

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCIANA JACQUES KRAY

**ESTUDO CINÉTICO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES COMERCIAIS  
UTILIZANDO SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE TÂNTALO SINTETIZADOS A  
PARTIR DE LÍQUIDOS IÔNICOS**

Orientador Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Porto Alegre, junho de 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCIANA JACQUES KRAY

**ESTUDO CINÉTICO DA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES COMERCIAIS  
UTILIZANDO SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE TÂNTALO SINTETIZADOS A  
PARTIR DE LÍQUIDOS IÔNICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Orientador

Porto Alegre, junho de 2016.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, por ter sido meu verdadeiro companheiro, meu melhor amigo e minha inspiração diária para crescer e dar o melhor de mim sempre. Fabio, obrigada pelo carinho, motivação e café que se fizeram presentes nos últimos dias de escrita. As risadas contigo são as melhores.

À minha mãe, que me dizia que, quando crescesse, eu a entenderia. É verdade véia, hoje eu posso dizer que cresci. E te admiro e respeito muito, mas muito mais por isso. Obrigada por ser um exemplo de mulher, mãe e amiga. Te amo.

Ao meu pai, que é e sempre foi minha referência. Teu apoio e carinho são importantíssimos para mim. Obrigada por ser o melhor pai que tu pode ser.

Ao meu orientador, por toda a confiança depositada em mim durante esses mais de dois anos. Obrigada pela oportunidade de trabalhar contigo e pela paciência desses últimos meses.

Em especial, agradeço à minha amiga, que mais se parece minha alma gêmea. Gnoma, eu realmente fico muito feliz por ter tua amizade. É muito bom poder compartilhar minha vida com alguém que me compreende tão bem quanto tu. Obrigada também por todas as correções (mesmo que eu não tenha tido paciência para modificar) que tu fizeste nessa dissertação.

*“Bixo não tem alma, eu sei bem. Mas será, que vivente tem?”* Agradeço, e muito, aos meus dois gatos, Kvothe e Mona, que são simplesmente a melhor terapia que existe.

Gostaria de agradecer a todos os amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Agradeço também ao Instituto de Química e ao PPGQ pela oportunidade de estudo.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	03
<b>2.1 ÁGUA: RECURSO NATURAL</b> .....	03
<b>2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS</b> .....	04
<b>2.2.1 Fotocatálise</b> .....	06
<b>2.2.1.1 Semicondutores de Tântalo</b> .....	10
<b>2.3 CINÉTICA DE REAÇÃO</b> .....	12
<b>2.4 CORANTES</b> .....	13
<b>2.4.1 Azul de metileno</b> .....	17
<b>2.4.2 Alaranjado de metila</b> .....	19
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	21
<b>3.1 ASPECTOS GERAIS</b> .....	21
<b>3.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS</b> .....	22
<b>3.2.1 Síntese do hexaclorotantalato de 1-<i>n</i>-butil-3-metil-imidazólio...</b>	22
<b>3.2.2 Síntese do hexaclorotantalato de 1-<i>n</i>-decil-3-metil-imidazólio...</b>	23
<b>3.3. SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE TÂNTALO</b> .....	23
<b>3.3.1 Síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando o hexaclorotantalato de 1-<i>n</i>-butil-3-metil-imidazólio.....</b>	23
<b>3.3.2 Síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando o hexaclorotantalato de 1-<i>n</i>-decil-3-metil-imidazólio.....</b>	24
<b>3.3.3 Síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sem a presença de líquido iônico.....</b>	24
<b>3.4 PROCESSO DE CALCINAÇÃO</b> .....	25
<b>3.5 DECORAÇÃO COM SPUTTERING</b> .....	25
<b>3.6 FOTODEGRADAÇÃO</b> .....	25
<b>3.6.1 Curva de calibração</b> .....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	28
<b>4.1 SEMICONDUCTORES DE ÓXIDO DE TÂNTALO</b> .....	28
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SEMICONDUCTORES</b> .....	30
<b>4.3 FOTODEGRADAÇÃO</b> .....	41
<b>4.3.1 Curva de calibração</b> .....	43

4.3.2	Fotodegradação do azul de metileno.....	44
4.3.2.1	Estudo do tempo da dispersão das nanopartículas.....	46
4.3.2.2	Efeito da quantidade de semiconductor.....	49
4.3.2.3	Estudo da temperatura.....	52
4.3.2.4	Efeito da decoração do semiconductor.....	53
4.3.2.5	Calcinação, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Comercial e reações com líquido iônico.....	57
4.3.3	Fotodegradação do alaranjado de metila.....	59
4.3.3.1	Estudo do tempo da dispersão das nanopartículas.....	61
4.3.3.2	Efeito da decoração do semiconductor.....	63
4.3.3.3	Efeito da quantidade de semiconductor.....	66
4.3.3.4	Calcinação, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial e reações com líquido iônico.....	68
5.	CONCLUSÃO.....	71
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
	ANEXOS.....	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro solar (adaptado de Souza).....	06
Figura 2. (a) Teoria do Orbital Molecular e (b) Teoria de Bandas dos Sólidos.....	06
Figura 3. Mecanismo de fotocatalise.....	08
Figura 4. Etapas do mecanismo de fotocatalise.....	09
Figura 5. Mecanismo de fotocatalise de um semicondutor com deposição de metal em sua superfície.....	10
Figura 6. Posição das bandas de condução e de valência em função da $E^\circ$ (vs NHE) dos semicondutores $Ta_2O_5$ , TaON e $Ta_3N_5$ em pH = 0 (adaptado de Chun <i>et al</i> )...	11
Figura 7. Estrutura espacial organizada de um líquido iônico 1,3 dialquil-imidazólio (os ânions são representados pelas esferas).....	12
Figura 8. Equações da lei de velocidade de primeira ordem.....	13
Figura 9. Estrutura química do azul de metileno.....	18
Figura 10. Produtos mais comuns de degradação do azul de metileno.....	18
Figura 11. Proposta de produtos de degradação do azul de metileno.....	19
Figura 12. Estrutura química do alaranjado de metila.....	20
Figura 13. Produtos de degradação do alaranjado de metila.....	20
Figura 14. Estrutura dos LIs cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.Cl) e cloreto de 1- <i>n</i> -decil-3-metil-imidazólio (DMI.Cl).....	29
Figura 15. Síntese dos LIs hexaclorotantalatos de 1- <i>n</i> -alquil-3-metil-imidazólio.....	30
Figura 16. Síntese dos semicondutores $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI.....	30
Figura 17. Difratoograma dos semicondutores (a) $Ta_2O_5$ comercial, (b) $Ta_2O_5$ sintetizado sem LI, (c) $Ta_2O_5$ DMI e (d) $Ta_2O_5$ DMI calcinado.....	31
Figura 18. MEV e EDS das nanopartículas de (a) $Ta_2O_5$ DMI e (b) $Ta_2O_5$ BMI, (c) $Ta_2O_5$ DMI decorado com Pt, (d) $Ta_2O_5$ BMI decorado com Pt, (e) $Ta_2O_5$ DMI decorado com Ni (f) $Ta_2O_5$ BMI decorado com Ni.....	33
Figura 19. Micrografia em MET dos semicondutores de $Ta_2O_5$ BMI em (a) 200 kV e	

(b) 80 kV e de (c) e (d) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI em 80 kV.....	34
Figura 20. Micrografia em MET 80 kV das NPs de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI.....	35
Figura 21. Micrografia em MET 80 kV das NPs de (a) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI calcinado e (b) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI calcinado.....	35
Figura 22. Distribuição do diâmetro das nanopartículas de (a) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI e (b) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI calcinado.....	36
Figura 23. Espectros de ATR do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI e sua calcinação.....	37
Figura 24. Espectros de ATR do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI e sua calcinação.....	38
Figura 25. Espectros de absorção dos semicondutores (a) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI, (b) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI, (c) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI calcinado, (d) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI calcinado, (e) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI decorado com Pt, (f) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI decorado com Pt, (g) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI decorado com Ni, (h) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI decorado com Ni e (i) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI.....	40
Figura 26. Espectros de absorção em diferentes tempos da reação de degradação do azul de metileno na ausência de semiconductor, denominada Branco.....	45
Figura 27. Espectro de absorção do azul de metileno (em preto) e do azul de metileno na presença de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI ou de seus respectivos decorados (em vermelho).....	46
Figura 28. Gráfico de Ln(C/C <sub>0</sub> ) em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semiconductor Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI em diferentes tempos de exposição no ultrassom e do Branco.....	47
Figura 29. Gráfico de Ln(C/C <sub>0</sub> ) em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semiconductor Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI dispersos em diferentes tempos no ultrassom e do Branco.....	48
Figura 30. Gráfico de Ln(C/C <sub>0</sub> ) em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semiconductor Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI em diferentes quantidades.....	49
Figura 31. Gráfico de Ln(C/C <sub>0</sub> ) em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semiconductor Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI em diferentes quantidades.....	50
Figura 32. Comparação entre os espectros de absorção dos intermediários formados ao final das reações de degradação do azul de metileno com os semicondutores Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI e o espectro de absorção do azul de	

metileno.....	52
Figura 33. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de reação de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor $Ta_2O_5$ DMI; é mostrada também a temperatura do sistema em cada intervalo de tempo.....	53
Figura 34. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor $Ta_2O_5$ DMI e suas decorações com platina nos tempos 30, 60 e 120 segundos.....	54
Figura 35. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor $Ta_2O_5$ BMI e suas decorações com platina nos tempos 30, 60 e 120 segundos.....	55
Figura 36. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando os semicondutores $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI e suas respectivas decorações com níquel.....	56
Figura 37. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando os semicondutores $Ta_2O_5$ DMI, $Ta_2O_5$ BMI, seus respectivos calcinados, $Ta_2O_5$ sintetizado sem LI, $Ta_2O_5$ comercial e o Branco.....	58
Figura 38. Espectros de absorção dos diferentes tempos de reação da degradação do alaranjado de metila na ausência de semicondutor.....	59
Figura 39. Espectros de absorção dos diferentes tempos de reação da degradação do alaranjado de metila na ausência de semicondutor e em meio ácido.....	60
Figura 40. Deslocamento batocrômico e efeito hipercrômico ocorrido no espectro do corante alaranjado de metila promovido pela adição dos semicondutores $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI, suas respectivas decorações e $Ta_2O_5$ sintetizado sem LI.....	61
Figura 41. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando os semicondutores $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI com e sem dispersão no ultrassom.....	62
Figura 42. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando o semicondutor $Ta_2O_5$ DMI e suas respectivas decorações com platina nos tempos de 30, 60 e 120 segundos.....	63
Figura 43. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando o semicondutor $Ta_2O_5$ BMI e suas	



respectivas decorações com platina nos tempos de 30, 60 e 120 segundos.....	64
Figura 44. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando os semicondutores $Ta_2O_5$ DMI, $Ta_2O_5$ BMI e suas respectivas decorações com níquel.....	65
Figura 45. Comparação entre os espectros de absorção dos intermediários formados ao final das reações de degradação do alaranjado de metila com os semicondutores decorados com níquel $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI e o espectro de absorção do alaranjado de metila em pH 3.....	66
Figura 46. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando diferentes quantidades de $Ta_2O_5$ DMI decorado com níquel.....	67
Figura 47. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando diferentes quantidades de $Ta_2O_5$ BMI decorado com níquel.....	67
Figura 48. Gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando os semicondutores $Ta_2O_5$ DMI, $Ta_2O_5$ BMI e $Ta_2O_5$ sintetizado sem LI, $Ta_2O_5$ sintetizado sem LI com 1 gota da solução 5% DMI.Cl, $Ta_2O_5$ sintetizado sem LI com 1 gota da solução 5% BMI.Cl e $Ta_2O_5$ comercial em meio ácido.....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre as constantes de velocidade de degradação dos compostos orgânicos pelos oxidantes ozônio ( $O_3$ ) e radical hidroxila ( $OH\cdot$ )...	04
Tabela 2. Principais métodos, reagentes e sistemas reacionais utilizados nos Processos Oxidativos Avançados.....	05
Tabela 3. Comparação entre as propriedades de diferentes materiais sólidos.....	07
Tabela 4. Classificação dos corantes de acordo com o grupo cromóforo.....	14
Tabela 5. Valores das sete soluções utilizados na curva de calibração do azul de metileno.....	27
Tabela 6. Valores das sete soluções utilizados na curva de calibração do alaranjado de metila.....	27
Tabela 7. Valores de energia de <i>gap</i> dos semicondutores.....	40
Tabela 8. Valores de pH de 4 mg dos semicondutores em 4 mL de água.....	42
Tabela 9. Valores de <i>k</i> médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI em diferentes tempos de dispersão no ultrassom.....	48
Tabela 10. Valores de <i>k</i> médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI utilizando diferentes quantidades de semicondutor.....	50
Tabela 11. Valores de <i>k</i> médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI utilizando diferentes tempos de deposição de platina.....	55
Tabela 12. Valores de <i>k</i> médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI utilizando diferentes tempos de deposição de níquel.....	56
Tabela 13. Valores de <i>k</i> médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com $Ta_2O_5$ DMI calcinado, $Ta_2O_5$ BMI calcinado, $Ta_2O_5$ sintetizado sem LI e $Ta_2O_5$ comercial.....	58
Tabela 14. Valores de <i>k</i> médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com $Ta_2O_5$ DMI e $Ta_2O_5$ BMI no estudo de	

tempo de dispersão no ultrassom.....	62
Tabela 15. Valores de $k$ médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI no estudo de diferentes tempos de deposição de platina.....	64
Tabela 16. Valores de $k$ médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI no estudo de diferentes tempos de deposição de níquel.....	65
Tabela 17. Valores de $k$ médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI decorados com níquel no estudo de diferentes quantidades de semicondutor.....	68
Tabela 18. Valores de $k$ médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI com uma gota de solução 5% DMI.Cl, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI com uma gota de solução 5% BMI.Cl e Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial em meio ácido.....	69

