfecção para inativar E. coli de águas residuais domésticas." No qual foi realizada uma fotocatalise heterogênea com TiO_2 e a partir dele foram feitos filmes em diferentes temperaturas e uma caracterização foi realizada por meio de: SEM, varredura UV-Vis e EDS. Em que foi avaliado o crescimento de E. coli.

Uma das investigações mais recentes foi realizada por Baicue, (2015) que trata da degradação do azul de metileno e verde malaquita por fotocatalise heterogênea usando dióxido de titânio dopado com nitrogênio (N- TiO_2) sob luz visível. O dióxido de titânio dopado com nitrogênio foi sintetizado pelo método do precursor polimérico (método Pechini). No processo, verificou-se que após realizar uma análise de variância ANOVA multifatorial para as porcentagens de degradação com combinações para azul de metileno de diferentes pH, concentrações de corante e concentração do catalisador N- TiO_2 , as melhores degradações foram obtidas (71,285% e 90,508%) em reator tradicional com lâmpada TG-LED 036 Cricon de 50 W de luz visível e avaliado espectrofotometricamente a 664 nm para azul de metileno e a 617 nm para verde malaquita.

Autores como Leal, et al., (2016) aplicam dois diferentes processos fotocatalíticos que foram a fotocatalise homogênea e a fotocatalise heterogênea para tratar efluentes, variando sua concentração na amostra. Com isso, foi determinada a influência da concentração do catalisador e do processo de fotocatalise adequado, sendo a fotocatalise homogênea a adequada para realizar o tratamento e que quanto maior a concentração do catalisador, maior a velocidade da reação de degradação.

Atualmente em 2017 Naruemon Setthaya, Prinya Chindaprasirt, Shu Yin realizou o estudo da TiO_2 -zeólita Fotocatalise feita de metacaulim e cinza de casca de arroz para a remoção do corante azul de metileno, nesta investigação as zeólitas foram sintetizadas pelo método solvotérmico usando metacaulim e casca de arroz cinzas como materiais de partida. Os produtos sintetizados foram caracterizados usando espectrômetro de fluorescência de raios X (XRF), raios X, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis), analisador de tamanho de partícula e medição de área de superfície, os fotocatalisadores Sintetizados TiO_2 -zeólita mostraram maior adsorção e degradação do azul de metileno do que zeólitas puras e TiO_2 anatase puro (Naruemon, et al., 2017).

Da mesma forma, autores como Darja Maučeca, (2017) realizaram o estudo sobre Titânia versus nanopartículas de óxido de zinco em suportes de sílica mesoporosa como fotocatalisadores para a remoção de corantes de águas residuais em pH neutro. Este artigo fala sobre o tratamento de águas residuais contendo concentrações mais baixas de corantes como contaminantes, comparando esses dois métodos, uma degradação ($k = 0,0544 \text{ min}^{-1}$ a 25°C) foi observada em ZnO /sílica desordenada com razão molar de Zn:Si 1:1. As nanopartículas de TiO_2 puras ou suportadas por sílica eram estáveis sob irradiação UV.

METODOLOGIA

Preparação de nanopartículas de TiO₂ dopadas com prata pelo método Sol-Gel

Para a preparação das nanopartículas de TiO₂ dopadas com prata, tomou-se como base o tetrabutóxido de titânio (Ti(O-But)₄) para sintetizar o TiO₂ e fez-se uma mistura com o solvente orgânico, que neste caso será o álcool isopropílico (Isop-OH) em uma proporção volumétrica de 5 de Isop-OH para 1 de Ti(O-But)₄. O próximo passo foi adicionar o catalisador que irá produzir a hidrólise, o catalisador utilizado é o ácido nítrico 69% em uma relação volumétrica de 0,022 HNO₃ para 1 Ti(O-But)₄. Após a realização desse processo, agitou-se por 45 minutos em agitador magnético (Aldana, et al., 2010).

Dopagem de prata TiO₂

Para dopar TiO₂ com prata, preparou-se 2 mL de água destilada mais uma quantidade de AgNO₃, variou-se a quantidade para preparar soluções em diferentes concentrações em peso de prata, 10% (0,157 g), 20% (0,31 g), 50% (0,78 g). Em seguida, essa solução foi agitada até que a prata se diluísse na água destilada e as soluções fossem armazenadas em completa escuridão (Aldana, et al., 2010).

Para gerar as nanopartículas de TiO₂ e Ag, a solução de AgNO₃ foi adicionada lentamente à solução de Isop-OH / Ti(O-But)₄ até formar um gel. O gel formado foi deixado em repouso por cerca de 1 hora, em seguida foi seco em estufa a 70°C por 6h, através deste processo foram obtidos cristais de TiO₂ com prata, após o que os cristais obtidos com o auxílio de um almofariz e foram armazenados em frascos de plástico previamente esterilizados em total escuridão (Aldana, et al., 2010).

Medição da intensidade da luz da lâmpada Uvc

A medição da intensidade luminosa das lâmpadas foi realizada com o equipamento de medição Cobra 4 da PHYWE. Estas intensidades de luz são aquelas às quais as diferentes amostras foram submetidas.

Curva de calibração do azul de metileno

Para realizar a curva de calibração, o seguinte processo foi realizado:

Preparação de soluções de azul de metileno

Para realizar a curva de calibração do azul de metileno, preparou-se uma solução inicial de azul de metileno em 10 mL de água destilada, onde foi colocado 0,2024 g de azul de metileno 94% e imediatamente calibrado para 50 mL, a solução obtida apresentou concentração de 3,805 mg/mL. Desta solução foi retirado um mililitro com o auxílio de uma pipeta Pasteur e diluído em 10 mL de água destilada, completando-se 50 mL. A concentração desta solução foi de 0,0761mg/mL. Esta solução foi a solução mãe (SM) das quais foram feitas mais 5 diluições para 1 mL, 2 mL, 3 mL, 5 mL, 10 mL em 10 mL de água destilada cada uma e volumétrica para 50 mL.

Identificação de comprimento de onda adequado por espectroscopia UV-vis

Uma vez preparada a solução de calibração, foi utilizada a de maior concentração e foi realizada uma varredura em intervalo de comprimento de onda no equipamento UVvis Helios Beta da solução de azul de metileno (AM), obtendo-se um espectro no qual foi possível identificar 3 picos com seus respectivos comprimentos de onda. Depois disso, os três comprimentos de onda foram usados para identificar qual deles produz absorvância na amostra de azul de metileno.

Análise de amostras de azul de metileno por espectroscopia UV-vis

Uma vez identificado o comprimento de onda adequado para as medidas de absorvância das soluções de azul de metileno, o equipamento foi programado na opção Fixo onde foi estabelecido o comprimento de onda de 577nm para realizar a análise de absorvância. As amostras a serem analisadas foram as diluições previamente preparadas de 1 mL, 2 mL, 3 mL, 5 mL e 10 mL. Para cada amostra foi realizado um total de 3 leituras de ABS a fim de obter uma média total de cada amostra, as 3 leituras de cada amostra foram realizadas com intervalo de 10 segundos entre cada uma.

Gráfico da curva de calibração

Os dados obtidos da Absorvância (ABS) foram introduzidos no Excel para gerar as médias e o gráfico de dispersão através do qual foi obtida a equação que define a curva de calibração. Esta equação nos ajuda a encontrar a concentração de azul de metileno após tê-lo submetido à fotocatalise, conhecendo previamente seu ABS, que foi medido no espectrofotômetro UVvis e substituindo este valor na equação.

Caracterização química do fotocatalisador

Às amostras dos fotocatalisadores mediu-se o pH de cada um, para posteriormente submeter as amostras a uma análise por espectrometria IV, foi realizada a análise das amostras dos fotocatalisadores de 10, 20 e 50% de prata num espectrofotômetro JASCO 4100 Infrared, para identificar os picos representativos de cada amostra pertencente aos diferentes

grupos funcionais que a compõem, a análise foi realizada com um comprimento de onda na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} onde são analisados os possíveis grupos funcionais presentes nas amostras, após a obtenção do espectros, foi feita uma comparação dos três espectros dos fotocatalisadores e os picos e comprimentos de onda obtidos na análise de 400 a 4000 cm^{-1} foram comparados com dados de pico. Resultados representativos obtidos em estudos semelhantes usados como amostra padrão através da bibliografia Yasser, et al., (2010) e os grupos funcionais restantes foram encontrados em tabelas em um artigo de Spectra-Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared (Shurvell, 2002).

Caracterização física do fotocatalisador

A amostra que deu o melhor resultado na degradação do azul de metileno foi submetida a uma análise no MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) com uma energia de fóton de $HV = 30,0\text{kV}$, onde foi realizada uma varredura horizontal para obter uma primeira imagem panorâmica e ser capaz de identificar os compostos mais abundantes. Após isso, foi feito um mapeamento da amostra do fotocatalisador e obtida uma imagem onde foram observados os compostos pigmentados com cores diferentes.

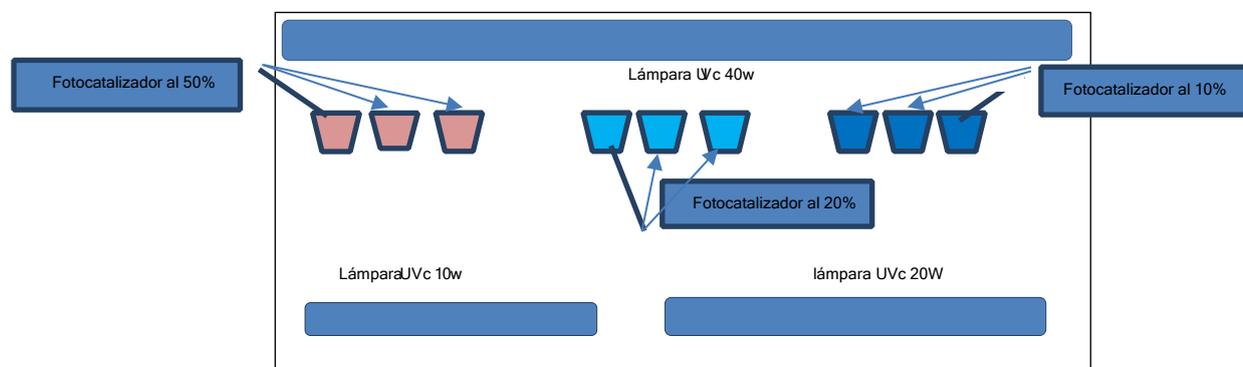
Fotólise do azul de metileno

O teste de fotólise foi realizado em uma solução de azul de metileno (AM) com a finalidade de identificar o quanto essa substância se degrada espontaneamente apenas por ser exposta à luz UVC e outra em que a solução é aerada e exposta à luz. , uma solução de azul de metileno foi preparada na concentração de 0,0165 mg/mL. A partir desta solução, foram feitas três amostras, das quais duas foram submetidas à radiação UVC e aeração e a outra apenas à radiação UVC por 6 horas.

Determinação da atividade fotocatalítica

Foram testadas 3 lâmpadas UVC de 10,20,40 W juntamente com os fotocatalisadores que possuíam diferentes concentrações em peso de prata que foram 10,20 e 50%, os testes duraram 24 horas para cada lâmpada. Para tanto, 9 soluções de azul de metileno a 0,0165 mg/mL foram preparadas em béqueres de quartzo de 50 mL, os quais foram divididos em 3 grupos de três onde foi aplicado 0,2034 g de fotocatalisador em cada solução de acordo com a concentração que corresponde a cada vidro, os vidros com as soluções de azul de metileno e fotocatalisador foram localizados a 5 cm da lâmpada UVC, conforme mostrado na Figura 1-2.