## LISTA DE ABREVIACOES

<b>ATR</b>	Espectrmetro FT-IR em modo de reflexão total atenuada
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>BET</b>	Técnica de Brunauer-Emmett-Teller
<b>BG</b>	Band gap
<b>BMI.Cl</b>	Cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>C</b>	Concentração da solução
<b>C/C<sub>0</sub></b>	Concentração da solução pela concentração inicial da solução
<b>DMI.Cl</b>	Cloreto 1- <i>n</i> -decil-3-metil-imidazólio
<b>DRX</b>	Difracção de raio X
<b><math>\epsilon</math></b>	Constante de absortividade molar
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energia dispersiva de raio X
<b>HID</b>	Lâmpada de descarga de alta intensidade
<b><i>k</i></b>	Constante de velocidade da reação
<b>LI</b>	Líquido iônico
<b>LIs</b>	Líquidos iônicos
<b>Ln(C/C<sub>0</sub>)</b>	Logaritmo natural da concentração pela concentração inicial
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>NP</b>	Nanoprticula
<b>NPs</b>	Nanoprticulas
<b>POA</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI</b>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> originado do BMI.Cl
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI</b>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> originado do DMI.Cl

## RESUMO

Semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados a partir de líquidos iônicos tiveram suas atividades fotocatalíticas testadas em reações de degradação de dois tipos de corantes comerciais na presença de radiação UV-Vis sem filtro de infravermelho. Constatou-se que a temperatura das reações em cada intervalo de exposição à radiação subia de 25 para 40 °C. No estudo com azul de metileno, a utilização do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI (originado da síntese com o cloreto de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio) triplicou os resultados de cinética em comparação a degradação do corante puro exposto à radiação, obtendo o valor de constante de velocidade (*k*) igual a 0,300 min<sup>-1</sup> para soluções com razão mg/mL igual a 1. O valor de *k* obtido quando essa razão diminuiu para 0,25 foi de 0,341 min<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI (originado da síntese com o cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio) foram mais eficientes que os obtidos pelos semicondutores calcinados, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem líquido iônico e também dos semicondutores com deposição de metais (níquel e platina). No estudo com alaranjado de metila, as reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, em meio reacional de pH 3, obtiveram valores de *k* semelhantes às reações de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI (0,244 min<sup>-1</sup> e 0,240 min<sup>-1</sup>, respectivamente). Entretanto, o melhor resultado foi obtido com o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, que apresentou o valor de *k* igual a 0,349 min<sup>-1</sup>. Quando depositado níquel em sua superfície, o valor de *k* subiu para 0,394 min<sup>-1</sup>.

## ABSTRACT

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> semiconductors prepared from ionic liquids had their photocatalytic activities tested in degradation reactions of two types of commercial dyes in the presence of UV-Vis radiation without infrared filter. The temperature of each reaction had risen from 25 to 40 ° C in every radiation exposure interval. Considering the study with methylene blue, the use of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI (which was originated from the synthesis with 1-*n*-decyl-3-methyl-imidazolium chloride) had a result that was three times faster in comparison with the degradation of the pure dye exposed to the radiation. The reaction obtained a rate constant (*k*) equals to 0.300 min<sup>-1</sup>, for solutions with ratio mg/mL equals to 1. When the ratio decreased to 0.25, the obtained value of *k* was 0.341 min<sup>-1</sup>. The results obtained with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI (which was originated from the synthesis with 1-*n*-butyl-3-methyl-imidazolium chloride) were better than the others Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> semiconductors of this work (the calcined, the commercial, the one synthesized without ionic liquid and the semiconductors with nickel and platinum sputtering). Regarding the study with methyl orange, the reactions with commercial Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in pH 3 provided *k* values very similar to the reactions with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI (0.244 min<sup>-1</sup> and 0.240 min<sup>-1</sup>, respectively). However, the best result was achieved with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, obtaining the value of *k* equals to 0.349 min<sup>-1</sup>. Additionally, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI with nickel sputtering had the value of *k* increased to 0.394 min<sup>-1</sup>.

# 1. INTRODUÇÃO

A causa ambiental tem recebido foco nas últimas décadas e já pode ser considerada inserida em nosso cotidiano. De fato, o controle de desperdícios e a correta separação de resíduos são assuntos abordados na atualidade com frequência. A palavra "sustentável" torna-se um dos temas mais importantes a serem tratados em pesquisas realizadas em nível industrial e acadêmico. A procura por fontes renováveis de energia é crescente em diversos setores industriais e, alternativas para combustíveis fósseis são tanto desenvolvidas, quanto utilizadas. Apesar disso, vários estudos comprovam a contaminação do ar<sup>1,2</sup>, dos solos<sup>3</sup> e das águas<sup>4,5</sup>, devido, principalmente, ao descarte de resíduos e contaminantes de forma incorreta.

Uma das preocupações do ativismo ambiental é o retorno dos poluentes para o organismo dos seres humanos. Esse retorno pode ocorrer pela interação direta do indivíduo com o meio ambiente poluído<sup>6</sup> ou através de uma cadeia alimentar contaminada<sup>7,8</sup>. Dentro dessa perspectiva, o meio ambiente marinho ganha foco, por meio dos diversos exemplos de contaminação de água potável<sup>9,10</sup> e pelos biomas aquáticos serem particularmente sensíveis à compostos bioativos<sup>11-13</sup>. Além disso, o rápido crescimento populacional e as mudanças climáticas, ambos em escala global, contribuem para que a preocupação com a qualidade da água seja um dos principais desafios enfrentados pelos líderes mundiais<sup>14</sup>.

Os poluentes de origem doméstica podem incluir, principalmente, proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, e traços de poluentes emergentes e surfactantes<sup>15</sup>. Já os poluentes industriais, originados das diversas indústrias existentes, diferem tanto em estrutura quanto em risco a saúde humana. Com isso, o tratamento dos resíduos aquosos para reuso das águas é importante dentro da sociedade, além de ser de extrema importância para o ecossistema quando estes poluentes são de origem industrial. Convencionalmente, o processo de descontaminação de águas é separado em quatro fases<sup>16</sup>. O tratamento preliminar e a primeira etapa fazem a remoção dos poluentes maiores, enquanto a segunda etapa é a remoção de microorganismos patogênicos e sólidos orgânicos e inorgânicos<sup>15,16</sup>. Uma terceira etapa é realizada para o tratamento fino das águas, que elimina os compostos bioativos presentes em escala de ppm e ppb, e inclui os Processos Oxidativos Avançados<sup>17-20</sup>. Por utilizar a energia solar e semicondutores na produção do oxidante, a fotocatalise é considerada uma das mais promissoras tecnologias para o tratamento fino de águas<sup>21-23</sup>, devido a sua alta eficiência para um tratamento ambientalmente sustentável, não agressivo e de baixo custo<sup>24</sup>.

Um dos principais poluentes do ecossistema marinho, presente em vários ramos industriais, são os corantes. Eles possuem produção mundial superior a 700 mil toneladas por ano e, estima-se que 15% sejam perdidos durante os processos industriais para o meio ambiente<sup>25</sup>. Além disso, os corantes não são devidamente removidos pelas três primeiras fases dos tratamentos convencionais dos efluentes. Com décimos de ppm, os meios aquáticos podem ser atingidos pelo corante. A mesma quantidade, por exemplo, é capaz de promover mutações genéticas em embriões de peixes<sup>11,13</sup>. Dessa forma, é necessária a utilização de Processos Oxidativos Avançados para completa degradação e mineralização desses contaminantes. A fotocatalise provou-se eficiente para a degradação dos mais diversos corantes quando utilizados semicondutores de óxido de titânio<sup>25-27</sup>. Outros óxidos, nitretos e oxinitretos, estão ganhando visibilidade por possuírem atrativos capazes de se tornarem uma alternativa frente aos clássicos<sup>28-30</sup>. É o caso dos semicondutores de óxido de tântalo, que são considerados uma promissora alternativa por apresentarem valores de *band gap* adequados e também posições das bandas de valência e condução favoráveis para a degradação de diversos corantes<sup>31-35</sup>.

Entretanto, uma vez que os tratamentos da água por fotocatalise dependem da disponibilidade solar e também das condições climáticas, os processos devem ser ágeis além de eficientes. Por esse motivo, estuda-se novos semicondutores capazes de otimizar o tempo da fotodegradação. Dessa forma, o presente trabalho de mestrado estuda a cinética das reações fotocatalíticas na degradação de dois corantes comerciais por semicondutores nanoestruturados de óxido de tântalo preparados a partir de líquidos iônicos. Reações de fotodegradação também foram realizadas pelos semicondutores que sofreram processos de calcinação ou de decoração com os metais níquel e platina. Os resultados cinéticos obtidos foram comparados com os resultados das reações realizadas com óxido de tântalo comercial e óxido de tântalo preparado sem a presença de líquido iônico.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 ÁGUA: RECURSO NATURAL**

A água é um recurso natural de extrema importância no ecossistema. Ela é o cerne da flora e fauna, além de ser responsável pela regulação do clima do planeta. Sua demanda é alta e crescente em todos os lugares. Porém, por razões políticas, econômicas e climáticas, a escassez de água afeta mais de 40% da população mundial. Além disso, mais do que 25% da população mundial sofre de problemas de saúde e de higiene relacionados com a contaminação das águas<sup>36</sup>.

O uso doméstico e as atividades industriais geram grandes quantidades de águas residuais, cuja eliminação direta de canais naturais provoca efeitos negativos consideráveis no meio ambiente<sup>11,25</sup>. Este fato, juntamente com a necessidade de restaurar essa água para novos usos, torna praticamente indispensável a sua purificação para alcançar o grau desejado de qualidade. Logo, com essa crescente preocupação social e política sobre o meio ambiente, o campo de pesquisa sobre purificação de águas poluídas tem sido ascendente nas últimas décadas, assim como o rigoroso controle e regulamento de sua qualidade em muitos países<sup>14,37</sup>.

Para a reutilização das águas residuais, são necessários processos de tratamento específicos para cada componente residual<sup>38</sup>. Em geral, esses processos são divididos em quatro categorias<sup>14,16</sup>: preliminar, primário, secundário e terciário. Os dois primeiros são basicamente a retirada dos poluentes maiores e mais fáceis, com processos como a precipitação, flotação, decantação e filtração. O processo de tratamento secundário é empregado na remoção de sólidos finos. Esse processo pode ser dividido em biológicos anaeróbicos e em biológicos aeróbicos, sendo que nos dois casos são utilizadas bactérias. Infelizmente, nessa etapa não ocorre a total destruição dos contaminantes, e esses permanecem em quantidades na escala próxima a centenas de ppm. Dessa forma, o processo de tratamento terciário torna-se importante, uma vez que é nessa etapa que ocorre a remoção ou decomposição desses poluentes orgânicos em pequenas quantidades. As técnicas existentes na terceira etapa do tratamento de águas residuais dividem-se em químicas, físicas e biológicas. Entre as técnicas químicas, os Processos Oxidativos Avançados ganham destaque devido às suas inúmeras vantagens.

## 2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A utilização de ozônio ( $O_3$ ) como desinfetante para o tratamento de água é datada do começo do século XX, com a primeira utilização industrial na cidade de Nice, França<sup>39</sup>. No ano de 1987, Glaze *et al*<sup>40</sup> concluíram que os processos de tratamento de água que utilizam ozônio somado a radiação UV ou peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) eram mais eficientes na degradação de determinados poluentes em comparação aos processos que utilizam apenas o ozônio. Segundo os autores, a razão dessa otimização é devida à geração de radical hidroxila ( $OH\cdot$ ) no mecanismo dos processos utilizando os sistemas  $O_3/UV$  e  $O_3/H_2O_2$ . Em comparação ao oxidante  $O_3$ , o radical  $OH\cdot$  é altamente reativo devido ao seu maior potencial de redução<sup>17</sup> e sua ausência de seletividade na degradação dos poluentes<sup>20</sup>. A diferença entre os dois oxidantes está apresentada na Tabela 1, onde é feita uma comparação entre os valores das constantes de velocidade das reações de degradação de alguns compostos orgânicos.

Tabela 1. Comparação entre as constantes de velocidade de degradação dos compostos orgânicos pelos oxidantes ozônio ( $O_3$ ) e radical hidroxila ( $OH\cdot$ )<sup>20</sup>

Composto Orgânico	Constante de Velocidade ( $mol^{-1} \text{segundo}^{-1}$ )	
	$O_3$	$OH\cdot$
Benzeno	2	$7,8 \times 10^9$
Tolueno	14	$7,8 \times 10^9$
Clorobenzeno	0,75	$4,0 \times 10^9$
Tricloroetileno	17	$4,0 \times 10^9$
Tetracloroetileno	$> 0,1$	$1,7 \times 10^9$
<i>n</i> -butanol	0,6	$4,6 \times 10^9$
<i>terc</i> -butanol	0,03	$0,4 \times 10^9$

Após constatar a eficiência do radical  $OH\cdot$ , Glaze *et al*<sup>40</sup> definiram que os processos para tratamento de água que gerassem esse radical em quantidade suficiente para purificação seriam considerados Processos Oxidativos Avançados (POA). Ao longo dos anos os POA foram sendo aprimorados e diversos mecanismos reacionais foram propostos, utilizando novos materiais com alternadas combinações de  $O_3$ ,  $H_2O_2$  e radiação UV, em sistemas homogêneos e heterogêneos. Embora as pesquisas mais comuns dos POA sejam direcionadas

para o tratamento industrial de águas residuais, elas também possuem aplicação no tratamento de águas subterrâneas, descontaminação de solos, produção de água ultrapura, tratamento de compostos orgânicos voláteis e controle de odor, geração de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e fotoredução de gás carbônico (CO<sub>2</sub>), entre outras importantes aplicações<sup>22,37,41</sup>. Na Tabela 2 estão apresentados os principais POA.