Figura 1-2: Fotorreator



Fonte: autores (2023)

Em seguida, passamos a colocar as mangueiras de aeração em cada copo para que haja um movimento contínuo da solução, uma vez preparadas as soluções com o fotocatalisador e aeração, elas foram submetidas à intensidade luminosa das lâmpadas UVC que corresponde àquela momento. Após ligar a lâmpada, foram retiradas amostras de cada recipiente durante as primeiras 3 horas e uma final às 24 horas, para medir as absorvâncias de cada amostra. Para desenvolver este teste, foram consideradas a temperatura ambiente e a agitação constante da amostra (borbulhamento).

Curva de calibração da atividade fotocatalítica do fotocatalisador dopado para um branco de azul de metileno

Para gerar os gráficos de degradação das soluções de azul de metileno, procedeu-se a retirada de 4mL de amostra nas primeiras 3 horas e 24 horas após o que foi filtrado com o auxílio de um papel de filtro, mediu-se o resultado da filtração. o ABS em o espectrômetro UV visível, com os dados obtidos a curva de calibração (ABS vs Tempo) foi feita.

Tempo de residência ideal para a degradação de compostos orgânicos

Para identificar o tempo ideal, escolhemos primeiro a lâmpada e o fotocatalisador que deu os melhores resultados em termos de degradação da solução de azul de metileno. Feito isso, o tempo em que dá a maior degradação foi

identificado no gráfico e dados da curva ABS vs Tempo da atividade fotocatalítica do fotocatalisador dopado a 20%. Este tempo foi o tempo máximo que a amostra deve permanecer para degradar os compostos orgânicos.

Amostragem de águas residuais

A amostra de água residual utilizada foi recolhida no rio Chibunga na cidade de Riobamba pelo método de amostragem aleatória simples, a amostra foi recolhida em 3 pontos tais como: na ponte do rio Chibunga, no parque ecológico e em San Juan, estas amostras foram misturadas para obter uma amostra composta que foi um total de 3 litros. Esta amostra foi transportada em frascos âmbar completamente esterilizados e limpos, dentro de um refrigerador para guardar a amostra. Imediatamente após a amostragem, 1 litro da amostra total foi utilizado para realizar uma análise principal, dos seguintes parâmetros:

- Coliformes totais (UFC/100mL).
- pH (em unidades de pH).
- Condutividade elétrica.
- Demanda Bioquímica de Oxigênio (BOD5 em mg/L).
- Demanda Química de Oxigênio (COD em mg/L).
- Nitratos (NO₃ em mg/L).
- Fosfatos (PO₄ em mg/L).
- Oxigênio dissolvido.
- Turbidez (UNT).
- Total de sólidos dissolvidos (em mg/L).
- Gorduras e óleos.

O fotocatalisador de prata 20% foi aplicado nos 2 litros restantes juntamente com a lâmpada de 40W por 24 horas, após o que foi filtrado em carvão ativado e papel filtro comum. Concluído o teste de laboratório, foi realizada uma análise final dos parâmetros inicialmente analisados para verificar quantitativamente o percentual de variação de cada um dos parâmetros.

Atividade fotocatalítica do fotocatalisador dopado em compostos orgânicos presentes na amostra de efluente

Para determinar a atividade fotocatalítica do fotocatalisador dopado em uma amostra de efluente, uma caixa de vidro foi usada em conjunto com o sistema de borbulhamento para que haja um movimento contínuo transparente como visto na Figura 2-2.

Figura 2-2. Fotorreator para amostra de água residual com sistema de aeração



Fonte: Autores (2023)

As variáveis que obtiveram os melhores resultados em termos de degradação do branco azul de metileno foram tomadas, as variáveis consideradas para aplicar na água residual foram a intensidade luminosa fornecida pela lâmpada de 40w e a concentração de prata no fotocatalisador que melhor O resultado foi o fotocatalisador com 20% em peso de prata.

Porcentagens de remoção de parâmetros analisados da amostra de águas residuais

Uma vez aplicado o fotocatalisador, intensidade de luz por 24 horas, procedeu-se à filtragem em filtro feito com carvão ativado e papel de filtro comum, após o que foi realizada a análise dos parâmetros mencionados, a partir desses resultados procedemos à criação de uma tabela e extrair as porcentagens de remoção com as quais foi criado um gráfico no qual essas porcentagens podem ser evidenciadas.

Interpretação da caracterização da água considerando a norma ambiental AM 097

Para conhecer a qualidade final da água, foram utilizados os resultados obtidos após o tratamento com o fotocatalisador de prata 20% a 344 lux em 24 horas de exposição e comparados com a tabela nove do acordo ministerial 097A, com o qual foi possível identificar os limites permissíveis estabelecidos para descargas em corpos de água doce.

Análise estatística

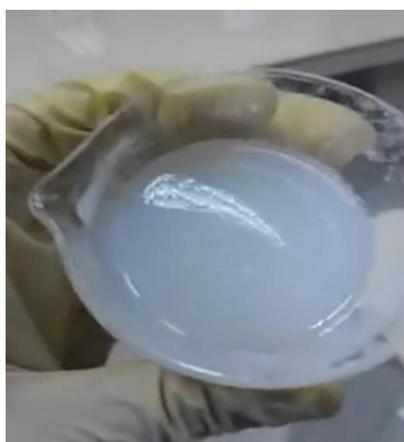
A análise estatística foi realizada no software IBM SPSS Statistics 21, no qual as variáveis absorvância vs. concentração de prata e absorvância vs. estão correlacionados entre si. O valor P das variáveis também foi analisado para verificar se a hipótese proposta é aprovada ou rejeitada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Preparação de nanopartículas de TiO₂ dopadas com prata pelo método Sol-Gel

Através do uso do método sol-gel, foi obtido um gel consistente e denso de cor esbranquiçada (Figura 1-3).

Figura 1-3: Fotocatalisador de fase de gel



Fonte: autores (2023)

Após submeter o gel à estufa por 6 horas a 70°C, foram obtidos cristais, que apresentavam coloração amarelada, devido à presença de prata nas amostras (Figura 2-3).

Figura 2-3: Fotocatalisador em cristais



Fonte: autores (2023)

O resultado final após a moagem foi um pó amarelado a levemente marrom, conforme mostrado na Figura 3-3.

Figura 3-3: fotocatalisador em pó

Fonte: autores (2023)

Medição da intensidade da luz da lâmpada UVC

A medição da intensidade da luz com o equipamento de medição PHYWE Cobra 4 obteve os seguintes resultados, que são mostrados na Tabela 1-3.

Tabela 1-3: Intensidade de luz das lâmpadas UVC antes e depois de passar pela solução A.M. com o fotocatalisador.

Lâmpadas	Intensidade da luz da lâmpada
40 W	344 lux
20 W	220 lux
10 W	206 lux

Fonte: autores (2023)

Curva de calibração do azul de metileno

Identificação do comprimento de onda adequado por espectroscopia UV-vis

Os picos obtidos após varredura inteligente no equipamento UV vis Helios Beta da solução de azul de metileno são apresentados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3: Comprimentos de onda dos picos obtidos após a realização de uma varredura inteligente em UVvis

Número de Pico	λ_{nm}	ABS
1	573.0	4.091
2	577.0	4.104
3	638.0	2.235

Fonte: autores (2023)

Sendo o 577.0nm o mais indicado para realizar as análises no equipamento UV vis.

Análisis de muestras de azul de metileno por espectroscopia UV-vis

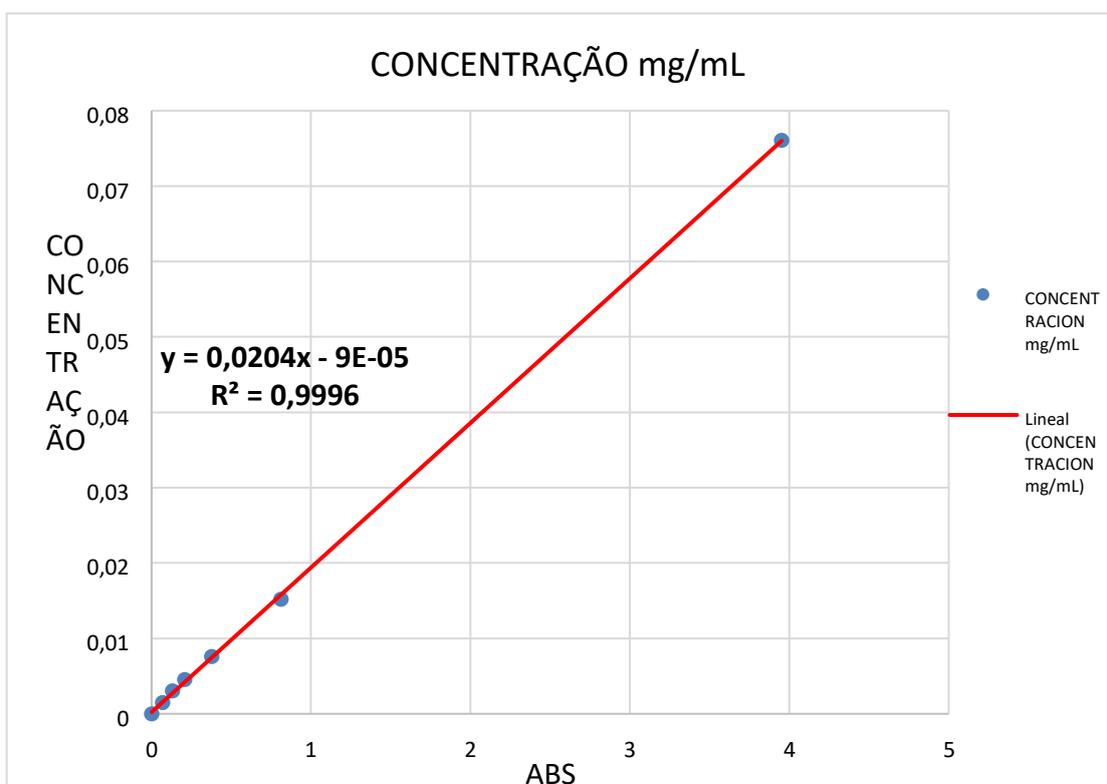
Al realizar el análisis de las muestras de azul de metileno, las lecturas de absorbancia obtenidas con una longitud de onda de 577nm con un intervalo de 10 segundos entre cada lectura se muestran en la tabla 3-3, estos resultados se utilizaron para graficar la curva de calibración.

Tabela 3-3: Dados da Curva de Calibração para ABS Solução de Azul de Metileno vs. Concentração em mg/mL

	ABS1	ABS2	ABS3	Média. ABS	Concentração mg/mL
C1(1mL)	0,069	0,070	0,071	0,070	0,00152
C2(2mL)	0,132	0,132	0,131	0,132	0,00304
C3(3mL)	0,208	0,208	0,208	0,208	0,00458
C4(5mL)	0,377	0,377	0,376	0,377	0,00760
C5(10mL)	0,813	0,813	0,811	0,812	0,01520
Solución Madre(SM)	3,688	3,932	4,237	3,952	0,07610

Fonte: autores (2023)

Gráfico 1-3: Curva de calibração da solução de azul de metileno sem fotocatalisador ABS vs Concentração.