Tabela 2. Principais métodos, reagentes e sistemas reacionais utilizados nos Processos Oxidativos Avançados

Reagentes utilizados	Nome do método	Sistema reacional
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup>	Fenton	Homogêneo sem radiação
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+3</sup>	Fenton-like	Homogêneo sem radiação
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	Homogêneo sem radiação
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> (Fe <sup>+3</sup> )/UV	Fotofenton	Homogêneo com radiação
O <sub>3</sub> /UV	-	Homogêneo com radiação
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fotólise	Homogêneo com radiação
Semicondutor/UV	Fotocatálise	Heterogêneo com radiação

Em geral, a utilização dos POA promove a completa degradação dos contaminantes, resultando em suas mineralizações e produção de CO<sub>2</sub>. Porém, em alguns casos, pode ocorrer apenas a significativa redução da concentração dos poluentes, sendo necessária a utilização de outros processos, biológicos ou físicos, no tratamento das águas<sup>19,20,42</sup>. Com isso, os custos operacionais envolvendo esses processos podem ser altos, o que reforça as pesquisas nessa área a desenvolverem tecnologias que utilizem reagentes de baixo valor comercial e alta eficiência. Por esse motivo, os métodos fotofenton e fotocatalise ganham destaque frente aos demais<sup>21,43</sup>, sendo uma de suas principais vantagens a utilização de radiação UV.

A principal razão da utilização de radiação UV é devida a sua disponibilidade por meio da radiação solar. O sol é a fonte de energia renovável de maior abundância mundial. A constante solar é de  $1,35 \pm 21 \text{ W m}^{-2}$  e seu espectro óptico abrange comprimentos de onda na faixa de 200 até 2500 nm, sendo que, em média, 45% da energia é visível e 5% é UV, conforme apresentado na Figura 1. Apesar da disponibilidade da energia solar ser restrita ao período diurno e condicionada às condições meteorológicas, sua utilização é mais econômica em comparação aos simuladores solares<sup>43</sup>.

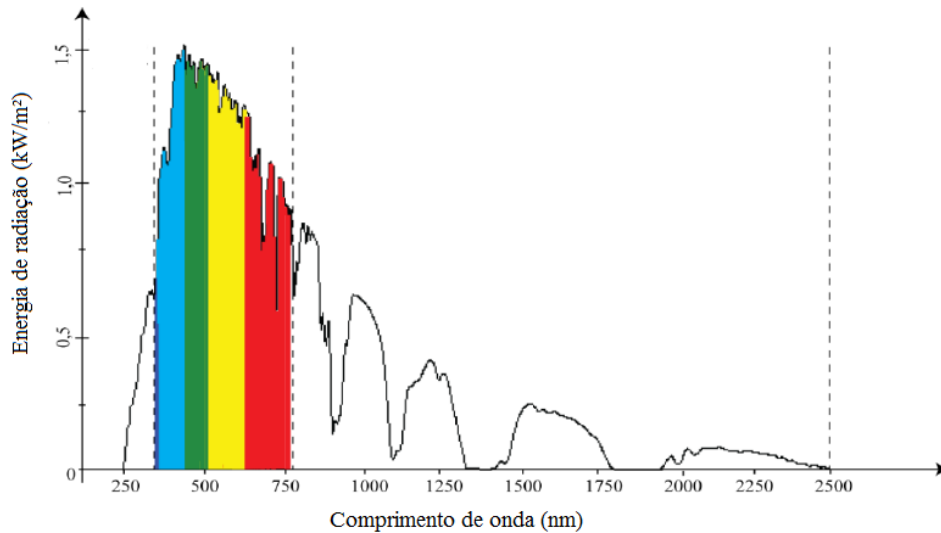


Figura 1. Espectro solar (adaptado de Souza<sup>44</sup>).

### 2.2.1 Fotocatálise

De acordo com a Teoria do Orbital Molecular (TOM), proposta por Mulliken e Hund<sup>45</sup>, quando ocorre uma ligação química, dois orbitais atômicos se unem para formação de dois novos orbitais moleculares, sendo um ligante e outro antiligante. Quando a proposta de orbitais moleculares é vista em sólidos, uma nova teoria entra em prática, a Teoria de Bandas dos Sólidos. Segundo essa teoria, se  $n$  átomos forem ligados com  $n$  átomos, então  $2n$  novos orbitais moleculares serão formados. A Figura 2 apresenta essa teoria de forma explicativa.

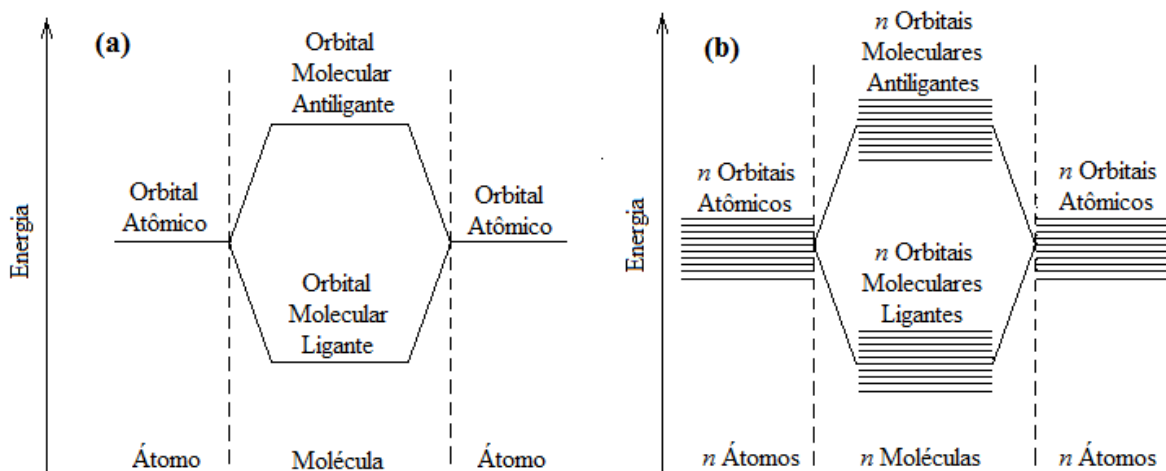


Figura 2. (a) Teoria do Orbital Molecular e (b) Teoria de Bandas dos Sólidos.

De acordo com Coronado *et al*<sup>37</sup>, quando  $n$  se aproxima do número de Avogadro, como ocorre em sólidos convencionais, os níveis de energia dos orbitais ligantes, ocupados pelos elétrons de valência, serão próximos a ponto de se tornarem uma faixa contínua, conhecida como Banda de Valência (BV). Da mesma forma, os orbitais antiligantes irão se aproximar de maneira a formarem uma faixa contínua de estados desocupados chamados Banda de Condução (BC). Além disso, a diferença entre o nível mais baixo da BC e o nível mais alto da BV é conhecido como energia de *Band Gap* (BG)<sup>46</sup>.

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a energia de BG. Quando a energia de BG ultrapassa o valor de 5,0 eV, esse material é considerado um isolante. Da mesma forma, quando esse valor é nulo, o sólido é considerado um condutor. Os materiais que possuem valor intermediário entre 0,0 e 5,0 eV de BG são considerados semicondutores. A principal vantagem dos semicondutores está relacionada com a condutividade elétrica. Os metais possuem uma excelente condutividade elétrica, porém altas temperaturas prejudicam essa condutividade. Os semicondutores, entretanto, tem um aumento exponencial de condutividade elétrica em função da temperatura<sup>37</sup>. A Tabela 3 apresenta exemplos dos três tipos de material, seus valores de BG e suas resistividades.

Tabela 3. Comparação entre as propriedades de diferentes materiais sólidos<sup>37</sup>

	Material		
	Diamante	Silício	Ferro
Tipo	Isolante	Semicondutor	Condutor
<i>Band Gap</i> (eV)	5,5	1,1	0,0
Resistividade (ohm . m)	$10^{12}$	$3 \times 10^3$	$1 \times 10^{-7}$

A primeira utilização de um semicondutor para degradação de um poluente por meio de radiação ocorreu em 1911, por Eibner<sup>37,47</sup>. O autor constatou que semicondutores de zinco promoviam a descoloração do corante azul da prússia sob influência de iluminação, sendo que o óxido de zinco (ZnO) possuía o melhor resultado cinético. Dessa forma, o conceito de fotocatalise teve origem, apesar de seu mecanismo ser elucidado somente anos mais tarde.

Atualmente, o semicondutor sinônimo de fotocatalise é o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)<sup>22,26,37,46</sup>. O primeiro estudo com esse semicondutor foi realizado em 1938, por Doodeve e Kitchener<sup>37,48</sup>, para a descoloração de corantes, com a presença de oxigênio.

Entretanto, como não havia aplicações concretas para a descoberta, durante décadas não houve grandes avanços científicos nessa área. O semicondutor  $\text{TiO}_2$  começou a ser amplamente pesquisado em POA após a contribuição de Fujishima e Honda<sup>37,49</sup>. Apesar dos autores terem utilizado  $\text{TiO}_2$  e radiação visível para geração de  $\text{H}_2$ , posteriores trabalhos na área da fotocatalise foram realizados sob sua influência. Foi o caso da fotooxidação de isopropanol e de cianeto, por Bickley *et al*<sup>37,50</sup> e Frank e Bard<sup>37,51</sup>, respectivamente. Além de outros óxidos metálicos<sup>27,28,37</sup>, estudos recentes utilizam nitretos<sup>30,52,53</sup>, sulfetos<sup>29,54,55</sup> e também core-shell<sup>56</sup>, na busca de semicondutores estáveis perante a radiação e que melhor absorvam a energia solar, de preferência a radiação visível.

O mecanismo das reações de fotocatalise foi estudado por diversos autores<sup>41,57</sup>. Na Figura 3 está apresentado um esquema que elucida o mecanismo. Em um primeiro momento, a radiação UV-Vis interage com o semicondutor, ocasionando a formação de um par elétron-lacuna. Esse par migra até a superfície do semicondutor, podendo ocorrer sua recombinação a qualquer momento. Quando o par chega à superfície, o elétron é transferido para uma molécula aceptora, enquanto um elétron de uma molécula doadora é transferido para a lacuna. Uma vez que a recombinação elétron-lacuna ocorre em microsegundos, existe a necessidade de um menor tamanho de partícula do semicondutor para que um maior número de migrações e reações ocorram antes da recombinação do par elétron-lacuna, otimizando a produção de radicais  $\text{OH}\cdot$  em relação ao número de fótons absorvidos<sup>37</sup>.

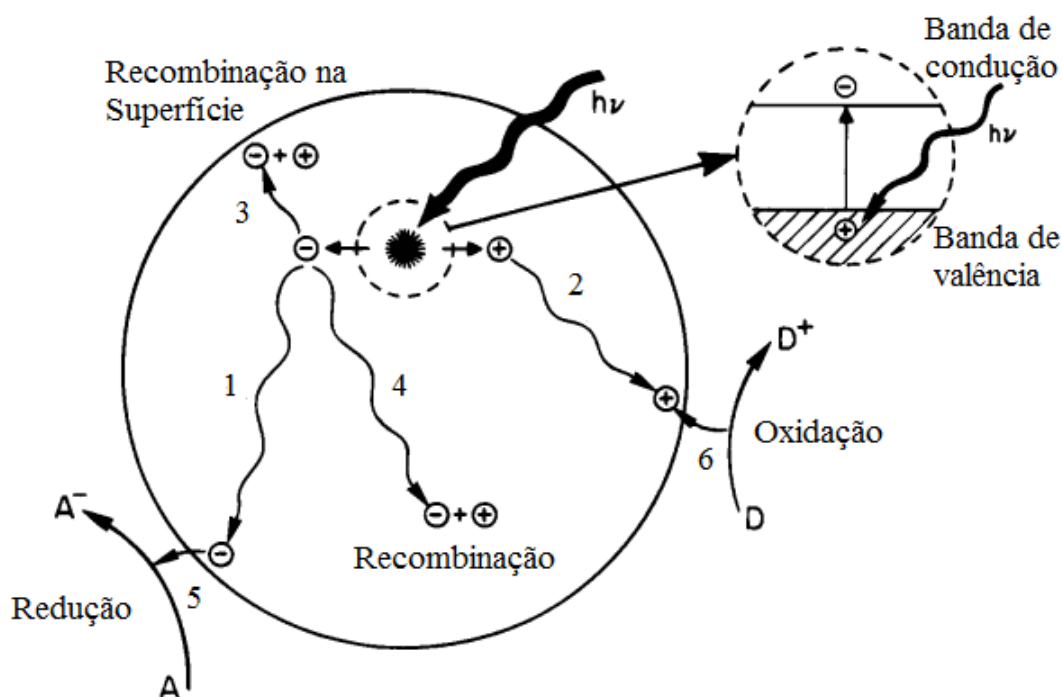


Figura 3. Mecanismo de fotocatalise<sup>41</sup>.

As moléculas doadoras e receptoras de elétrons determinam qual processo fotoquímico irá ocorrer. Na Figura 4 estão apresentadas as equações referentes ao mecanismo de fotocatalise de degradação de poluentes por meio do radical OH $\cdot$ . Após a geração do par elétron-lacuna ( $e_{bc}^- + h_{bv}^+$ ) pela absorção de energia ( $h\nu$ ) no semiconductor, uma molécula de água interage com a lacuna ( $h_{bv}^+$ ) e sofre uma oxidação para geração do radical OH $\cdot$ . De forma semelhante, uma molécula de oxigênio interage com o elétron ( $e_{bc}^-$ ) e sofre uma redução para a formação do radical O $_2\cdot^-$ . Esse radical O $_2\cdot^-$  pode ser reduzido ao atacar a água para formação de H $_2$ O $_2$ , que sofre nova redução para formar um radical OH $\cdot$  e um íon OH $^-$ . Ainda, esse íon pode ser oxidado para formação de outro radical OH $\cdot$ . Ou seja, os radicais OH $\cdot$  e O $_2\cdot^-$  são responsáveis pela degradação do poluente.

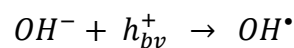
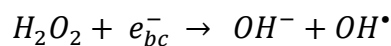
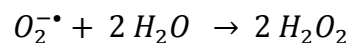
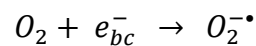
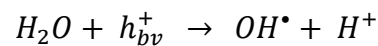
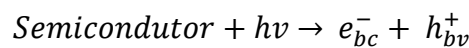


Figura 4. Etapas do mecanismo de fotocatalise<sup>37,46</sup>.

Uma forma utilizada para modificar as propriedades da superfície do semiconductor é a deposição de metais nobres. O primeiro estudo sobre aplicação de platina na superfície do TiO $_2$  foi realizado em 1980 por Sato e White<sup>58</sup>, para a produção de H $_2$ . Embora o mecanismo não tenha sido compreendido pelos autores na época, foi confirmado que a presença de platina aumentava a produção de H $_2$  e O $_2$  em comparação às reações realizadas apenas com TiO $_2$ .

Linsebigler, Lu e Yates<sup>41</sup> explicaram o mecanismo que envolve a deposição de metal na superfície do semiconductor como a migração do elétron formado pela excitação do semiconductor para o metal adicionado, sendo aprisionado por ele. Assim, a recombinação do par elétron-lacuna é suprimida e a lacuna fica livre para promover a oxidação das espécies orgânicas. Os autores ainda afirmaram que essas modificações na superfície do semiconductor podem superar limitações quanto ao seu uso, tornando os semicondutores mais eficientes,

melhorando a seletividade ou rendimento das suas reações e ainda aumentando a resposta do semicondutor perante comprimentos de onda maiores. A Figura 5 apresenta esse mecanismo.

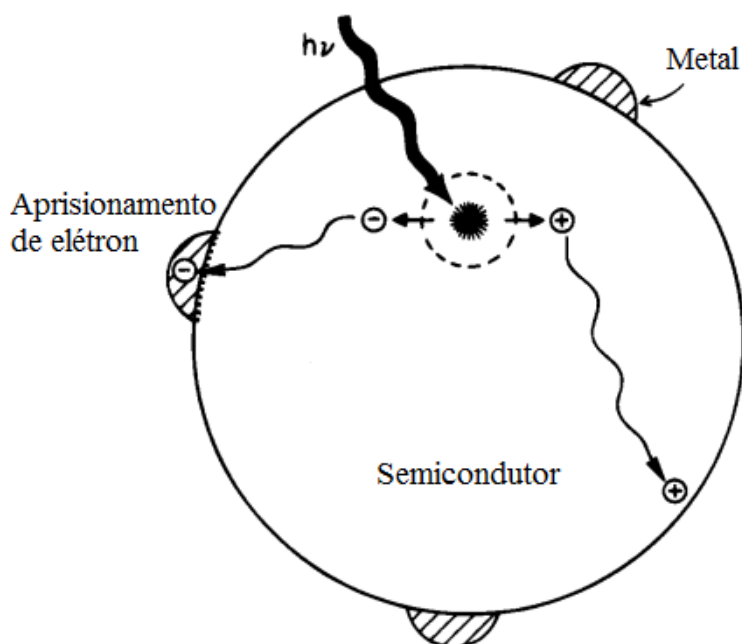


Figura 5. Mecanismo de fotocatalise de um semicondutor com deposição de metal em sua superfície<sup>41</sup>.

### 2.2.1.1 Semicondutores de Tântalo

Ao longo dos anos, semicondutores de tântalo se mostraram uma promissora alternativa para as reações de fotocatalise. Nos estudos de geração de  $H_2$ , a utilização do semicondutor óxido de tântalo ( $Ta_2O_5$ ) puro gera apenas traços do gás, porém, quando realizada deposição de óxido de níquel e de outros metais, a atividade fotocatalítica é uma das mais altas até então reportadas<sup>37</sup>. Sayama e Arakawa<sup>59</sup> compararam a eficiência dos semicondutores  $TiO_2$  e  $Ta_2O_5$  puros e com deposição de platina (Pt), óxido de níquel ( $NiO_x$ ) e óxido de rutênio ( $RuO_2$ ) e concluíram que os resultados de produção de  $H_2$  utilizando  $NiO_x$ - $Ta_2O_5$  e  $RuO_2$ - $Ta_2O_5$  foram superiores que os semicondutores análogos de  $TiO_2$ , com e sem a presença de  $Na_2CO_3$ . Os autores também afirmam que as reações utilizando  $Ta_2O_5$  e Pt- $Ta_2O_5$  em uma solução aquosa de metanol apresentaram resultados melhores que os semicondutores  $TiO_2$  e Pt- $TiO_2$ . Kato e Kudo<sup>60</sup> também estudaram a geração de  $H_2$  por diversos semicondutores de tântalo e obtiveram resultados satisfatórios, principalmente em



comparação ao  $\text{TiO}_2$ . Em relação às pesquisas de fotocatalise para degradação de poluentes utilizando  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e outros tantalatos, Coronado *et al*<sup>37</sup> afirmam serem relativamente escassas, embora alguns estudos<sup>61,62</sup> apresentem resultados melhores que os obtidos com o  $\text{TiO}_2$ . Além disso, semicondutores que utilizam a radiação visível são preferidos<sup>23,30,32,63</sup>, como é o caso dos nitretos ( $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ) e os oxinitretos de tântalo ( $\text{TaON}$ ).

Segundo Chun *et al*<sup>34</sup>, os valores dos BG dos semicondutores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaON}$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  são, respectivamente, 3,9, 2,4 e 2,1 eV. Conforme apresentado na Figura 6, os valores energéticos das bandas de condução dos semicondutores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaON}$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  são semelhantes, porém os valores energéticos das BV variam significativamente entre estes materiais. Os semicondutores  $\text{TaON}$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  possuem um valor de energia potencial da BV menor que o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , sendo esse o motivo que a absorção dos dois primeiros semicondutores é de radiação visível e do último é radiação UV. Entretanto, estudos relatam que a deposição de metais promovendo uma alteração na superfície do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pode promover a absorção de radiação visível<sup>31,33</sup>.

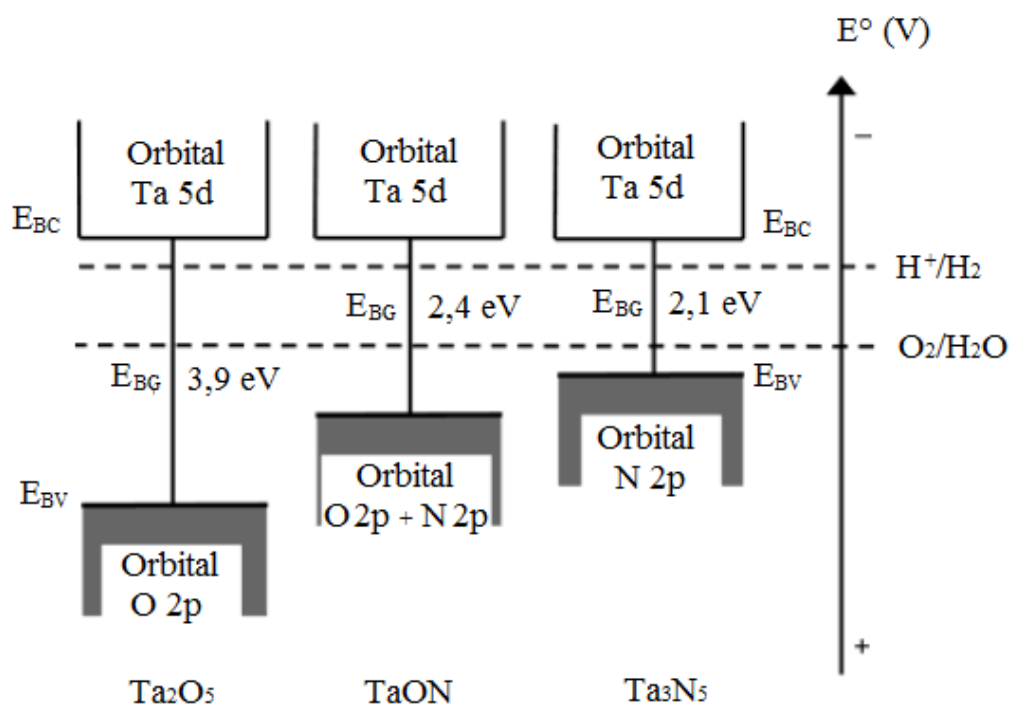


Figura 6. Posição das bandas de condução e de valência em função da  $E^\circ$  (vs NHE) dos semicondutores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaON}$  e  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  em  $\text{pH} = 0$  (adaptado de Chun *et al*<sup>34</sup>).

Segundo Qi, Yu e Jaroniec<sup>64</sup>, uma alternativa para modificar a superfície do semicondutor é a utilização de líquidos iônicos (LIs). Esses compostos são sais com ponto de fusão inferiores a  $100^\circ\text{C}$ , que possuem uma alta estabilidade térmica e química, baixa

viscosidade relativa, pressão de vapor tendendo a zero, além de possuírem uma estrutura espacial organizada<sup>65</sup>, conforme apresentado na Figura 7. Apesar dos diversos estudos sobre a influência dos LIs na síntese de estrutura de semicondutores<sup>66</sup>, Qi, Yu e Jaroniec<sup>64</sup> relatam serem os primeiros a utilizar tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio para modificação da superfície do semicondutor TiO<sub>2</sub> na fotocatalise de degradação de corantes. Os resultados obtidos pelos autores mostraram uma otimização das reações realizadas com o corante alaranjado de metila, porém foram negativos para degradação do corante rodamina B, pois os LIs suprimiram a degradação.

Nos semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Souza *et al*<sup>44,67</sup> relatam a utilização dos LIs cloreto de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio e cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio para formarem um material híbrido com o semicondutor, além de servirem como agentes estabilizantes no controle de crescimento de nanopartículas. Esses semicondutores híbridos puros e com deposição de Pt foram testados na produção de hidrogênio e obtiveram resultados significativos.

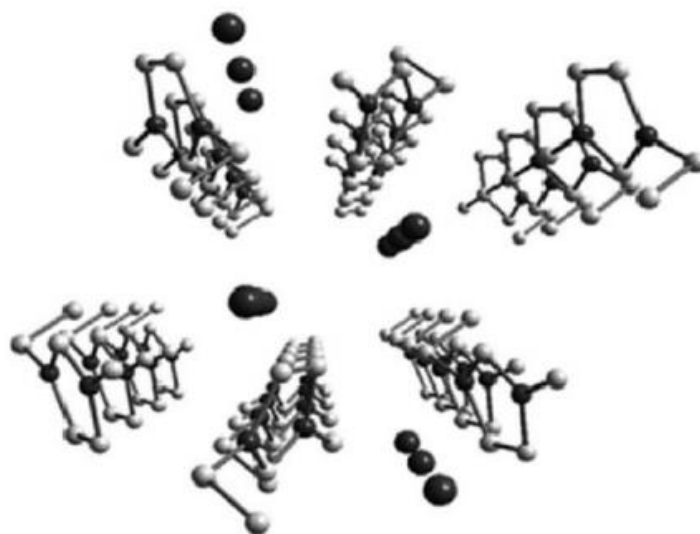


Figura 7. Estrutura espacial organizada de um líquido iônico 1,3 dialquil-imidazólio (os ânions são representados pelas esferas)<sup>65</sup>.

### 2.3 CINÉTICA DE REAÇÃO

Sabe-se que a lei de velocidade de uma reação é a equação diferencial que fornece a velocidade em função das concentrações das espécies presentes na equação química global

em um determinado instante, e que a ordem global da reação é a soma das potências que essas concentrações estão elevadas<sup>68</sup>. Assim, sabendo que a forma integrada da reação do tipo  $A \rightarrow B$  é  $\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right) = kt$ , conforme apresentado na Figura 8, entende-se que seu gráfico de  $\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)$  em função do tempo é linear, bem como a coeficiente angular dessa reta é igual a constante de velocidade  $k$ . Ou seja, se a curva do gráfico gerado por uma reação for linear, pode-se concluir que essa reação é de primeira ordem.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k dt$$

$$\ln C_{A_0} - \ln C_A = k(t - 0)$$

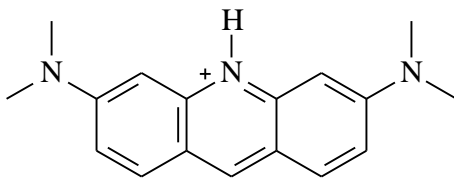
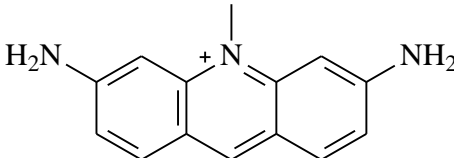
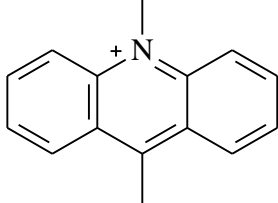
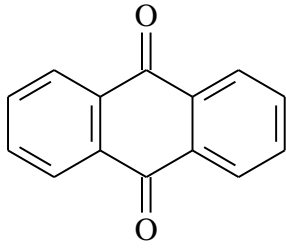
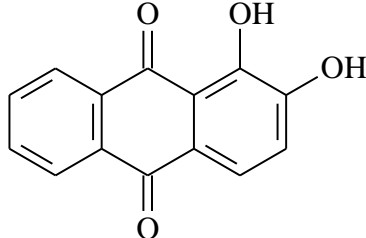
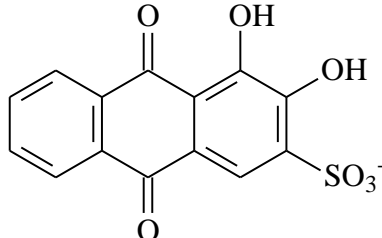
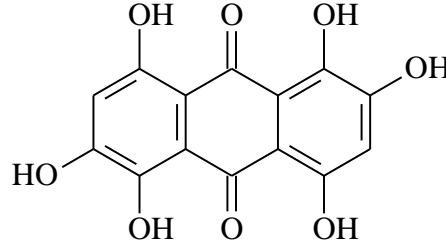
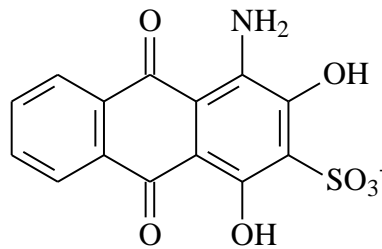
$$\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right) = kt$$

Figura 8. Equações da lei de velocidade de primeira ordem<sup>68</sup>.