Fonte: autores (2023)

A partir da curva de calibração, obteve-se a equação:

$$Y = 0.0204x - 9E^{-05}$$

Onde:

Y= concentração desconhecida

x= ABS

Caracterização química do fotocatalisador

Análise de valores de pH

O pH dos fotocatalisadores é um pH ácido cujos valores variam entre 1,75 e 2,05 dependendo da concentração de prata existente no fotocatalisador conforme mostra a Tabela 4-3.

Tabela 4-3: pH de fotocatalisadores em água destilada

Concentração	pH
C1 (10%) Ag	1.75
C2 (20%) Ag	1.80
C3 (50%) Ag	2.05

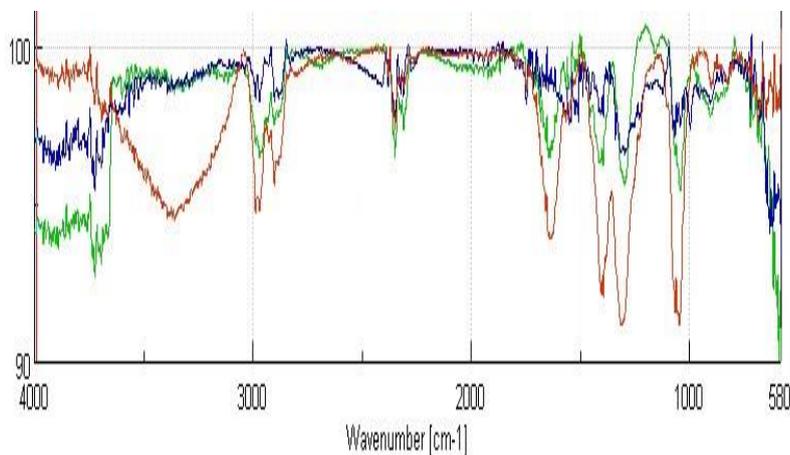
Fonte: autores (2023)

Quanto maior a concentração de prata na amostra, menos ácida ela se torna. Isso porque o nitrato de prata, por ser um sal inorgânico misto, tem pH em torno de 6, o que diminui a acidez do composto.

Análise de fotocatalisadores em um espectrofotômetro de infravermelho

A análise das amostras dos fotocatalisadores de 10, 20 e 50% de prata no espectrofotômetro infravermelho JASCO 4100 produziu os seguintes espectros:

Gráfico 2-3: Comparação de espectros de infravermelho de 50% (verde), 20% (azul) e 10% (vermelho) fotocatalisadores



Fonte: autores (2023)

No gráfico 2-3 pode-se observar que existem os mesmos grupos funcionais em todos os fotocatalisadores analisados no Espectrofotômetro Infravermelho JASCO 4100, conforme a comparação feita dos espectros, os grupos funcionais encontram-se em diferentes concentrações dependendo da transmitância.

Uma comparação dos picos principais obtidos com dados de picos representativos obtidos em estudos semelhantes aparecendo no mesmo comprimento de onda foi feita pela literatura.

Figura 4-3: Espectro infravermelho de 99% de dióxido de titânio em fase anatase comercial

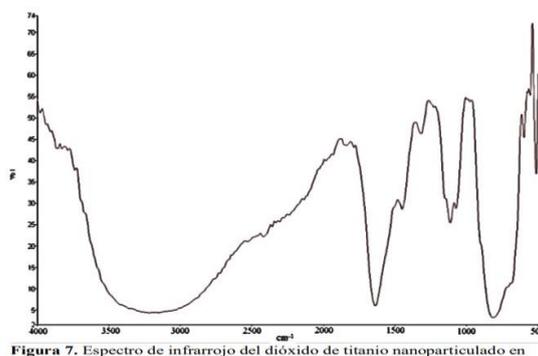


Figura 7. Espectro de infrarrojo del dióxido de titânio nanoparticulado en

Fonte: (Mosquera, e outros, 2015)

O espectro infravermelho da amostra comercial de dióxido de titânio nanoparticulado na fase anatase é apresentado na Figura 4-3. Como pode ser visto na figura, as bandas que aparecem na faixa entre 3.500 e 3.000 cm^{-1} são devidas ao

estiramento vibracional das ligações -OH. Que também são apresentados em nossos espectros. Aqueles que estão em torno de 1600 cm^{-1} são devidos à deformação em tesoura dos prótons da água adsorvida. Existem bandas localizadas no intervalo de 700-400 cm^{-1} característico de ligações Ti-O-Ti. Valores próximos a 551, 602, 650, 685 e 800 cm^{-1} indicam ligações Ti-O para a fase anatase (Mosquera, et al., 2015). Os álcoois são encontrados na faixa de 3100 a 3700 cm^{-1} , os dois picos seguintes podem corresponder a grupos alifáticos como -CH-CH₂ ou CH₃, estes estão na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1} . Na faixa de 2600 a 2800 cm^{-1} estão as ligações -CHO que possivelmente são aldeídos, de 2000 a 2400 cm^{-1} encontramos nitrilas -C≡N este composto é mais provável que -C≡C- já que na elaboração de os fotocatalisadores, HNO₃ e AgNO₃ foram usados.

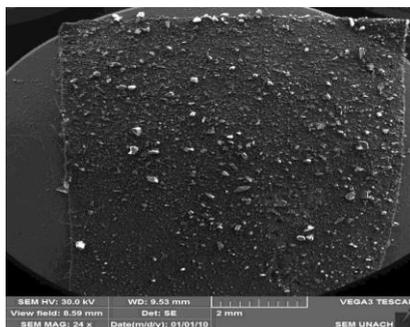
Verificou-se que na faixa de 1650 a 1870 cm^{-1} encontramos uma ligação C=O que pode ser ácidos carboxílicos, pois pode ocorrer a reação entre um grupo hidroxila e um grupo carbonila; haletos ácidos, pois é um processo onde -OH é liberado e substituído por um halogênio. Na faixa de 1550 a 1650 cm^{-1} existem ligações C=N, N=H, enquanto em 1300 a 1550 cm^{-1} existem ligações Ti-C-N (Shurvell, 2002).

Autores como Yasser, et al., (2010), encontraram ésteres e álcoois na faixa de 1000 a 1300 cm^{-1} , enquanto na faixa de 837 cm^{-1} o grupo Ti-OH pode estar associado de acordo com o espectro obtido, também pode ser constatado que existem produtos da reação de condensação dos grupos Ti-OH que correspondem aos grupos Ti-O-Ti. O mais importante está na faixa de 407.871 cm^{-1} , o que indica a presença de partículas de prata, pois é a faixa de absorção destas ao comparar os dados obtidos por Luis, et al., (2015) ao analisar nanopartículas de prata. Espectro IR este foi comparado com os valores do comprimento de onda dos picos e assim poder elucidar a composição dos espectros.

Caracterização física do fotocatalisador por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O fotocatalisador dopado com 20% de prata foi submetido a análise em microscópio eletrônico SEM por ser o mais estável e o que apresentou melhor resultado de degradação. Obtenção de uma imagem principal de 9mm, conforme mostrado na Figura 5-3.

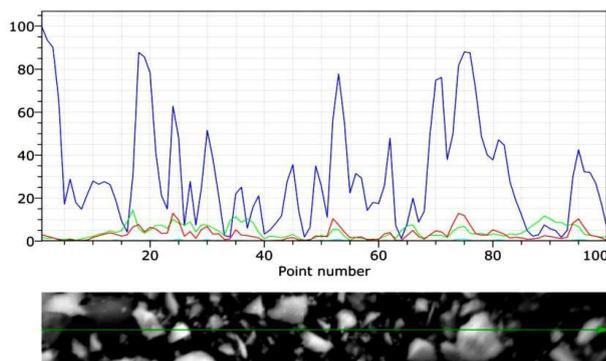
Figura 5-3: Imagem de amostra de Fotocatalisador a 20% obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: autores (2023)

Em seguida, utilizou-se uma energia de fóton (HV) de 30,0 KV com a qual foi realizada uma varredura horizontal da amostra onde foi constatada a presença de Ti, C, Ag. Como estes compostos são os mais abundantes em seu fotocatalisador, pode-se visto na Figura 6-3.

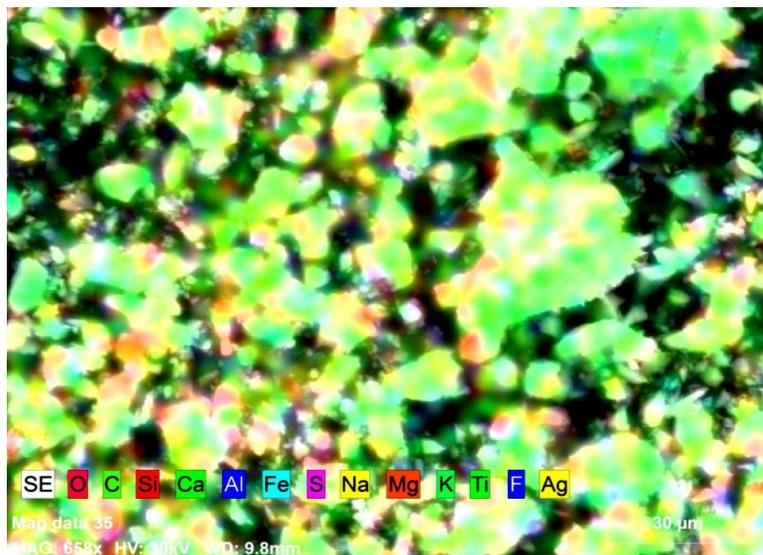
Figura 6-3: Varredura horizontal da amostra de fotocatalisador a 20% (Azul: Ti, Vermelho: Ag, Verde: C)



Fonte: autores (2023)

Em seguida, foi submetido a um mapeamento para identificar as partículas por cor de acordo com sua composição, conforme pode ser observado na Figura 7-3.

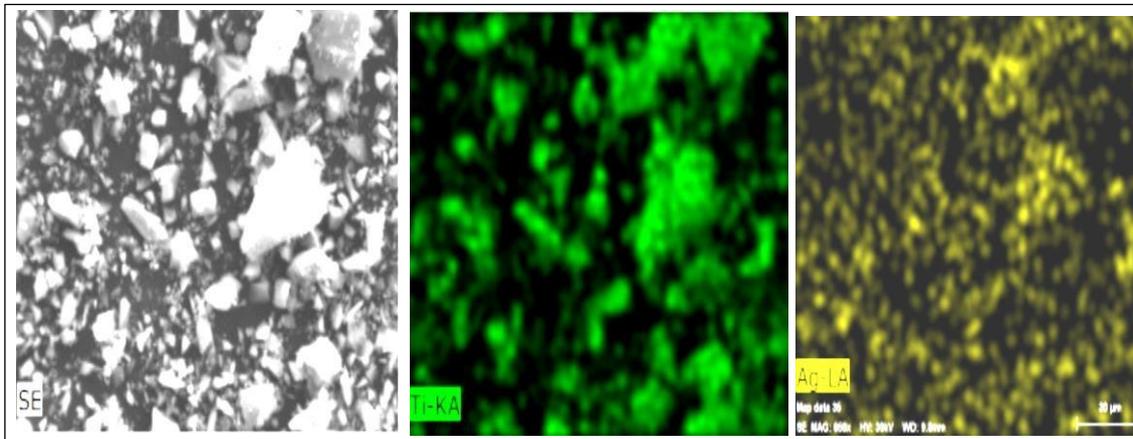
Figura 7-3: Mapeamento geral da amostra de 20% de fotocatalisador.