## 2.4 CORANTES

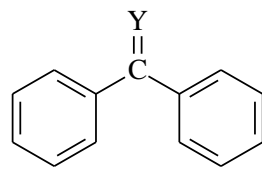
Corantes são compostos químicos caracterizados pela capacidade de absorver ou emitir luz dentro da faixa espectral do visível (400 a 700 nm). Eles podem conter conjugações  $\pi$ , grupos cromóforo e grupos auxocrômicos. Segundo Isenmann<sup>69</sup>, são conhecidos mais de 50 grupos cromóforos, ou seja, grupos funcionais que contribuem significativamente para o valor total da absorção da molécula (coeficiente de absorvidade molar,  $\epsilon$ ). A Tabela 4 apresenta uma classificação dos corantes quanto aos grupos cromóforos presentes em sua estrutura e alguns exemplos dos corantes de cada classe.

Tabela 4. Classificação dos corantes de acordo com o grupo cromóforo<sup>69</sup>

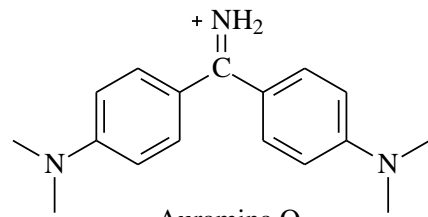
Classe	Estrutura do grupo cromóforo e exemplos	
Acridina		
	<p style="text-align: center;">Alaranjado de acridina</p>	<p style="text-align: center;">Acriflavina</p>
	 <p style="text-align: center;">Cromóforo</p>	
Antraquinona	 <p style="text-align: center;">Cromóforo</p>	
		
	<p>Alizarina</p>	<p>Vermelho de alizarina S</p>
		
	<p>Azul de antraceno SWR</p>	<p>Helio Fast Rubim BBL</p>

---

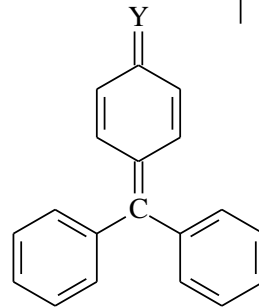
Arilmetanos



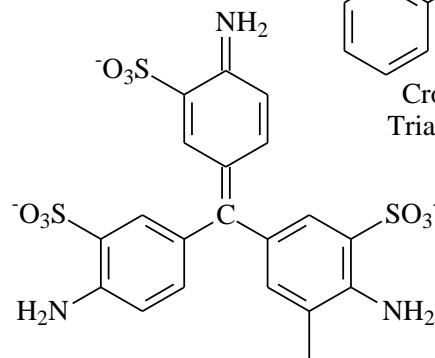
Cromóforo  
Diarilmetano



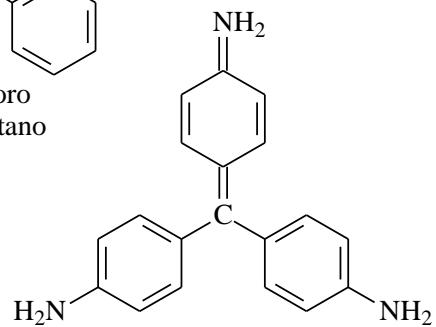
Auramina O



Cromóforo  
Triarilmetano



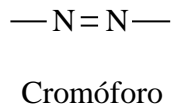
Fucsina Ácida



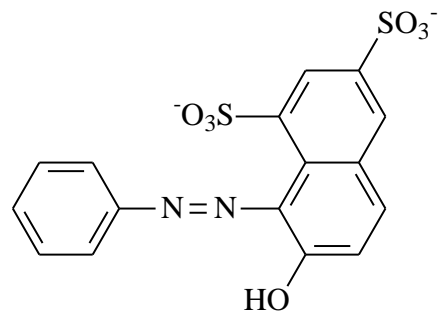
Pararosnilina

---

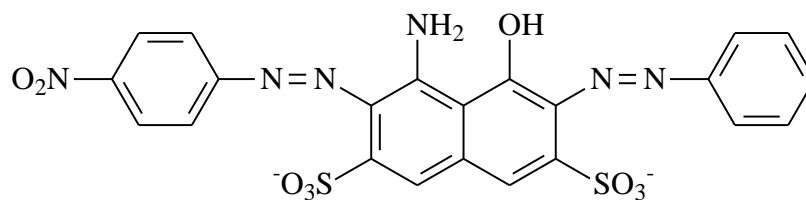
Azo



Cromóforo



Laranja ácida 10

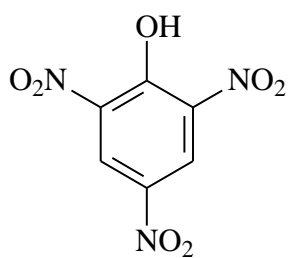


Negro amido 10B

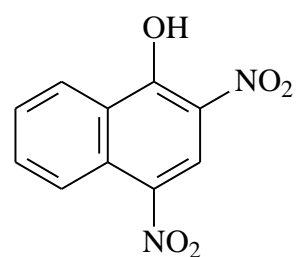
---

Nitro

—NO<sub>2</sub>  
Cromóforo



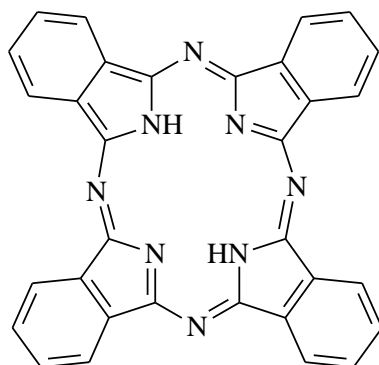
Ácido pícrico



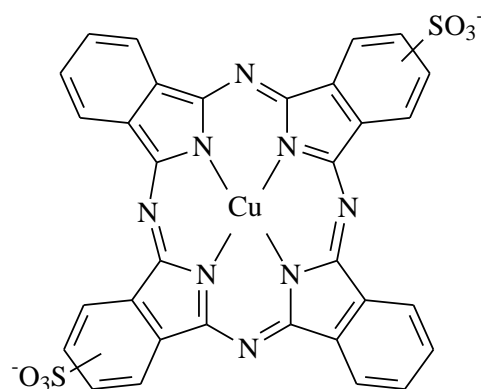
Amarelo Martius

---

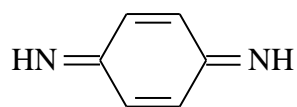
Ftalocianina



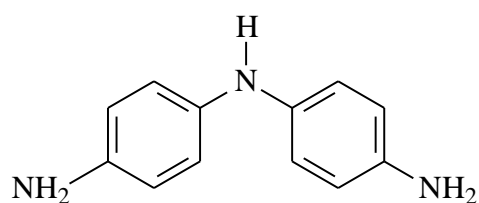
Cromóforo



Azul durazol 8G

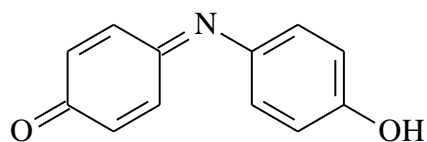


Cromóforo

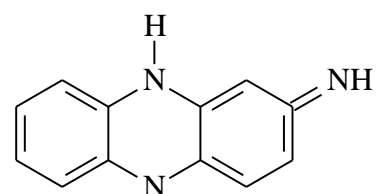


Indamina (Subgrupo)

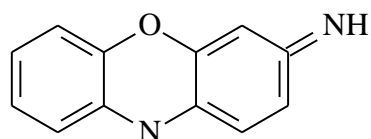
Quinonimina



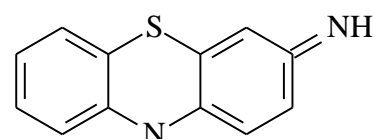
Indofenol (Subgrupo)



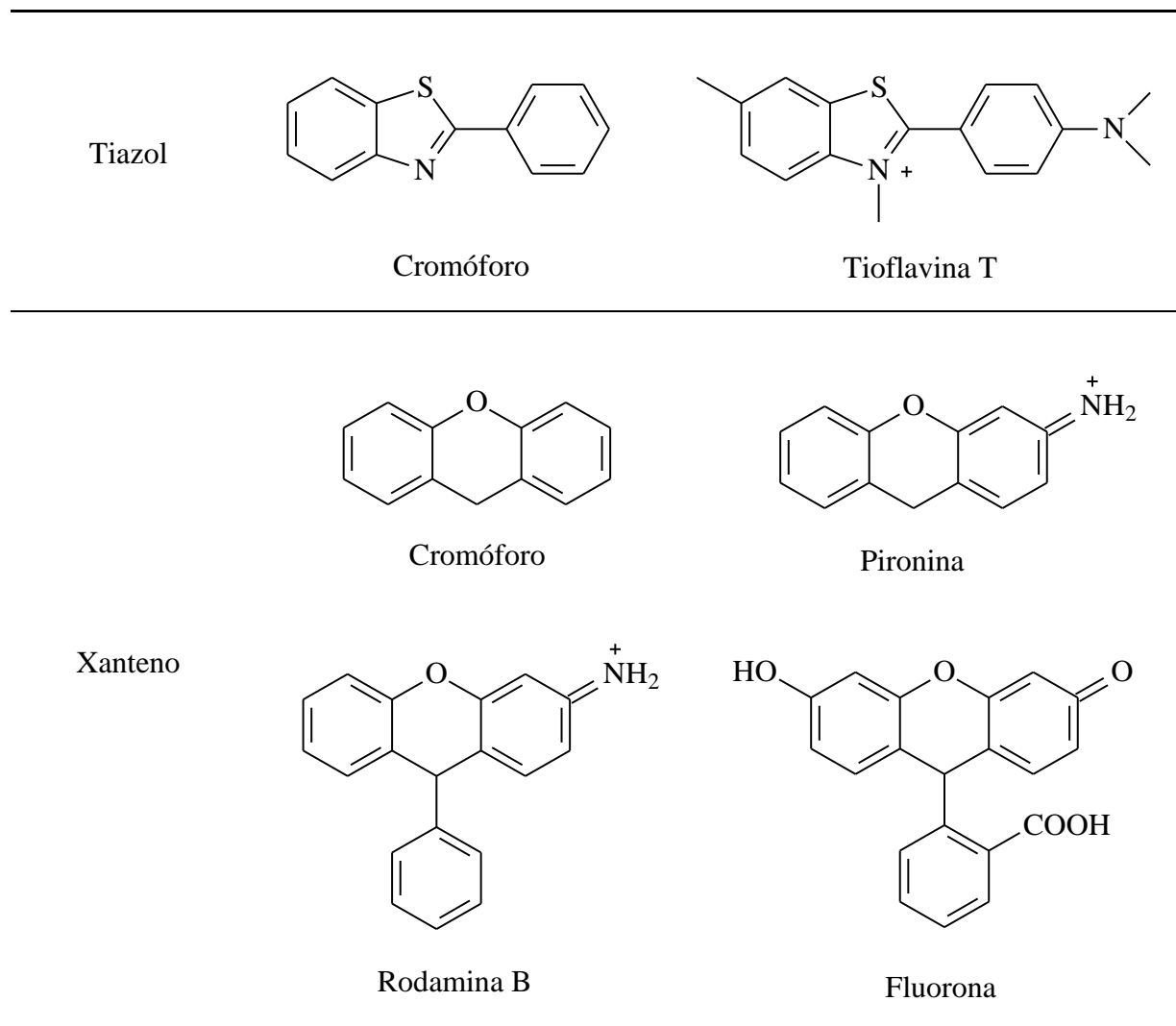
Azina (Subgrupo)



Oxazina (Subgrupo)



Tiazina (Subgrupo)



Diversos estudos utilizam corantes em processos de fotocatalise, devido às suas vantagens em relação à outros compostos poluentes. Uma vez que os corantes possuem uma ampla diversidade de estruturas, eles podem mimetizar poluentes altamente tóxicos, em um estudo prévio, sem a produção de um intermediário com toxicidade maior, como são os casos dos agrotóxicos. Além disso, estudos com corantes tem a facilidade visual de diagnóstico de reação, ou seja, pela cor da solução é possível determinar o término do processo.

### 2.4.1 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante pertencente à classe dos Quinonimina, subgrupo Tiazina. A máxima absorção dessa estrutura ocorre em 664 nm (em pH 7). Ou seja, a

absorção é no comprimento de onda de cor amarelo alaranjado e a emissão é a cor completar, azul. A estrutura desse corante está apresentada na Figura 9.

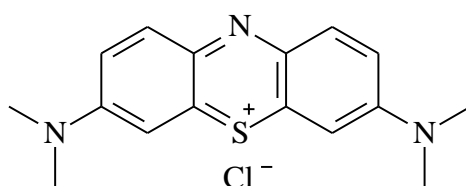


Figura 9. Estrutura química do azul de metileno.