Fonte: autores (2023)

Depois disso, foi feita a análise de Ti, Ag para fazer uma comparação e ver a quantidade do composto que está presente no fotocatalisador.

Figura 8-3: Mapeamento de Ti e Ag do fotocatalisador a 20% de Ag.



Fonte: autores (2023)

Na figura 8-3 você pode ver a presença de Titânio e Prata, as partículas são compostas por uma quantidade maior de Ti e pode-se ver que a prata está impregnada nas partículas de Ti, este é o produto da reação do sol -método. gel pois no momento em que ocorre a hidrólise do TiO_2 causada pelo HNO_3 , o Ti- é liberado, estes ficam na forma de um radical e quando misturado com a solução de AgNO_3 , este vai reagir com a prata, formando uma ligação iônica que produzirá a troca de elétrons, deve-se lembrar que a prata pode participar como doadora ou receptora de elétrons dependendo da estrutura eletrônica dos semicondutores, por isso é mais fácil para ela se unir ao Ti, pois ambos são semicondutores e, portanto, facilitam TiO_2 para capturar mais energia de $h\nu$ vindo da região do espectro visível para facilitar a passagem de e^- e h^+ pela banda proibida.

Fotólise do azul de metileno

O azul de metileno degrada espontaneamente em quantidades muito pequenas nas 6 horas de exposição à radiação UVc, porém, quando é adicionado ar por meio de borbulhamento, a degradação aumenta um pouco, isso foi verificado através da variação do ABS das amostras, conforme demonstrado na Tabela 5-3.

Tabela 5-3: Porcentagens de degradação do azul de metileno de acordo com a absorção por UVC e aeração

Copos	ABS1	ABS2	ABS3	Média ABS	ABS inicial	Porcentagem de degradação
Embarcação 1 com aeração.	0,723	0,723	0,720	0,722	0,812	11,08%
Embarcação 3 com aeração.	0,721	0,720	0,720	0,720	0,812	11,33%
Vidro 2 da manhã sem aeração	0,778	0,778	0,778	0,778	0,812	4,19%

Fonte: autores (2023)

Degradação fotocatalítica do azul de metileno

Aplicando os 3 fotocatalisadores em diferentes concentrações nas soluções de azul de metileno e submetendo-os à intensidade luminosa fornecida por cada lâmpada, podem ser obtidos os seguintes resultados de degradação:

Degradação fotocatalítica do azul de metileno com uma lâmpada de 40W

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de prata a 10% submetido a 344 lux

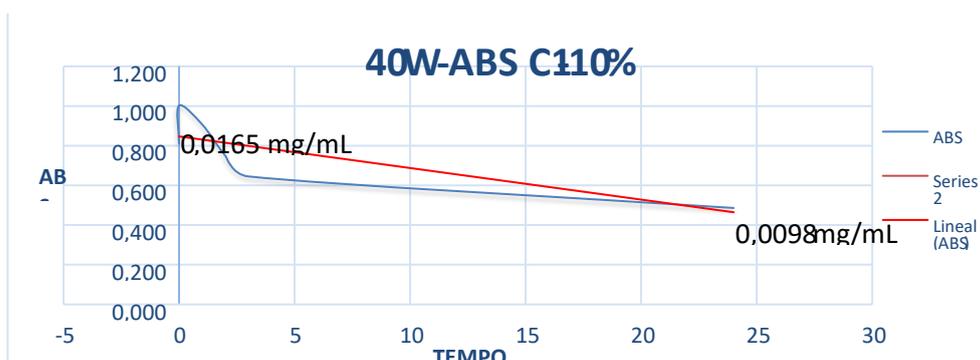
Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno mais o fotocatalisador a 10% à lâmpada de 40W (344lux) após 24 horas, o ABS diminuiu de 0,812 para 0,486, isso corresponde a uma redução de 40,18% no ABS até o final do processo. Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador a 10%, no qual se notou um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido por UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras do ABS. Depois disso, o ABS foi medido nas primeiras 3 horas quando exposto à lâmpada, observando assim uma diminuição no ABS conforme mostrado na Tabela 6-3:

Tabela 6-3: ABS de solução AM com 10% de fotocatalisador submetido a 344 lux por 24 horas

40W - C1 (10%)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	1,002	0,0204
1	0,907	0,0184
2	0,750	0,0152
3	0,645	0,0131
24	0,486	0,0098

Fonte: autores (2023)

Gráfico 3-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de prata 10% submetido a 344lux por 24 horas.



Fonte: autores (2023)

O ABS em 24 horas aplicando a equação que define a curva de calibração do azul de metileno encontramos que a

solução após 24 horas tem uma concentração de 0,0098 mg/mL conforme indicado no gráfico 3-3.

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de prata 20% submetido a 344 lux

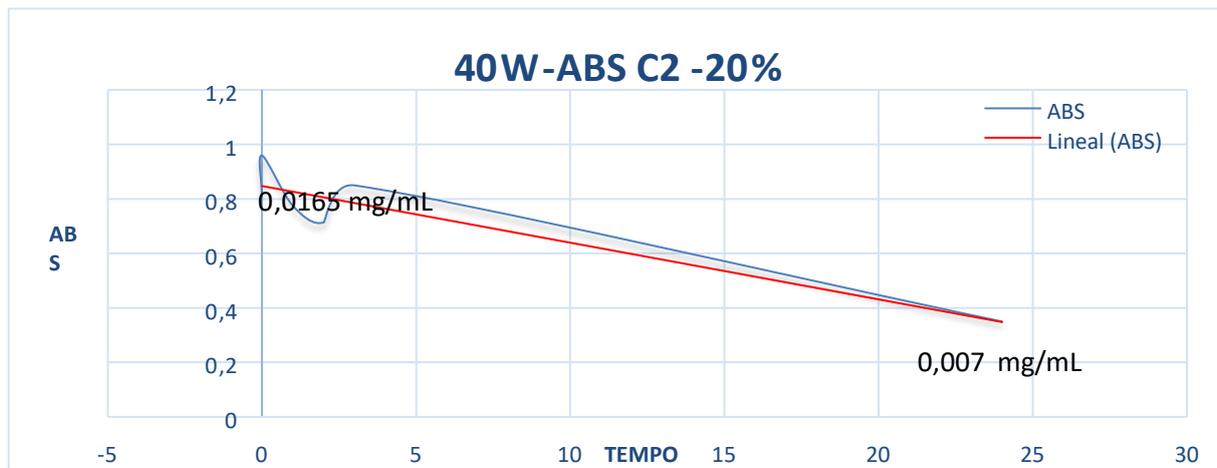
Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 20% na lâmpada de 40W (344lux) por 24 horas, o ABS diminuiu de 0,812 para 0,3498, isso corresponde a 56,92% de redução do ABS até o final do processo . Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador 20%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido pelo UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras do ABS. Depois disso, o ABS foi medido nas primeiras 3 horas, observando assim uma diminuição no ABS conforme mostrado na Tabela 7-3:

Tabela 7-3: ABS de solução AM com 20% de fotocatalisador submetido a 344 lux por 24 horas

TEMPO	40W - C2 (20%)	
	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	0,959	0,0195
1	0,7747	0,0157
2	0,7136	0,0145
3	0,8494	0,0172
24	0,3498	0,0070

Fonte: autores (2023)

Gráfico 4-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de prata 20% submetido a 344lux por 24 Horas



Fonte: autores (2023)

No gráfico 4-3 verificamos que a solução após 24 horas tem uma concentração de 0,007mg/mL

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de 50% de prata submetido a 344 lux

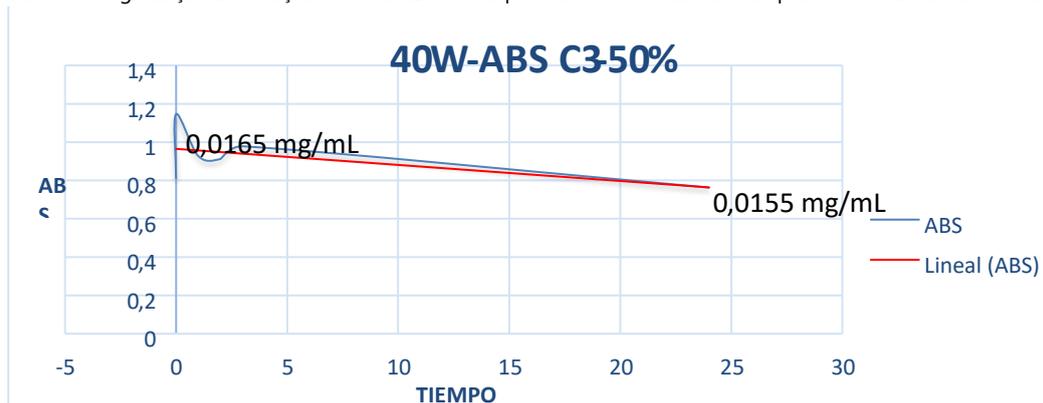
Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 50% na lâmpada de 40W (344lux) por 24 horas, o ABS diminuiu de 0,812 para 0,7628, isso corresponde a 6,06% de redução do ABS até o final do processo . Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador a 50%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido por UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras do ABS. Depois disso, o ABS foi medido nas primeiras 3 horas, observando assim uma diminuição no ABS conforme mostrado na Tabela 8-3:

Tabela 8-3: Solução AM ABS com 50% de fotocatalisador submetido a 344 lux por 24 horas

40W - C3 (50%)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	1,146	0,0233
1	0,9274	0,0188
2	0,9119	0,0185
3	0,9781	0,0199
24	0,7628	0,0155

Fonte: autores (2023)

Gráfico 5-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de prata 50% submetido a 344lux por 24 Horas



Fonte: autores (2023)

Utilizando o ABS obtido em 24 horas e aplicando a equação que define a curva de calibração do azul de metileno, verificamos que a solução após 24 horas apresenta uma concentração de 0,0155mg/mL conforme indicado no gráfico 5-3.