Os produtos de degradação do azul de metileno podem variar de acordo com a técnica de degradação utilizada. Porém, os produtos de desmetilação são conhecidos como Azure B, Azure A, Azure C e Thionin (Figura 10). Em seus estudos, Rauf *et al*<sup>71</sup> utilizam cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas (LC-MS) para confirmação dessas quatro estruturas. Houas *et al*<sup>72</sup> propõem um mecanismo com TiO<sub>2</sub> que forma outros intermediários, confirmados por cromatografias líquidas e gasosas, ambas acopladas a espectrômetro de massas. Esses intermediários estão apresentados na Figura 11.

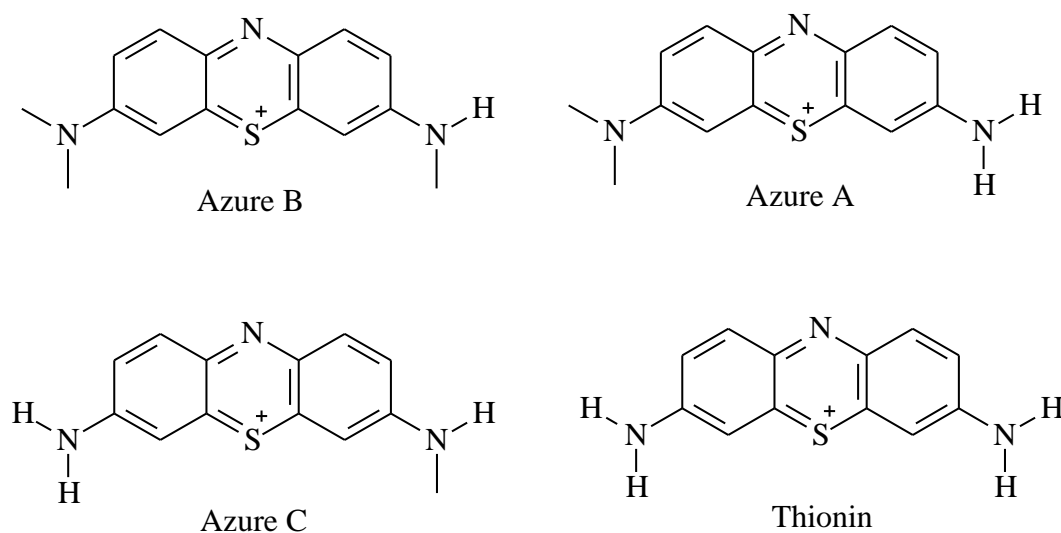


Figura 10. Produtos mais comuns de degradação do azul de metileno<sup>70,71</sup>.



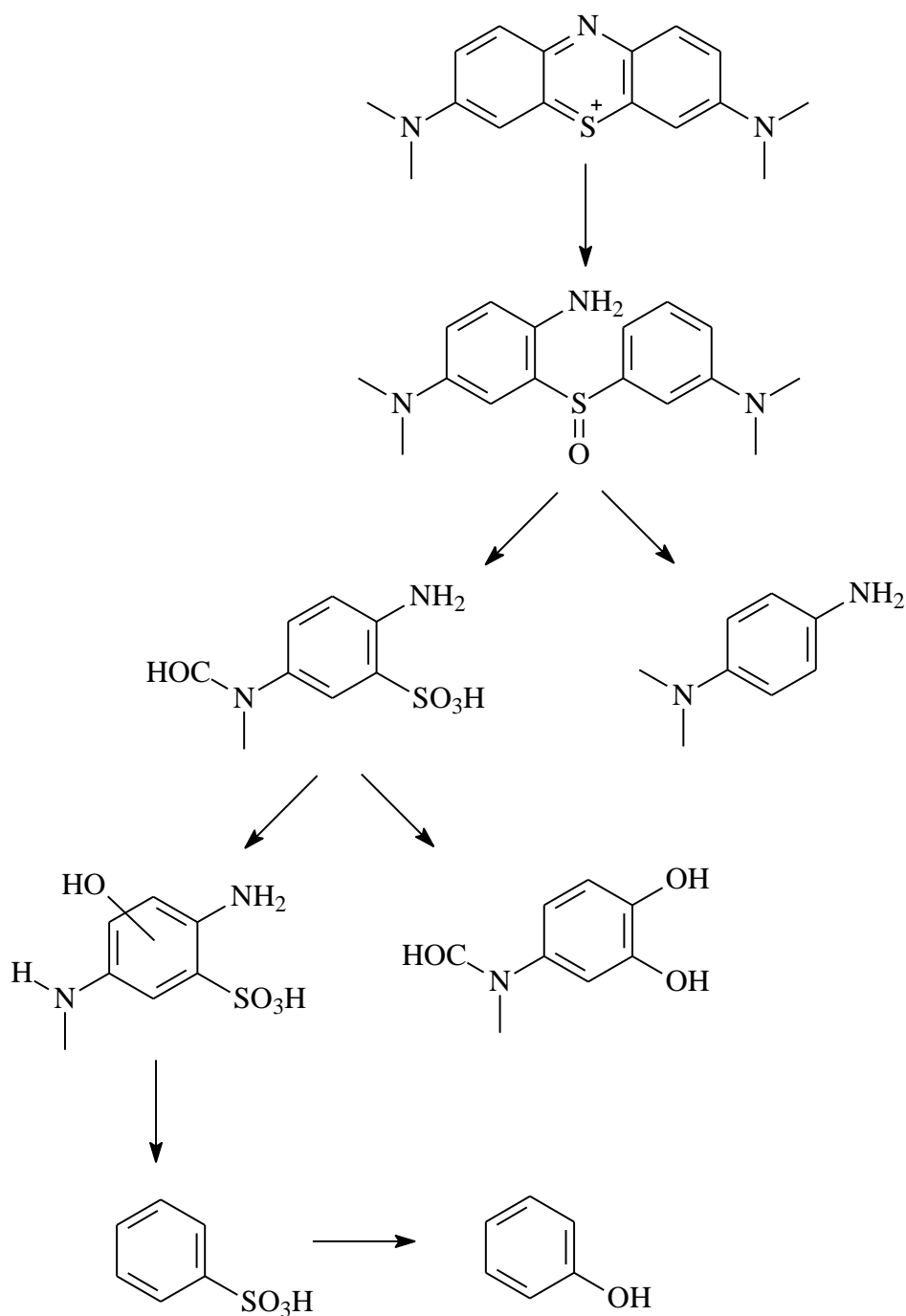


Figura 11. Proposta de produtos de degradação do azul de metileno<sup>72</sup>.

#### 2.4.2 Alaranjado de metila

O alaranjado de metila é um corante pertencente à classe dos azo compostos, com absorção máxima em 464 nm (pH 7). De coloração alaranjada, quando esse composto é

colocado em uma solução ácida, sua cor é alterada para vermelho. A Figura 12 apresenta a estrutura química desse corante.

Comparelli *et al*<sup>73</sup> pesquisaram a degradação desse corante por fotocatalise com semicondutores de ZnO. Os produtos intermediários encontrados pelos autores estão apresentados na Figura 13. Segundo os autores, outros intermediários de estruturas menores ainda são formados.

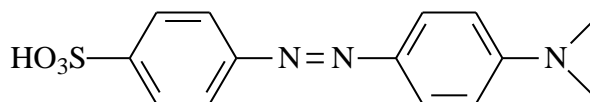


Figura 12. Estrutura química do alaranjado de metila.

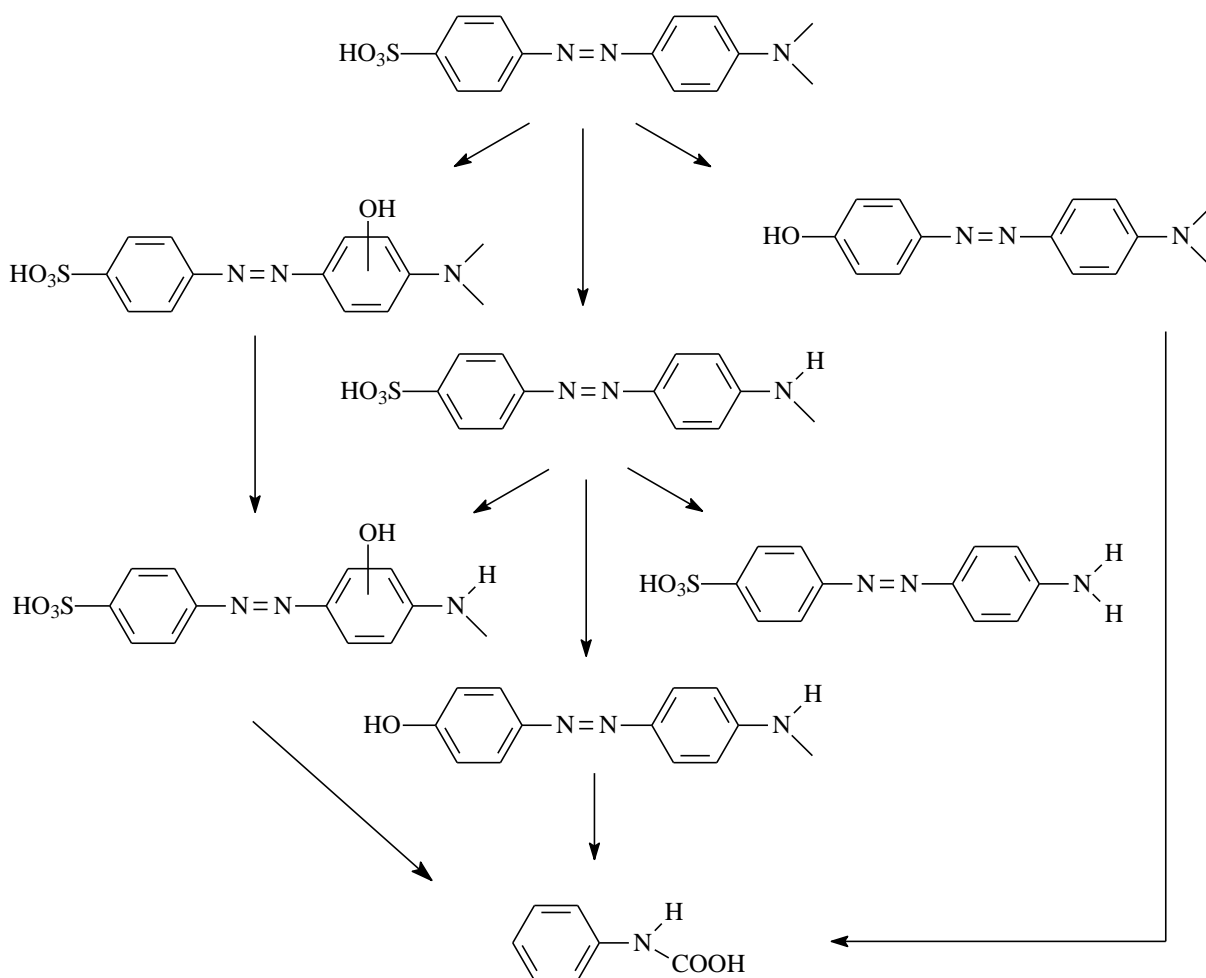


Figura 13. Produtos de degradação do alaranjado de metila<sup>73</sup>.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 ASPECTOS GERAIS

O pentacloro de tântalo (99,99%) foi obtido da Alfa Aesar e estocado na câmara de luvas (Unilab, Mbraun) sob argônio, enquanto o óxido de tântalo (99,99%) foi obtido da Sigma Aldrich. Os dois corantes utilizados foram obtidos da Merck. Os solventes e reagentes utilizados foram de grau analítico e usados como recebido. Os LIs cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio e cloreto de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio foram sintetizados no grupo de pesquisa e foram purificados por recristalização previamente ao uso. Os alvos de Pt (99,999%) e níquel (99,99%) foram adquiridos da AJA/International.

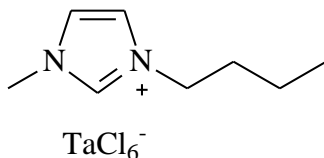
Os espectros de absorção das reações de fotodegradação foram realizados no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UV-2450), e utilizou-se o acoplamento esfera integradora de reflectância (ISR-2200) para obtenção dos espectros de absorção das nanopartículas (NPs), ambos na faixa de 200 a 800 nm. A análise de infravermelho dos semicondutores foi realizada pelo espectrômetro FT-IR (Bruker, Alpha) em modo de reflexão total atenuada (ATR). A morfologia das NPs foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (JEOL, JEM1200 EXII e JEM2100) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Carl Zeiss, EVO 50 e EVO MA10), operando a 80, 200 e a 15 kV, respectivamente. Para a análise de MET as amostras foram preparadas por dispersão em ultrassom de ponteira utilizando poucos miligramas de NPs em isopropanol à temperatura ambiente, durante 5 minutos operando em pulsos de 2 segundos. Duas gotas dessa solução foram depositadas sobre uma tela de cobre (400 mesh) revestida com um filme de carbono. Análises químicas por escaneamento linear e mapeamento foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) (Bruker, Esprit 1.9) acoplado ao MEV.

As medidas de difração de raio X foram realizadas em um difratômetro (Siemens, D500) com radiação cobre  $K\alpha$  e funcionando com um comprimento de onda de 0,154 nm. Os difratogramas foram obtidos com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 1 segundo por passo. As determinações das áreas superficiais específicas das NPs foram realizadas no equipamento II TriStar (Micromeritics, 3020) utilizando a técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O pH do meio reacional foi determinado utilizando fita indicadora de faixa de pH (Macherey-Nagel).

A determinação da quantidade de Pt e níquel (Ni) presente nas amostras decoradas foi realizada pela técnica de absorção atômica com chama (Perkin Elmer, AAnalyst 200) utilizando lâmpada de cátodo oco (Perkin Elmer), sob corrente de 30 e 25 mA e comprimento de onda de 265,95 e 232 nm, respectivamente para Pt e Ni. O preparo das soluções foi realizado com a digestão de 50 mg de amostra em 3 mL de HF concentrado (Merck) e 1 mL da mistura de HNO<sub>3</sub> e HCl, ambos concentrado (Merck), na proporção de 1:3 (v/v). Em seguida, a decomposição das amostras foi realizada em forno de microondas (CEM, MARS 6) com um programa de aquecimento de 60 °C por 10 minutos, 120 °C por 10 minutos e 150 °C por 25 minutos, sob potência de 600 W. Ao final do processo, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, transferidas e avolumadas a 20 mL com solução de ácido bórico 5% (Merck), a fim de complexar o ácido fluorídrico residual.