Degradação fotocatalítica do azul de metileno com uma lâmpada de 20W

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de prata a 10% submetido a 220 lux

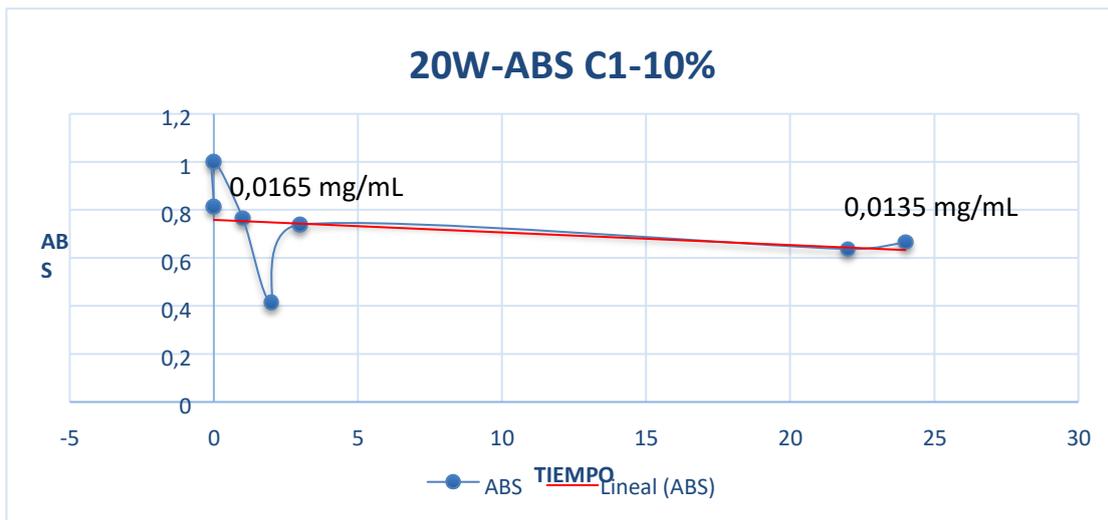
Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 10% na lâmpada de 20W (220lux) por 24 horas, o ABS diminuiu de 0,812 para 0,6657, isso corresponde a 6,06% de redução do ABS até o final do processo. Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador 10%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido por UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras de ABS. Após isso, mediu-se o ABS nas primeiras 3 horas, notando-se assim uma diminuição do ABS até a segunda hora, que foi a maior degradação alcançada por este fotocatalisador, posteriormente às 3 horas registra-se que o ABS aumentou de 0,4147 para 0,7378 que diminui muito pouco até 22 horas nas 24 horas o ABS aumenta um pouco, isso indica que o fotocatalisador quando em contato com uma intensidade luminosa de 220 lux gera vários compostos e não degrada matéria orgânica o suficiente. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 9-3:

Tabela 9-3: Solução AM ABS com 10% de fotocatalisador submetido a 220 lux por 24 horas

20W - C1 (10%)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	1,002	0,0204
1	0,7659	0,0155
2	0,4147	0,0084
3	0,7387	0,0150
22	0,6370	0,0129
24	0,6657	0,0135

Fonte: autores (2023)

Gráfico 6-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs. tempo com o fotocatalisador de prata 10% submetido a 220 lux por 24 horas



Fonte: autores (2023)

Usando o ABS obtido em 24 horas e aplicando a equação que define a curva de calibração do azul de metileno, verificamos que a solução após 24 horas tem uma concentração de 0,0135 mg/mL, mas a segunda hora é a menor concentração obtida que foi de 0,0084 mg/mL mL conforme mostrado no Gráfico 6-3.

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de prata 20% submetido a 220 lux

Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 20% na lâmpada de 20W (220lux) após 24 horas, o ABS diminuiu de 0,812 para 0,5460, isso corresponde a 32,76% de redução do ABS até o final do processo. Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador 20%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido por UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras de ABS.

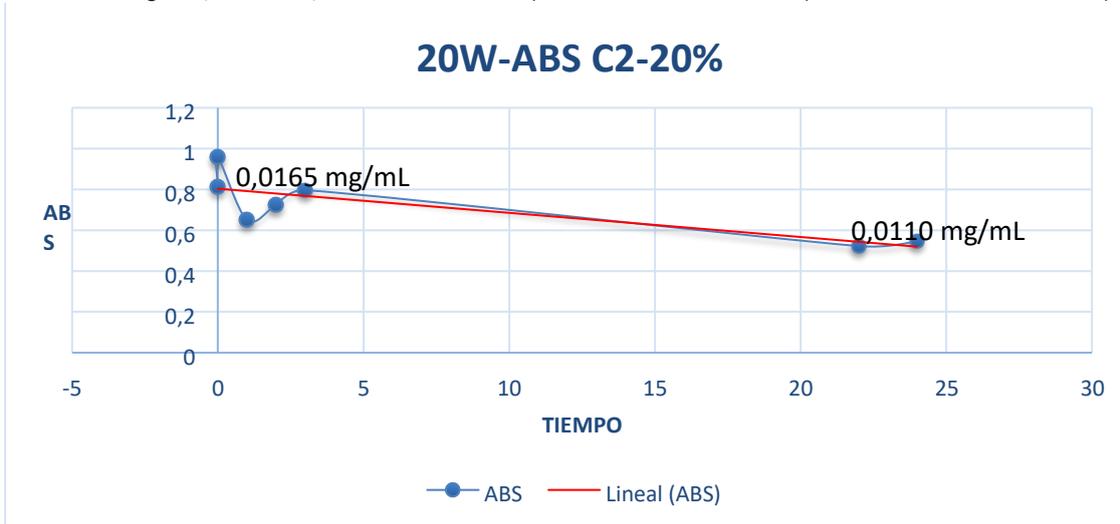
Após isso, mediu-se o ABS nas primeiras 3 horas, observando-se assim uma diminuição do ABS na primeira hora, posteriormente às 2 e 3 horas regista-se que o ABS aumentou e começa a diminuir até às 22 horas, nas 24 horas ligeiramente aumenta o ABS, isso indica que o fotocatalisador de prata 20%, quando em contato com uma intensidade de luz de 220 lux, gera compostos porque o fotocatalisador não reagiu totalmente e o excesso interfere nas leituras do fotocatalisador. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 10-3:

Tabela 10-3: Solução AM ABS com 20% de fotocatalisador submetido a 220 lux por 24 horas

0W - C2 (20%)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	0,959	0,0195
1	0,6508	0,0132
2	0,7248	0,0147
3	0,7970	0,0162
22	0,5227	0,0106
24	0,5460	0,0110

Fonte: autores (2023)

Gráfico 7-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de prata 20% submetido a 220 lux por 24 horas



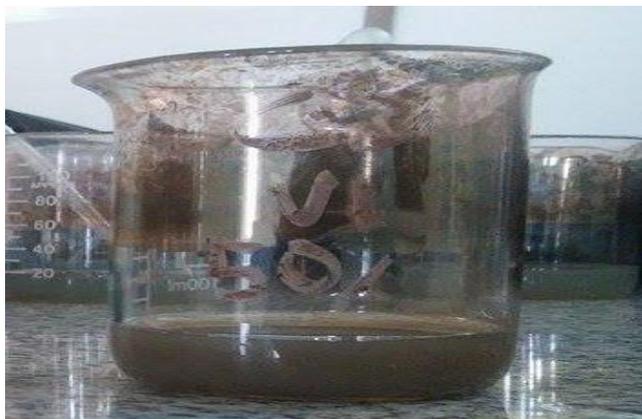
Fonte: autores (2023)

Utilizando o ABS obtido em 24 horas aplicando a equação que define a curva de calibração do azul de metileno, verificamos que a solução após 24 horas de exposição à intensidade luminosa apresenta uma concentração de 0,0110 mg/mL conforme mostrado no gráfico 7-3.

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de 50% de prata submetido a 220 lux

Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 50% em uma lâmpada de 20W (220lux) por 24 horas, o ABS foi de 0,812 a 1,079, isso ocorre porque o fotocatalisador tem uma concentração de prata de 50%, e não reage em sua totalidade por estar saturado, e quando está em contato com a radiação emitida pela lâmpada, o excesso do fotocatalisador reage formando o espelho de prata como pode ser visto na figura 9-3.

Figura 9-3: proveta de quartzo com 50% de fotocatalisador de prata após 24h



Fonte: autores (2023)

Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador a 50%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido por UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras do ABS.

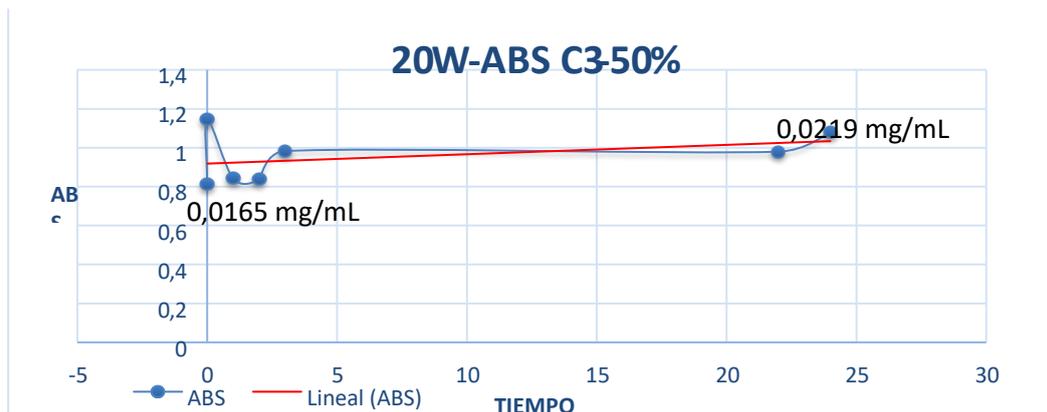
A seguir mediu-se o ABS nas primeiras 3 horas em contacto com a lâmpada, verificando-se assim um ligeiro decréscimo do ABS na primeira e segunda hora, posteriormente às 3 horas regista-se que o ABS aumentou e começou a diminuir até às 22 horas, em 24 horas o ABS aumenta consideravelmente, isso indica que o fotocatalisador de 50% de prata satura a solução AM com prata e quando em contato com uma intensidade luminosa de 220 lux gera compostos e a prata em excesso reage formando a reação do espelho de prata e impregna no vidro. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 11-3:

Tabela 11-3: ABS de solução AM com 50% de fotocatalisador submetido a 220 lux por 24 horas

20W - C3(50 %)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	1,146	0,0233
1	0,8421	0,0171
2	0,8367	0,0170
3	0,9828	0,0200
22	0,9798	0,0199
24	1,0799	0,0219

Fonte: autores (2023)

Gráfico 8-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de 50% de prata submetido a 220 lux por 24 horas



Fonte: autores (2023)

Usando o ABS obtido em 24 horas e aplicando a equação que define a curva de calibração do azul de metileno, verificamos que a solução após 24 horas de exposição à intensidade luminosa de 220 lux dá uma concentração de 0,0219 mg/mL conforme mostrado no gráfico 8- 3. De acordo com este resultado, pode-se considerar que não há degradação com este fotocatalisador nesta intensidade de luz, pois o ABS aumentou devido à formação de novos compostos ao longo de 24 horas e também porque a inclinação é positiva.

Degradação fotocatalítica do azul de metileno com uma lâmpada de 10W

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de prata a 10% submetido a 206 lux

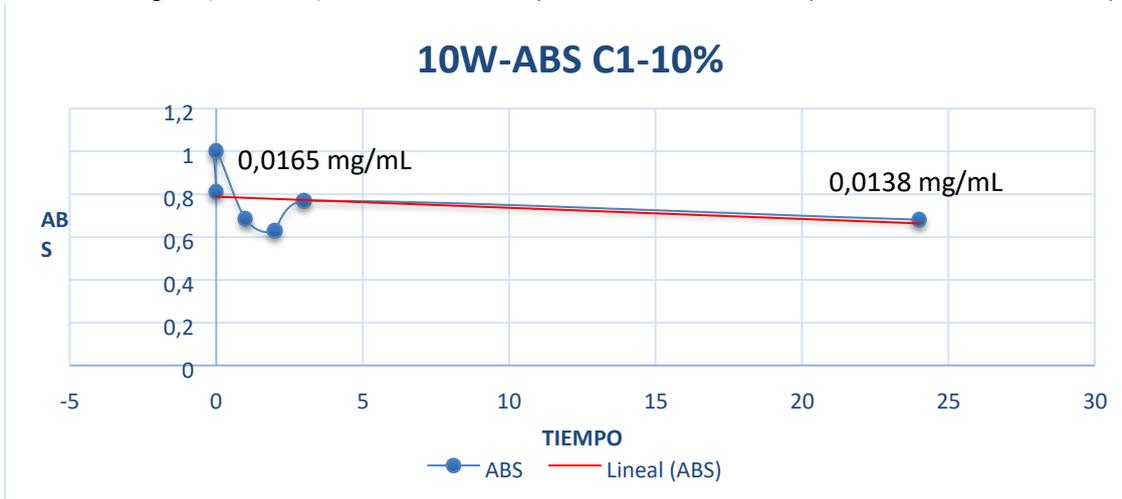
Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 10% na lâmpada de 10W (206 lux) em 24 horas, o ABS diminuiu de 0,812 para 0,6808, isso corresponde a uma redução de 16,15% do ABS até o final do processo. Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador a 10%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido por UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras de ABS. A partir daí mediu-se o ABS nas primeiras 3 horas quando exposto à luz UVc da lâmpada, percebendo-se assim uma diminuição até a segunda hora, a terceira hora sofreu um aumento do ABS, a partir desta até 24 horas foi atingido. mostrado na Tabela 12-3:

Tabela 12-3: ABS de solução AM com 10% de fotocatalisador submetido a 206 lux por 24 horas

10W - C1 (10%)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	1,002	0,0204
1	0,6839	0,0139
2	0,6277	0,0127
3	0,7680	0,0156
24	0,6808	0,0138

Fonte: autores (2023)

Gráfico 9-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de prata 10% submetido a 206 lux por 24 horas



Fonte: autores (2023)

Utilizando o ABS obtido em 24 horas e aplicando a equação que define a curva de calibração do azul de metileno, verificamos que a solução após 24 horas de exposição à intensidade luminosa de 206 lux apresenta uma concentração de 0,0138 mg/mL conforme o Gráfico 9- 3.

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de prata 20% submetido a 206 lux

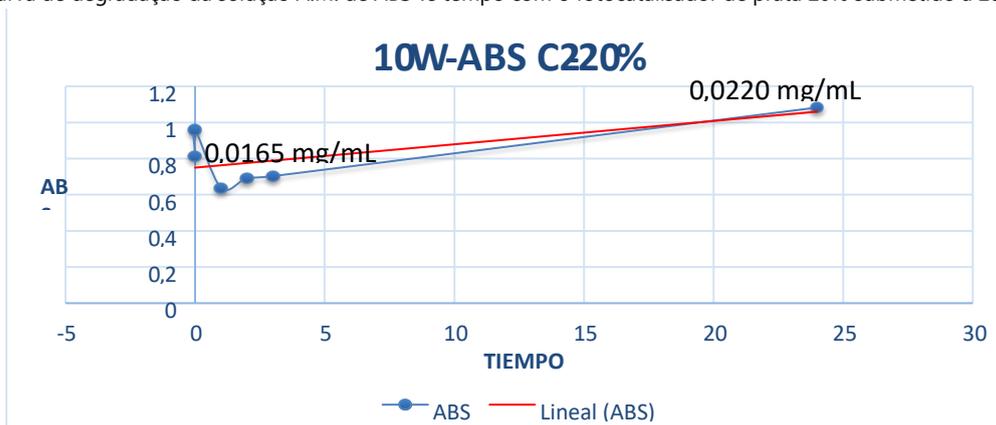
Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 20% na lâmpada de 10W (206 lux) por 24 horas, o ABS aumentou de 0,812 para 1,0821 até o final do processo. Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador 20%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido pelo UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras do ABS. A seguir mediu-se o ABS nas primeiras 3 horas, verificando-se assim um decréscimo na primeira hora onde se obteve o menor ABS, que foi de 0,6372, o que corresponde a uma redução de 24,53% do ABS, de Este ABS aumentou até 24 horas, conforme mostrado na Tabela 13-3:

Tabela 13-3: ABS de solução AM com 20% de fotocatalisador submetido a 206 lux por 24 horas

10W - C2 (20%)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	0,959	0,0195
1	0,6372	0,0129
2	0,6917	0,0140
3	0,7024	0,0142
24	1,0821	0,0220

Fonte: autores (2023)

Gráfico 10-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de prata 20% submetido a 206 lux por 24 horas



Fonte: autores (2023)

No gráfico 10-3 pode-se observar que há uma diminuição mínima na primeira hora e depois o ABS aumenta, isso indica que novos compostos foram formados na amostra e que a degradação foi mínima até a primeira hora, isso acontece devido a a baixa intensidade de luz da lâmpada que não é suficiente para produzir o efeito de fotocatalise e a porcentagem do fotocatalisador que não degrada a matéria orgânica é alta e isso gera novos compostos durante 24 horas. A inclinação é positiva porque o ABS aumentou devido aos produtos gerados e à interferência do excesso de fotocatalisador não reagido, portanto considera-se que não houve degradação.

Degradação de azul de metileno com fotocatalisador de 50% de prata submetido a 206 lux

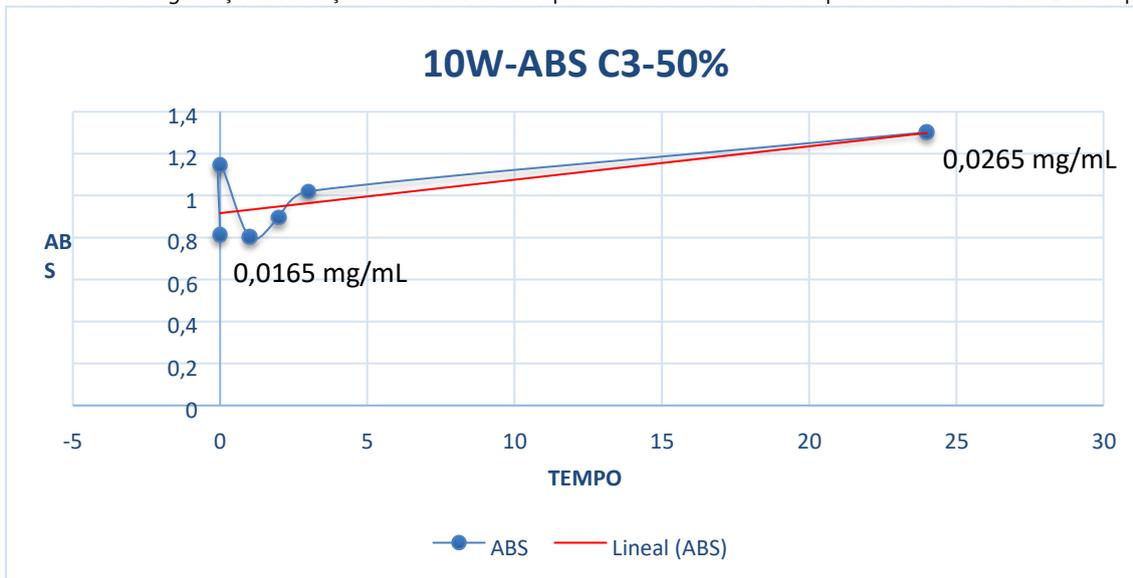
Os resultados obtidos após submeter a solução de azul de metileno com o fotocatalisador de prata 50% na lâmpada de 10W (206 lux) por 24 horas, o ABS aumentou de 0,812 para 1,3019 até o final do processo. Mediu-se o ABS da solução de azul de metileno sem fotocatalisador e após colocar 0,2034 g do fotocatalisador 20%, notou-se um aumento do ABS, isso ocorre devido a composição do fotocatalisador, que é composto por Ag e Ti que, sendo semicondutores, são excitados no comprimento de onda do espectro emitido pelo UVvis e interferem na leitura do equipamento, aumentando as leituras do ABS. Em seguida, mediu-se o ABS nas primeiras 3 horas, notando-se assim uma diminuição na primeira hora onde se obteve o menor ABS, que foi de 0,8026, isto corresponde a uma redução de 1,16% do ABS, de Este ABS aumentou até 24 horas, conforme mostrado na Tabela 14-3:

Tabela 14-3: ABS de solução AM com 50% de fotocatalisador submetido a 206 lux por 24 horas

10W - C3 (50%)		
TEMPO	ABS	Y (mg/mL)
0	0,812	0,0165
0	1,146	0,0233
1	0,8026	0,0163
2	0,8950	0,0182
3	1,0208	0,0207
24	1,3019	0,0265

Fonte: autores (2023)

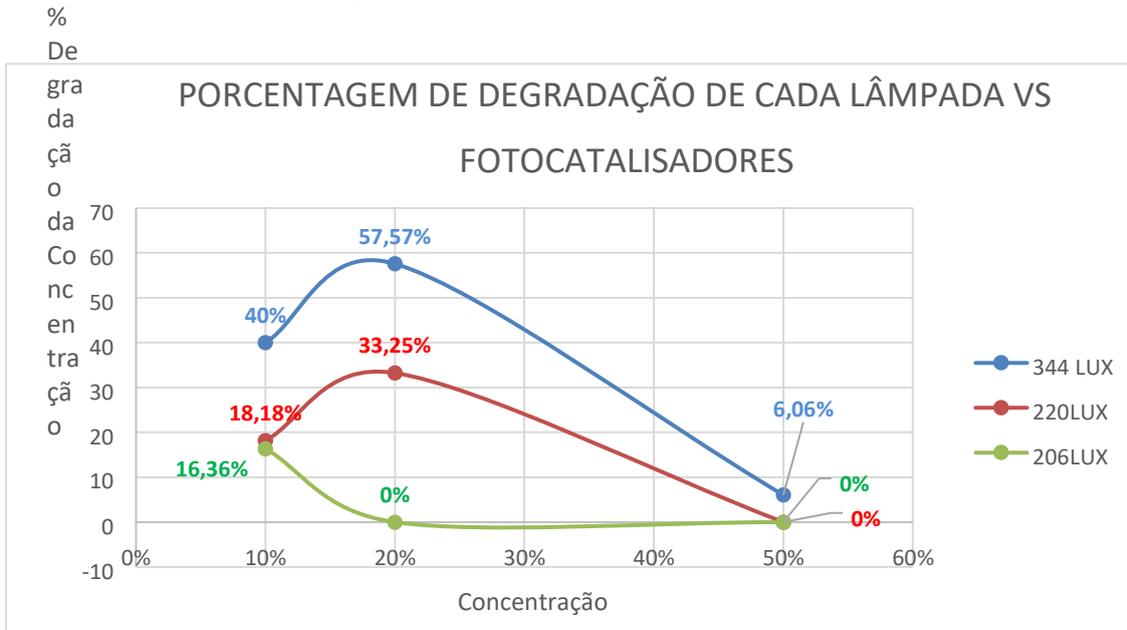
Gráfico 11-3: Curva de degradação da solução A.M. de ABS vs tempo com o fotocatalisador de prata 50% submetido a 206 lux por 24 horas



Fonte: autores (2023)

No gráfico 11-3 pode-se observar que há uma diminuição mínima na primeira hora e depois o ABS aumenta, isso indica que novos compostos foram formados na amostra e que a degradação foi mínima até a primeira hora. Isso acontece devido à baixa intensidade de luz da lâmpada, que não é suficiente para produzir o efeito fotocatalítico, e a porcentagem do fotocatalisador que não quebra a matéria orgânica é alta e isso gera novos compostos durante 24 horas. A inclinação é positiva porque o ABS aumentou devido aos produtos gerados e à interferência do excesso de fotocatalisador não reagido, portanto considera-se que não houve degradação.