### 3.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

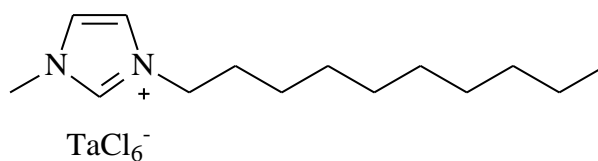
#### 3.2.1 Síntese do hexaclorotantalato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio



Em um Schlenk com agitação constante, sob atmosfera inerte de argônio e equipado com manta de aquecimento, foi adicionado o líquido iônico (LI) cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio previamente seco (1,45 g, 8,31 mmol). Em seguida, utilizando a câmara de luvas para pesagem e transferência, adicionou-se o pentacloreto de tântalo (2,99 g, 8,34 mmol). De volta a bancada, elevou-se a temperatura da manta de aquecimento para 100 °C e deixou-se agitando por 30 minutos. Assim, foi formado o hexaclorotantalato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 0,93 (t, 3H), 1,32 (t, 2H), 1,80 (m, 2H), 3,85 (s, 3H), 4,14 (t, 2H), 7,35 (s, 1H), 7,37 (s, 1H), 8,44 (s, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 13,65; 19,93; 32,55; 37,03; 50,31; 123,21; 124,64; 136,73.

### 3.2.2 Síntese do hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio



A síntese do hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio foi realizada seguindo o mesmo procedimento anterior. Adicionou-se o LI cloreto de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio previamente seco (0,98 g, 3,79 mmol) e, utilizando a câmara de luvas para pesagem e transferência, adicionou-se o pentacloro de tântalo (1,36 g, 3,81 mmol). De volta a bancada, elevou-se a temperatura da manta de aquecimento para 100 °C e deixou-se agitando por 30 minutos. Dessa maneira, formou-se o hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 0,88 (t, 3H), 1,28 (s, 14H), 1,81 (m, 2H), 3,82 (s, 3H), 4,11 (t, 2H), 7,33 (s, 1H), 7,36 (s, 1H), 9,38 (s, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) = 14,36; 23,29; 26,61; 29,52; 29,91; 29,99; 30,09; 30,54; 32,51; 36,84; 50,55; 123,18; 124,57; 136,60.

## 3.3 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE TÂNTALO

### 3.3.1 Síntese do $\text{Ta}_2\text{O}_5$ utilizando o hexaclorotantalato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio

Imediatamente após a etapa anterior e sob atmosfera inerte, adicionou-se ao Schlenk água deionizada (0,38 mL, 20,86 mmol) na proporção de 2:5 mols de pentacloro de tântalo.

O Schlenk foi aberto sob fluxo de argônio para a retirada do excesso de ácido clorídrico. Em seguida, elevou-se a temperatura para 120 °C e deixou-se sob agitação constante por 24 horas. Após o período, resfriou-se o meio reacional a temperatura ambiente e adicionou-se aproximadamente 5 mL de água. A retirada do excesso de LI foi realizada por meio de três lavagens de acetonitrila seguidas de decantação. Outras duas lavagens seguidas com diclorometano foram realizadas. O sólido branco obtido foi seco sob vácuo e macerado (1,44 g, 48,1% de rendimento).

### **3.3.2 Síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando o hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio**

De maneira análoga à descrição anterior, realizou-se a síntese das nanopartículas a partir do LI hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio. Sob atmosfera inerte e utilizando o mesmo Schlenk da etapa anterior, adicionou-se água deionizada (0,20 mL, 11,03 mmol) na proporção de 2:5 de pentacloreto de tântalo. Após a evolução de ácido clorídrico, elevou-se a temperatura para 120 °C e deixou-se sob agitação constante por 24 horas. Em seguida, resfriou-se o Schlenk a temperatura ambiente e adicionou-se aproximadamente 5 mL de água. A retirada do excesso de líquido iônico foi realizada por meio de três lavagens de acetonitrila seguidas de decantação. Outras duas lavagens seguidas com diclorometano foram realizadas. O sólido branco obtido foi seco sob vácuo e macerado (1,21 g, 76,5% de rendimento).

### **3.3.3 Síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sem a presença de líquido iônico**

Para a síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sem a presença de LI, foi pesado e transferido para um Schlenk, dentro da câmara de luvas, o pentacloreto de tântalo (0,5 g, 13,96 mmol). De volta a bancada, adicionou-se água ao Schlenk e deixou-se sob agitação constante por 24 horas. O sólido branco obtido foi seco sob vácuo e macerado.

### 3.4 PROCESSO DE CALCINAÇÃO

A calcinação foi realizada com os dois semicondutores sintetizados a partir dos LIs. Em um forno (Lavoisier) com fluxo de ar atmosférico, tratou-se as amostras individualmente (100 mg) a uma temperatura de 600 °C por 30 minutos, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Os materiais obtidos não foram lavados para a retirada dos produtos de decomposição do material orgânico.

### 3.5 DECORAÇÃO COM SPUTTERING

A decoração com os metais platina e níquel foi realizada nos semicondutores pelo método de deposição física de vapor em uma máquina de *sputtering*. Foram utilizados os alvos de platina (99,999%) e níquel (99,99%), com tempos de deposição 30, 60 e 120 segundos para a platina e 30 segundos para o níquel. Os parâmetros operacionais utilizados foram a pressão de trabalho de argônio de  $4 \times 10^{-3}$  mbar, com uma corrente elétrica de 61 mA e tensão de 437 V.

### 3.6 FOTODEGRADAÇÃO

Para as reações de fotodegradação, foi utilizada uma lâmpada de descarga de alta intensidade (HID) de Xe 300 W (Cermax, PE300BUV), com fonte de alimentação (Perkin Elmer, PS300-12) operando a 16 A, resultando na potência de 240 W. Uma cubeta de quartzo (10 mm) foi utilizada como reator das reações e posicionada a 24 cm da janela da lâmpada em cima de um suporte de massa epóxi de marca Durepox® que a manteve fixa durante a realização dos sucessivos experimentos. Abaixo do suporte localizava-se o agitador magnético (Ika, Lab Disc White). Devido à inexistência de um condensador óptico para a distribuição uniforme da radiação, fixou-se um referencial atrás do aparato reacional para indicar a região de maior intensidade de radiação e o posicionamento do suporte para a cubeta obedeceu essa indicação nos sucessivos experimentos. Além disso, como requisição de tempo de estabilização previamente ao uso das lâmpadas HID, as reações de fotodegradação iniciaram somente 10 minutos depois que a lâmpada foi ligada.

A solução de azul de metileno foi preparada em um balão volumétrico de 250 mL pela adição do corante (4 mg, 0,0112 mol) em água purificada, de forma que a concentração final da solução foi de 16 ppm. A solução de alaranjado de metila foi preparada em um balão volumétrico de 100 mL pela adição do corante (4 mg, 0,0122 mmol), sendo a concentração final igual a 40 ppm. Outras soluções dos corantes foram preparadas no decorrer da pesquisa quando houve a necessidade de reposição e foram realizadas de forma idêntica.

O início das reações de fotodegradação dava-se com o preenchimento parcial da cubeta com a solução de corante e imediata medição de absorvância. Confirmando-se a ausência de contaminação, adicionava-se o semicondutor (nos valores de 4, 2 ou 1 mg, dependendo do experimento) à cubeta e adicionava-se a solução de corante até o volume final de 4 mL, onde outra medição era realizada para a confirmação da presença do semicondutor. De acordo com o método desenvolvido, a etapa seguinte era a realização da dispersão das NPs pelo ultrassom (Unique, USC-1400A) e imediata medição da absorção, considerado o tempo zero das reações de fotodegradação. A continuação das reações de fotodegradação deu-se com a irradiação da cubeta por intervalos de dois minutos. Para cada intervalo de irradiação, uma medida de absorvância era realizada, até o desaparecimento significativo do corante. Assim, ao término de cada reação, um conjunto de espectros de absorvância eram obtidos, e conseqüentemente, um conjunto de máximos de absorvância. Os valores de absorvância máxima de todas as análises foram obtidos na faixa de 640 a 670 nm para o azul de metileno e 450 a 480 nm para o alaranjado de metila.

No tratamento dos dados obtidos, utilizou-se o programa OriginPro 8 SR4 (v8.0951).

### **3.6.1 Curva de calibração**

Em um balão volumétrico de 50 mL transferiu-se analiticamente o corante azul de metileno (0,0027 g, 0,0076 mmol) e completou-se o volume com água purificada. Essa solução preparada foi considerada a solução padrão. Assim, todas as soluções analisadas pelo espectrofotômetro de UV-Vis, equivalentes aos pontos na curva de calibração, foram originadas dessa solução inicial. Cinco balões volumétricos de 10 mL foram utilizados para diluição dos volumes 0,15, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 mL da solução inicial e dois balões volumétricos de 50 mL foram utilizados para diluição dos volumes 13,00 e 15,50 mL da mesma solução. A Tabela 5 apresenta os valores mencionados.



Tabela 5. Valores das sete soluções utilizados na curva de calibração do azul de metileno

Solução	Volume da solução padrão (mL)	Volume de água deionizada (mL)	Concentração da solução ( $10^{-6}$ mol/L)	Absorvância em 664 nm
1	0,15	9,85	2,27	0,1804
2	0,50	9,50	7,58	0,5869
3	1,00	9,00	15,17	1,1540
4	1,50	8,50	22,75	1,6141
5	2,00	8,00	30,34	2,2200
6	13,00	37,00	39,45	2,6891
7	15,50	34,50	47,03	3,3349

De maneira análoga, utilizou-se um balão volumétrico de 50 mL para transferência analítica do corante alaranjado de metila (0,0029 g, 0,0088 mmol) e completou-se o volume com água deionizada. Cinco balões volumétricos de 10 mL foram utilizados na diluição dos volumes 0,20, 0,50, 1,00, 1,80 e 3,40 mL da solução inicial e um balão volumétrico de 50 mL foi utilizado na diluição de 25 mL da solução inicial. A solução inicial também foi analisada. A Tabela 6 apresenta os valores mencionados.

Tabela 6. Valores das sete soluções utilizados na curva de calibração do alaranjado de metila

Solução	Volume da solução padrão (mL)	Volume de água deionizada (mL)	Concentração da solução ( $10^{-6}$ mol/L)	Absorvância em 464 nm
1	0,20	9,80	3,54	0,0519
2	0,50	9,50	8,85	0,1126
3	1,00	9,00	17,19	0,2249
4	1,80	8,20	31,89	0,4500
5	3,40	6,60	60,24	0,7565
6	25,00	25,00	88,58	1,0882
7	50,00	0,00	177,19	2,1375

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, realizou-se a síntese dos semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em LI. Após as devidas caracterizações desses semicondutores, foi estabelecido um método experimental para a realização das reações que suprisse com os objetivos estabelecidos para esse trabalho. Assim, procedeu-se com o estudo cinético de fotodegradação de dois corantes comerciais, o azul de metileno e o alaranjado de metila. Os semicondutores sintetizados foram calcinados, além de decorados com Ni e com Pt, e seus resultados de análise cinética foram comparados com os resultados obtidos pelos semicondutores puros. Para comprovação da eficiência desses semicondutores, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem a presença de LI também foram testados.

### 4.1 SEMICONDUCTORES DE ÓXIDO DE TÂNTALO

Os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados a partir de LIs foram descritos por Souza<sup>44</sup> com objetivo de *water splitting*<sup>a</sup> para produção de hidrogênio. Os melhores resultados foram obtidos com semicondutores preparados a partir dos cloretos de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.Cl) e de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio (DMI.Cl). Assim, esses semicondutores foram reproduzidos para o estudo cinético da fotodegradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. Além disso, justifica-se a escolha desses dois LIs pela possibilidade de comparação dos resultados entre os semicondutores, uma vez que a distinção entre ambos é ocasionada pelo comprimento da cadeia ramificada do cátion imidazólio, conforme apresentado na Figura 14.

Após os LIs passarem por um tratamento térmico para a completa remoção de água, foi realizada a síntese dos hexaclorotantalatos de 1-*n*-alquil-3-metil-imidazólio, apresentada na Figura 15. A reação, de caráter exotérmica, ocorre pela adição do sal pentaclorato de tântalo (TaCl<sub>5</sub>) ao ânion cloreto (Cl<sup>-</sup>). A importância da elevação da temperatura durante a agitação deve-se a diminuição da viscosidade do LI e a possibilidade de entrada do TaCl<sub>5</sub> por entre os canais formados pelo arranjo tridimensional dos íons.

---

<sup>a</sup> Nota ao leitor: *Water splitting* é o nome dado a todo o processo onde ocorre a cisão de moléculas de água em hidrogênio e oxigênio molecular.

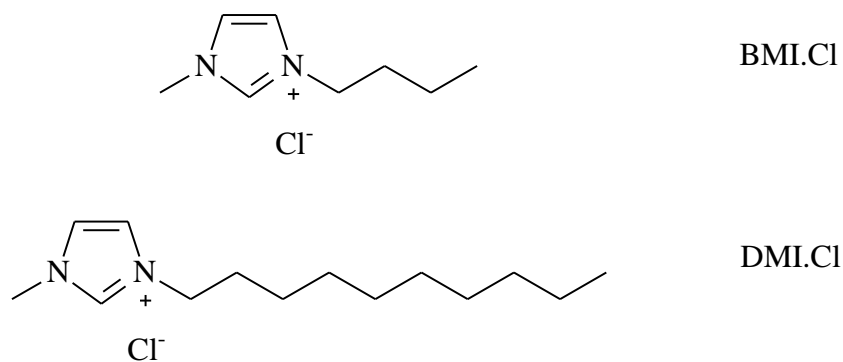


Figura 14. Estrutura dos LIs cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.Cl) e cloreto de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio (DMI.Cl).