Gráfico 12-3: Porcentagem de degradação de cada fotocatalisador de acordo com a intensidade luminosa exposta



O Gráfico 12-3 mostra os diferentes fotocatalisadores e as intensidades de luz utilizadas. No caso do fotocatalisador de prata 10%, ele teve uma degradação de 40% na intensidade de luz de 344 lux, enquanto em 220 lux teve uma degradação de 18,18% e a 206 lux teve uma degradação de 16,36%, o que é relativamente baixo quando comparado com o do fotocatalisador a 20% já a 344 lux teve uma degradação de 57,57% da concentração, sendo esta a mais alta alcançada, a 220 lux degradou 33,25% e a 206 lux teve uma degradação de 0%.

O fotocatalisador de 50% teve degradação mínima em uma intensidade de luz de 344 lux que foi de 6,06% em 220 lux não houve degradação e novos compostos foram formados conforme o ABS variou o mesmo que na intensidade de luz de 206 lux.

Segundo Aldana et al. (2010) eles tiveram um percentual de remoção com fotocatalisadores dopados com prata de 3 e 5%, seu percentual de remoção ficou entre 10 e 15% respectivamente, no nosso caso o percentual de degradação foi de 54,94% já que o percentual de prata foi de 20%. em outras investigações é citado que tiveram uma degradação de 15% em uma hora e 20min (Alma, 2010).

Atividade fotocatalítica do fotocatalisador dopado em compostos orgânicos presentes na amostra de efluente

A análise da amostra de água residual foi realizada para os seguintes parâmetros: turbidez, condutividade, sólidos totais dissolvidos, óleos e gorduras, oxigênio dissolvido, Carência Química de Oxigênio, Carência Bioquímica de Oxigênio, Fosfatos, Nitratos, pH, Coliformes Totais. Dando fora dos limites permitidos gorduras e óleos 78 mg/L, COD 326 mg/L, BOD 132 mg/L, Nitratos 22,33 mg/L, Coliformes Totais 4,8x10⁶ UFC/100 mL.

Porcentagens de remoção de parâmetros analisados da amostra de águas residuais

Após submeter a amostra de água residual a 24 h de exposição com o fotocatalisador de prata 20% a 344 lux de intensidade luminosa e aeração, houve um pequeno aumento na turbidez como pode ser observado na Tabela 15.

Tabela 15-3: Resultado da análise de turbidez da amostra de águas residuais em aumento percentual.

Parâmetro	Unidade	V. Inicial	V. Final	% Aumentar	
1	Turbidez	UNT	137	156	13,86

Fonte: autores (2023)

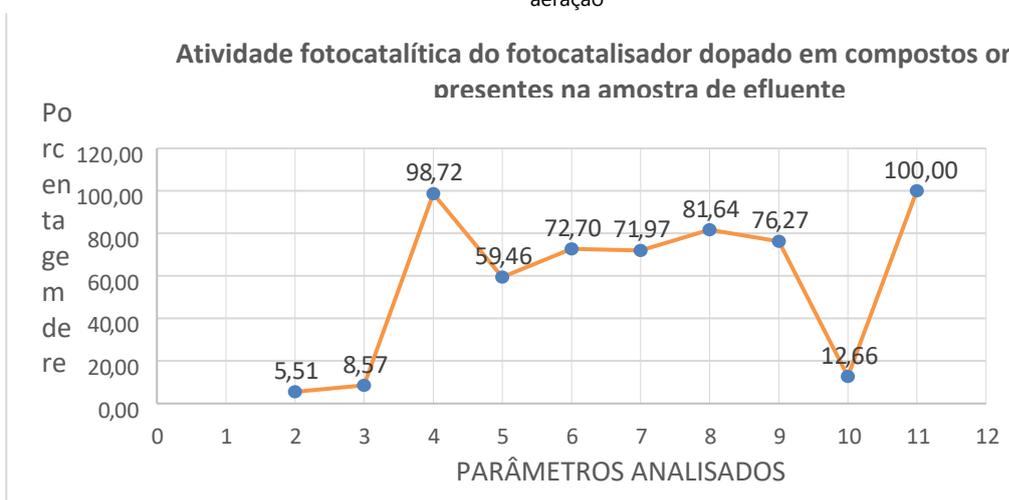
E uma queda notável no restante dos parâmetros analisados, conforme observado na Tabela 16-3.

Tabela 16-3: Resultados da análise da amostra de água residual em porcentagem de remoção

Parâmetro	Unidade	V. Inicial	V. Final	% Remoção
Condutividade	µSiems/cm	635	600	5,51
Sólidos totais dissolvido	mg/L	350	320	8,57
Óleos e gorduras	mg/L	78	1	98,72
Oxigênio dissolvido		3,7	1,5	59,46
Demanda de oxigênio químico (DQO)	mg/L	326	89	72,70
Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO)	mg/L	132	37	71,97
Fosfato	mg/L	2,07	0,38	81,64
Nitratos	mg/L	22,33	5,3	76,27
pH	Unid.	7,74	6,76	12,66
Coliformes Totais	UFC/100mL	4800000	Ausencia	100,00

Fonte: autores (2023)

Gráfico 13-3: Porcentagem de remoção dos parâmetros analisados da água residual após tratamento com o fotocatalisador de prata 20% a 344 lux e aeração

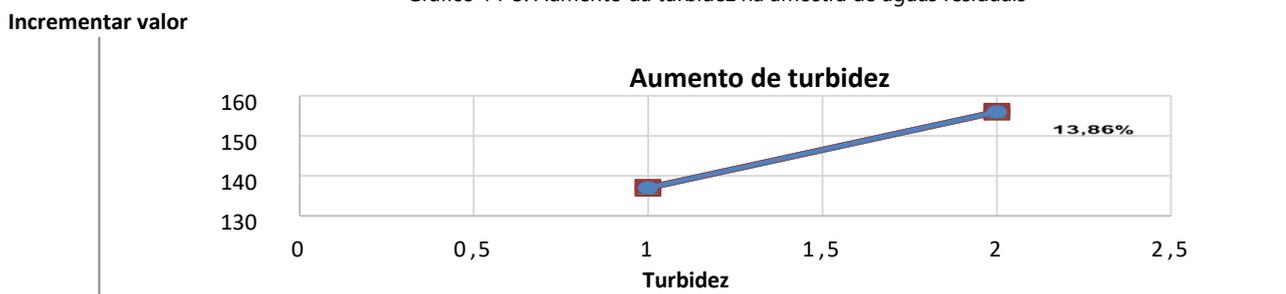


Fonte: autores (2023)

Como pode ser visto no gráfico 13-3, os parâmetros que diminuíram quase totalmente foram gorduras e óleos, que diminuíram de 78,0 mg/L para 1,0 mg/L, tendo um percentual de remoção de 98,72%. presença na amostra de água residual foi totalmente inibida, ou seja, 100% de remoção, portanto, a DBO foi reduzida de 100 para 37 mg/L, o que corresponde a 71, 97% de remoção.

No caso da DQO, ela diminuiu de 326 para 89 mg/L, o que corresponde a 72,90% de remoção, o que indica que o tratamento também é eficiente para compostos inorgânicos como produtos químicos, sulfetos e iodetos presentes na água residual, pois o COD indica a quantidade de oxigênio necessária para oxidar por meios químicos, portanto, houve uma diminuição na concentração de Nitratos e Fosfatos com percentual de remoção de 76,26% e 81,64% respectivamente.

Gráfico 14-3: Aumento da turbidez na amostra de águas residuais



Fonte: autores (2023)

No caso da turbidez, pode-se observar no gráfico 14 que este parâmetro passou de 137 para 156 UNT, isso se deve ao fato de que foi gerado lodo a partir da degradação da matéria orgânica no processo de tratamento, o que aumentou a turbidez do amostra em 13,86%.

Interpretação da caracterização da água considerando a norma ambiental AM 097

Os resultados obtidos a partir da análise química da amostra de água residual depois de submetida ao tratamento com o fotocatalisador de prata 20% por 24 horas e ao comparar esses resultados com as tabelas AM097, pode-se dizer que a qualidade da água final possui características adequadas para realizar descargas seguras em um corpo de água doce, desde que os resultados finais estejam abaixo dos limites permissíveis estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente na Tabela 9 da AM 097 conforme Tabela 17-3.

Tabela 17-3: Comparação dos resultados dos parâmetros da amostra de esgoto analisada com os limites permissíveis estabelecidos na Tabela 9 do Acordo Ministerial 097.

Parâmetro	Unidades	Limites	Resultado
Turbidez	UNT	-----	156
Condutividade	µSiems/cm	-----	600
Total de sólidos dissolvidos	mg/L	1600	320
Óleos e gorduras	mg/L	30	1.0
Oxigênio dissolvido	% saturación	-----	1.5
Demanda de oxigênio químico	mg/L	200	89
Demanda de oxigênio bioquímico	mg/L	100	37
Fosfato	mg/L	10	0,38
Nitratos	mg/L	10	5,30
pH	Unid	6-9	6,76
Coliformes Totais	UFC/100mL	2000	Ausencia

Fonte: autores (2023)

Os parâmetros de turbidez, condutividade, oxigênio dissolvido não são levados em consideração na Tabela 9 da portaria ministerial 097, mas os limites permissíveis para oxigênio dissolvido encontram-se na tabela 7 da AM 097, que é para fins recreativos ou contato com o homem. deve ter uma concentração abaixo de 80% de saturação, em nossos resultados 59,46% foi obtido.

Análise estatística de correlação

Absorvância vs. Concentração de Prata

H₁: A presença de prata em concentração adequada no fotocatalisador aumenta a redução do ABS das amostras de azul de metileno.

H₀: A presença de prata não aumenta a redução do ABS das amostras de azul de metileno.

Tabela 18-3: Estatísticas Descritivas para Absorvância vs. Concentração de Prata

	Metade	Desvio típico	N
ABS	,776251	,1995050	39
Concentração Prata	26,6667	17,21892	39

Fonte: autores (2023)

Tabela 19-3: Correlações entre Absorvância vs. Concentração de Prata

		ABS	Concentração Prata
ABS	Correlação de Pearson	1	,468**
	Próximo (bilateral)		,003
	N	39	39
Concentração Prata	Correlação de Pearson	,468**	1
	Próximo (bilateral)	,003	
	N	39	39

Fonte: autores (2023)

O valor de P é 0,003, por isso é menor que 0,05, portanto a hipótese nula é rejeitada e aceitamos a hipótese geral. A correlação de Pearson é de 0,468, o que significa que a correlação entre essas variáveis é direta e moderada. Em outras palavras, essas duas variáveis estão relacionadas.

Absorvância vs Tempo de Exposição

Tabela 20-3: Absorvância Estatística Descritiva vs. Tempo de Exposição

	Metade	Desvio típico	N
ABS	,791447	,1985584	126
TEMPO	8,0000	9,88817	126

Fonte: autores (2023)

Tabla 21-3: Correlaciones entre Absorbancia vs Tiempo de exposición

		ABS	TEMPO
ABS	Correlação de Pearson	1	-,696**
	Próximo (bilateral)		,000
	N	39	39
TIEMPO	Correlação de Pearson	-,696**	1
	Próximo (bilateral)	,000	
	N	39	39

Fonte: autores (2023)

A correlação de Pearson é -0,696, o que significa que a correlação entre essas variáveis é inversa e moderada. Em outras palavras, essas duas variáveis estão relacionadas.

CONCLUSIONES

Foi determinado que há atividade fotocatalítica do fotocatalisador em um branco de azul de metileno que foi $k = 0,0175 \text{ min}^{-1}$ devido à diminuição do ABS e da concentração das soluções de azul de metileno.

Foi identificado que a intensidade de luz ideal para reduzir a concentração de compostos orgânicos é de 344 lux fornecida por uma lâmpada UVc de 40W.

Foi identificado que o tempo ótimo de residência da solução de azul de metileno no fotorreator na lâmpada de 40W para degradar os compostos orgânicos foi de no mínimo 24 horas. Foi determinado que a concentração ótima de prata na matriz de TiO₂ no fotocatalisador é de 20% do peso de prata em uma solução de AgNO₃. Portanto, o fotocatalisador que teve a melhor degradação no branco de azul de metileno foi o fotocatalisador 20%.

Foi determinada a atividade fotocatalítica do fotocatalisador dopado para compostos orgânicos presentes na amostra de efluente, apresentando resultados satisfatórios em termos de redução dos parâmetros analisados, como foi o

caso de gorduras e óleos que tiveram percentual de remoção de 98,72 %, o BOD uma remoção de 71,97%, no caso da turbidez observa-se um aumento de 137 para 156 UNT que corresponde a um aumento de 13,86% já que no processo de tratamento foi gerado lodo a partir da degradação da matéria orgânica o que aumentou a turbidez da amostra . No caso da DQO obteve-se uma remoção de 72,90%, o que indica que o tratamento também é eficiente para compostos inorgânicos como produtos químicos, metais pesados, sulfetos e iodetos presentes na água residual, pois a DQO indica a quantidade de oxigênio necessário. para oxidar por meios químicos, portanto houve uma diminuição na concentração de Nitratos e Fosfatos com uma porcentagem de remoção de 76,26% e 81,64% respectivamente, o pH foi uma redução de 12,66%, Oxigênio dissolvido de 59 46% de redução, total sólidos dissolvidos 8,57% de redução e condutividade 5,51% de redução.

A atividade fotocatalítica do fotocatalisador diminuiu a quantidade de coliformes presentes na amostra de esgoto para 0, pois a presença de prata no fotocatalisador confere propriedades antimicrobianas e combinada com a ação bactericida da radiação ultravioleta produziu a eliminação de coliformes totais na amostra de água, o que corresponde a uma porcentagem de remoção de 100%, por meio da análise de correlação estatística de Pearson entre as variáveis ABS x Tempo e ABS x Concentração de Prata dos resultados obtidos do fotocatalisador, obteve-se que existe uma correlação direta moderada entre as variáveis absorvância e concentração de prata enquanto em absorvância e tempo há uma correlação inversa e moderada, ou seja, essas variáveis estão relacionadas entre si.

Verificou-se que a presença de prata em concentração adequada no fotocatalisador produz um aumento na redução do ABS das amostras de azul de metileno, ou seja, a presença de prata em concentração de 20% aumenta a degradação de compostos orgânicos compostos. Visto que o grau de significância obtido na análise estatística foi de 0,003, o que ajudou a aceitar a hipótese geral.

Os picos obtidos pela caracterização química no espectrofotômetro infravermelho foram analisados com isso foi possível verificar a presença dos mesmos grupos funcionais característicos nos três fotocatalisadores (10, 20,50%) mas em concentrações diferentes, não houve variação entre eles.

Os picos característicos do fotocatalisador sintetizado a partir de Ti-O2 foram encontrados como álcoois, ligações C=N, N=H, Ti-C-N, Ti-OH, O-Ti que são típicas das reações para elaborar o fotocatalisador que concordam com aquelas encontrado por Yasser Ochoa et al., em seu ensaio para a Síntese de TiO₂, fase anatase, pelo método solgel: estudo da presença de AcacH no sistema analisando o fotocatalisador no comprimento de 400 a 4000 no espectrofotômetro infravermelho a foi identificado um pico com valor de 407.871 cm⁻¹, que corresponde à presença de nanopartículas de prata no fotocatalisador.

A presença de nanopartículas de prata impregnadas na matriz Ti-O2 foi verificada por meio de análise (mapeamento) em microscópio eletrônico SEM.

Os resultados finais foram analisados após ter submetido a amostra de água residual a uma análise química de 9 parâmetros básicos, resultando em uma água com qualidade aceitável para descargas em um corpo de água doce, uma vez que os parâmetros analisados estão abaixo dos limites permitidos estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente no Acordo Ministerial 097 para descargas de água em um corpo de água doce

REFERENCIAS

- Aldana, Diana Marcela Gómez Y Almeida, Liliana Marithza Morena. Influencia de la plata como dopante del TiO₂ en procesos fotocatalíticos. (Tesis de Grado). Bucaramangara, Colombia, 2010.
- Baicue, Juan Sebastian. Degradación del azul de metileno y verde de malaquita por fotocatalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO₂) bajo luz visible. Pereira, Colombia , 2015, Disponible en: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/6008/541395B152.pdf?sequence=1>.
- Caballer, Gregorio. Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido, Scai. 2017. Disponible en: http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/sem/sem.html.
- Candal Roberto, Bilmes Sara Y Blesa Miguel. Semiconductores con actividad fotocatalítica CENA-Argentina. 2003. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/10cap04.pdf>.
- Cimav. Microscopia Electronica de Barrido. Microscopia Electronica de Barrido. 2015. Disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.
- Darja Maučeca, Et.Al. Titania versus nanopartículas de óxido de zinc sobre soportes de sílice mesoporosa como fotocatalizadores para la eliminación de colorantes de aguas residuales a pH neutro. mayo de 2017. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117303826?via%3Dihub>.
- Ecuador. Instituto Nacional de Estadística y Censos. Senso poblacional Riobamba. 2010. Disponible en: <http://www.ecuadorencifras.gob.ec/censo-depoblacion-y-vivienda/>.
- Ecuador. Ministerio del Ambiente 097A. Noviembre de 2015. Disponible en: http://gis.uazuay.edu.ec/ide2015/links_doc_contaminantes/REGISTRO%20OFICIAL%200387%20-%20AM%20140.pdf.
- FAMAF. Interacción de la radiación con la materia. 2006. Disponible en: <http://www.famaf.unc.edu.ar/~trincavelli/papers/Apunte.pdf>.

- Fujiwara, Hiroyuki. Espectroscopic Ellipsometry. Japón : John Wiley & Sons Ltd,, 2007. pág. 23. ISBN 4 621 07253 6.
- Garcés Giraldo, et.al. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. 2007. págs. 83-92, Disponible en: <http://www.redalyc.org/html/695/69511013/>.
- Geocities. Semiconductores. 2006.Disponible en: <http://www.geocities.ws/pnavar2/semicon/tipos.html>.
- Gil Pavas, Edison. Fotocatálisis una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. 2002. págs. 59-64, Disponible en: <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/revista-universidadeafit/article/viewFile/931/836>.
- González, Dr. E. Gómez. Fuentes de Luz y Emisión Láser. Sevilla,España , Disponible en: <http://laplace.us.es/campos/optica/tema3/opt-tema3-0809.pdf> 2010. pág. 10.
- Gutierrez Wing, Claudia. Las Nanopartículas pequeñas estructuras con gran potencial. CEG Wing - academia.edu. 2006. Disponible en: <http://docplayer.es/14743940Las-nanoparticulas-pequenas-estructuras-con-gran-potencial.html>.
- Gutiérrez, M.P. Y Castellanos, M.A. Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. Mundo nano. 2011. Disponible en: <http://www.revistas.unam.mx/index.php/nano/article/view/50990/45836>.
- Josepe T. Luz Ultravioleta: rayos que matan. aquafash. 2012. Disponible en: <http://aquafash.blogspot.com/2009/04/34-luz-ultravioleta-tratamiento.html>.
- Juárez Beatriz. Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones-Dialnet-Real Sociedad Española de Química, 2011. Disponible en: <http://www.DialnetNanoparticulas Semiconductoras Coloidales YA plicacion-3754112.pdf>.
- Leal , María Teresa, et.al. Tratamiento de aguas residuales proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar. 19 de abril de 2016. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-009.pdf>
- Martínez Alma. Degradación de azul de metileno y 4-clorfenol por fotocatalisis con luz ultravioleta, utilizando TiO₂ como catalizador. Instituto Tecnológico de Toluca-Mexico,2010. Disponible en: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/065/42065224.pdf.
- Mosquera E., et.al. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio obtenidas por el método sol-gel-Revista Politecnica.epn. Septiembre de 2015. Disponible en: <http://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/images/revista/volumen36/tomo3/SintesisyCaracterizaciondeNanoparticulasdeDioxidodeTitanio.pdf>.
- Mur Rubén. Estadística Aplicada. Curso Epistemología- Metodología de la Investigación Epoch. 2017.
- Naruemon Setthaya, et.al. Fotocatálisis de TiO₂-zeolita hecha de metacaolín y ceniza de cáscara de arroz para la eliminación de colorante azul de metileno. enero de 2017. Disponible en: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:wiih1_rbEcl:jehse.tums.ac.ir/index.php/jehse/article/download/309/308+&cd=1&hl=es-419&ct=clnk&gl=ec.
- Oller Alberola, Isabel. Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Febrero de 2008, Disponible en: <https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis%20Isabel%20Oller.pdf>.
- Pacheco, Diego. Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. 2013. págs. 179-185.
- Pey, Jaime. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. 2008, Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/2241/tesisUPV2816.pdf>.
- Portero, F Sendra. Radiación Ultravioleta. Disponible en:<http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/rehabilitacion-fis/ultravioleta-morrillo.pdf>. Universidad central de Venezuela., 2004.
- Robles, Francisco Osorio. Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes. España : Diaz de Santos, 2010, Disponible en:<http://www.editdiazdesantos.com/wwwdat/pdf/9788479789039.pdf>.
- Rodríguez Luis, et.al. Método de lente térmica resuelta para medir coeficientes de difusión térmica en muestras líquidas. Revista Mexicana de Física, 2015. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/280054530_Metodo_de_lente_termica_resuelta_en_frecuencia_para_medir_coeficientes_de_difusion_termica_en_muestras_liquidas.
- Rosales García , José Alain. Materiales para fotocatalisis y electrocatalisis. Veracruz ,México, 2010.
- Sanchez Vázquez, Mario. Cimav.SEM. 2016. Disponible en: <http://mtv.cimav.edu.mx/sem/>.
- San Juan Carlos. La microscopía electrónica de barrido SEM. 2015. Disponible en: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barridosem-i-concepto-y-usos/>.
- Shurvell, H.F. Spectra-Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared. Universidad de Queen's 2002. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0470027320.s4101/abstract;jsessionid=54B02D639B094D31CEDF6DA18E4036E4.f01t02?userIsAuthenticated=false&deniedAccessCustomisedMessage=>.
- Sierra, Juan Carlos Medina. Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas ,estructurales y fotocatalíticas de TiO₂ -Universidad Nacional de Colombia. 2014 . Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/50609/1/Efecto%20del%20dopaje%20con%20elementos%20lant%C3%A1nidos%20sobre%20las%20propiedades%20%C3%B3pticas%20estructurales%20y%20fotocatal%C3%ADticas%20de%20TiO2.pdf>.
- Viades Trejo, Josefina. Fenómenos de superficie. Adsorción , Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion_2_3226.pdf. 2013.
- Villanueva Jaramillo, Carolina. Fotocatálisis con TiO₂/ultravioleta y TiO₂ CuSO₄/visible como sistemas de desinfección para inactivar E. coli proveniente de agua residual doméstica. Bogotá, Colombia , Junio de 2011, Disponible en: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/1532/VillanuevaJaramilloCarolina2011.pdf?sequence=1>.