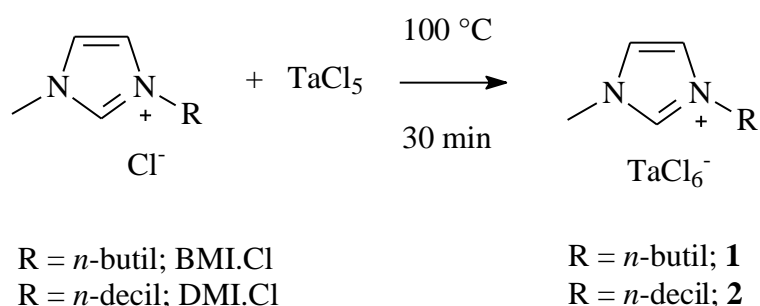


Figura 15. Síntese dos LIs hexaclorotantalatos de 1-*n*-alquil-3-metil-imidazólio.

Por fim, a obtenção das NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi realizada com a adição de água destilada nos adutos **1** e **2**, conforme apresentado no Figura 16. A água adentra nos canais formados pela estrutura organizada do LI e interage diretamente com o ânion hexaclorotantalato. Dessa interação resulta a reação de dupla troca, havendo a formação tanto de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quanto de ácido clorídrico (HCl). A função de agente estabilizante promovida pelos LIs tem como principal objetivo o controle do crescimento da nanoestrutura do semicondutor, além do impedimento da formação de *bulks*<sup>b</sup>. Os semicondutores obtidos foram nomeados de acordo com seus respectivos LIs, sendo Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI originado do BMI.Cl, e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI originado do DMI.Cl. Essa nomenclatura foi utilizada em todo o trabalho.

<sup>b</sup> Nota ao leitor: *Bulks* são materiais que possuem escala superior aos conceitos aplicados em nanoestruturas, ou seja, maiores do que 100 nm.

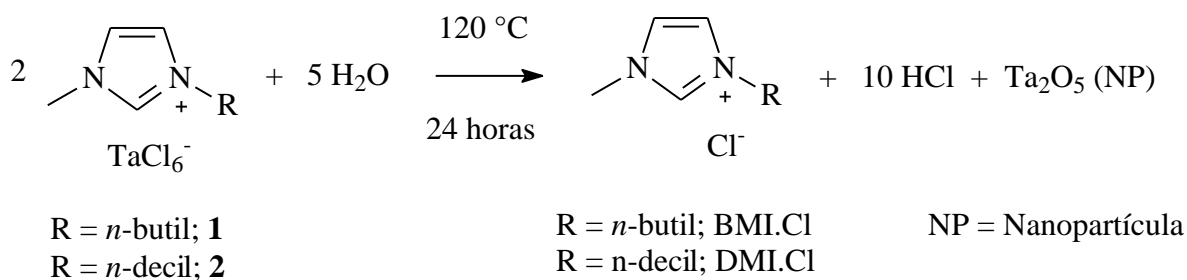


Figura 16. Síntese dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI.

Segundo Souza<sup>44</sup>, essa rota sintética acarreta cerca de 17 a 22% de LI residual na composição do semicondutor. O efeito do LI nas reações de fotodegradação foi estudado de três formas diferentes. A primeira foi sintetizando as NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sem a presença do agente estabilizante, pela simples adição de água ao TaCl<sub>5</sub>. A segunda forma foi pela calcinação das NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, ocasionando a decomposição do LI sem o colapso do material nanoparticulado em *bulks*. A última forma foi realizada pela preparação de uma solução aquosa 5% (% massa) de LI para sua adição na solução de corante previamente à reação de fotodegradação, sendo o objetivo a verificação do efeito cinético promovido apenas pelo LI. Esses três novos semicondutores foram nomeados respectivamente Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado.

As NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI também foram decoradas com deposição de Pt e Ni, utilizando a técnica de *sputtering*<sup>c</sup>. Sabe-se que essa deposição de metal à superfície dos semicondutores tende a aumentar a atividade fotocatalítica pela promoção do aprisionamento de elétron, caso a BC do metal tenha menor energia que a BC do semicondutor. Esse aprisionamento promove o retardo da recombinação elétron-lacuna e aumenta a probabilidade de reação fotoquímica. O tempo de deposição por *sputtering* foi variado de 30, 60 e 120 segundos para a platina e 30 segundos para o níquel.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SEMICONDUCTORES

Uma das técnicas amplamente utilizadas para caracterização de materiais cristalinos é a Difração de Raio X (DRX). Assim, realizou-se essa caracterização nos semicondutores

<sup>c</sup> Nota ao Leitor: *Sputtering* é uma técnica de deposição física de matérias que consiste no bombardeamento de um alvo metálico por partículas carregadas em cima do material que se deseja decorar.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 17. Apenas o semicondutor de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial apresentou características cristalinas, sendo de estrutura ortorrômbica. Os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI apresentaram difratograma semelhante entre si, de característica amorfa, porém com intensidades dos picos nas regiões de 2θ equivalentes ao difratograma do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial. Os semicondutores calcinados, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado, apresentaram difratogramas idênticos, de característica amorfa, porém apresentando uma maior semelhança com o padrão dos picos formados pelo Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial.

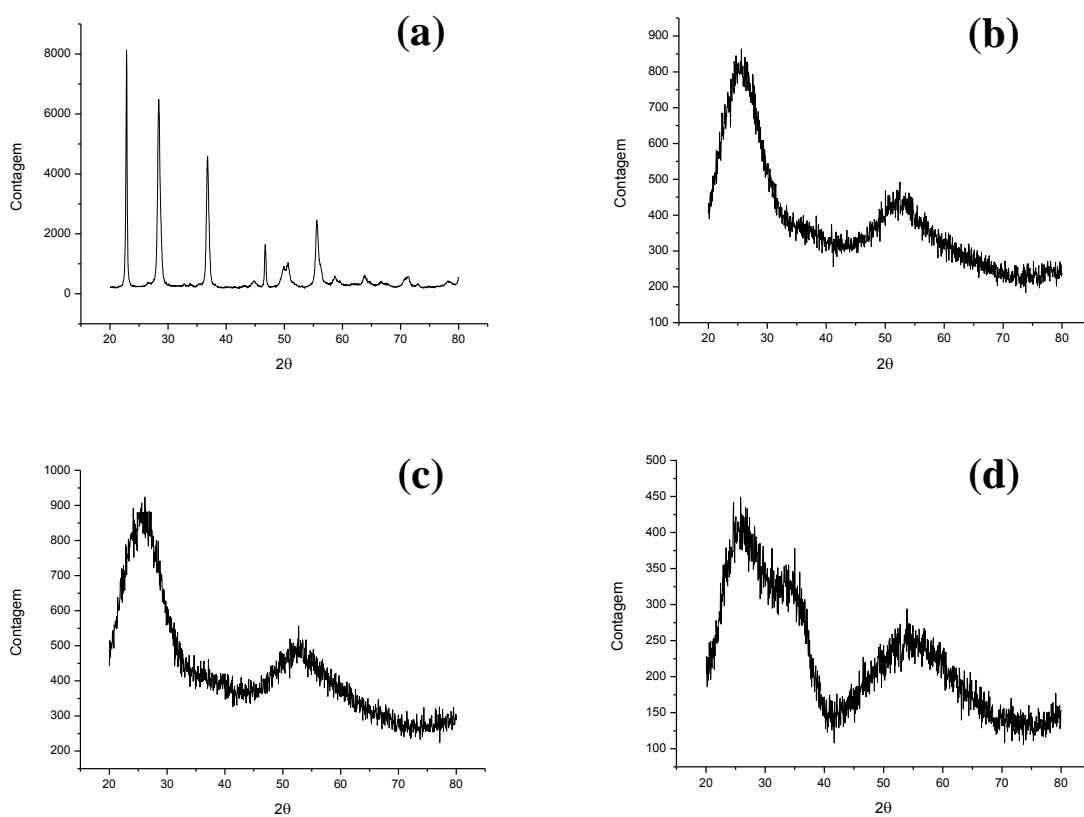
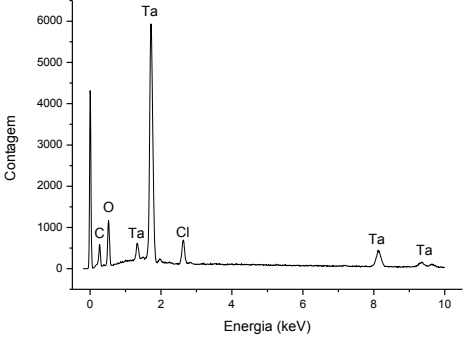
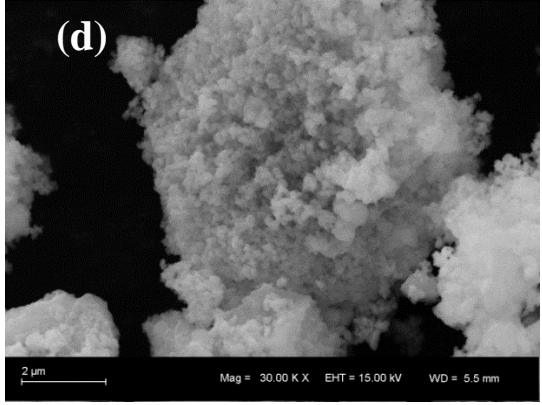
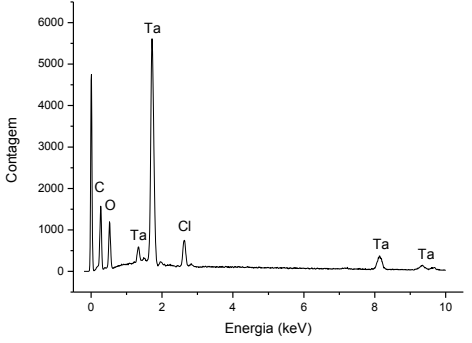
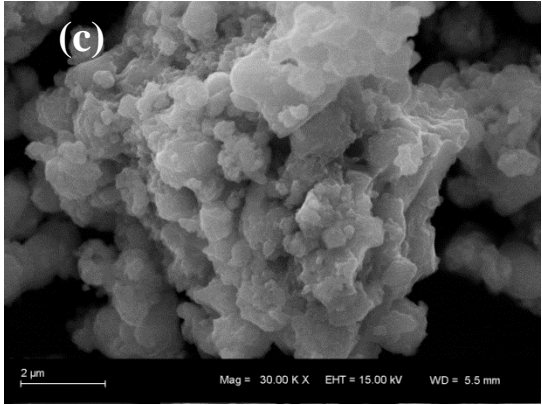
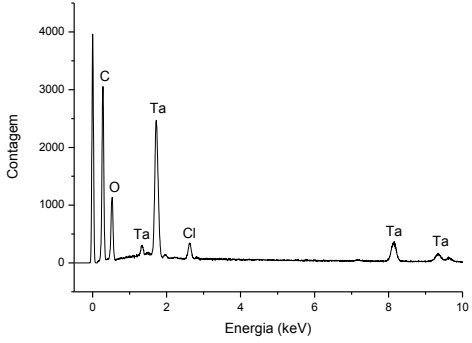
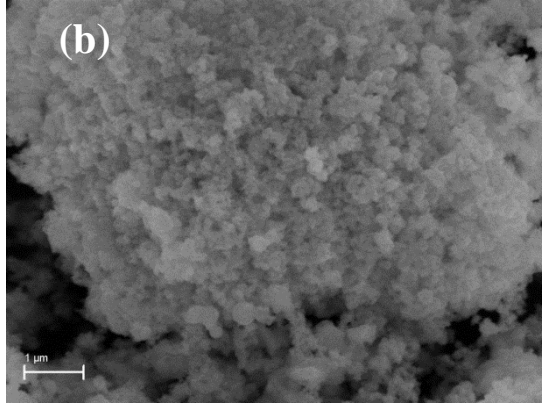
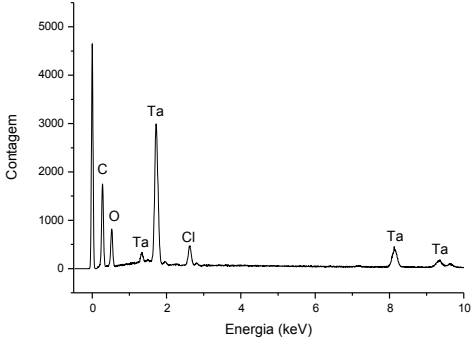
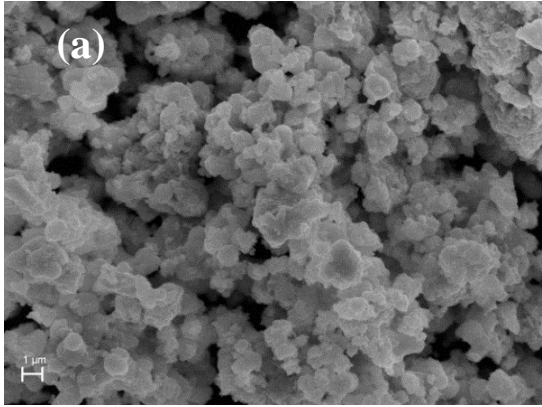


Figura 17. Difratoograma dos semicondutores (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, (c) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e (d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, a fim de conhecer a morfologia dos materiais sintetizados. As imagens estão apresentadas na Figura 18, bem como os espectros das respectivas análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A vantagem da realização do EDS aliada à análise de MEV é a possibilidade de identificação da composição

do material analisado. Na mesma figura estão apresentadas as imagens de MEV dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorados com Pt e Ni.



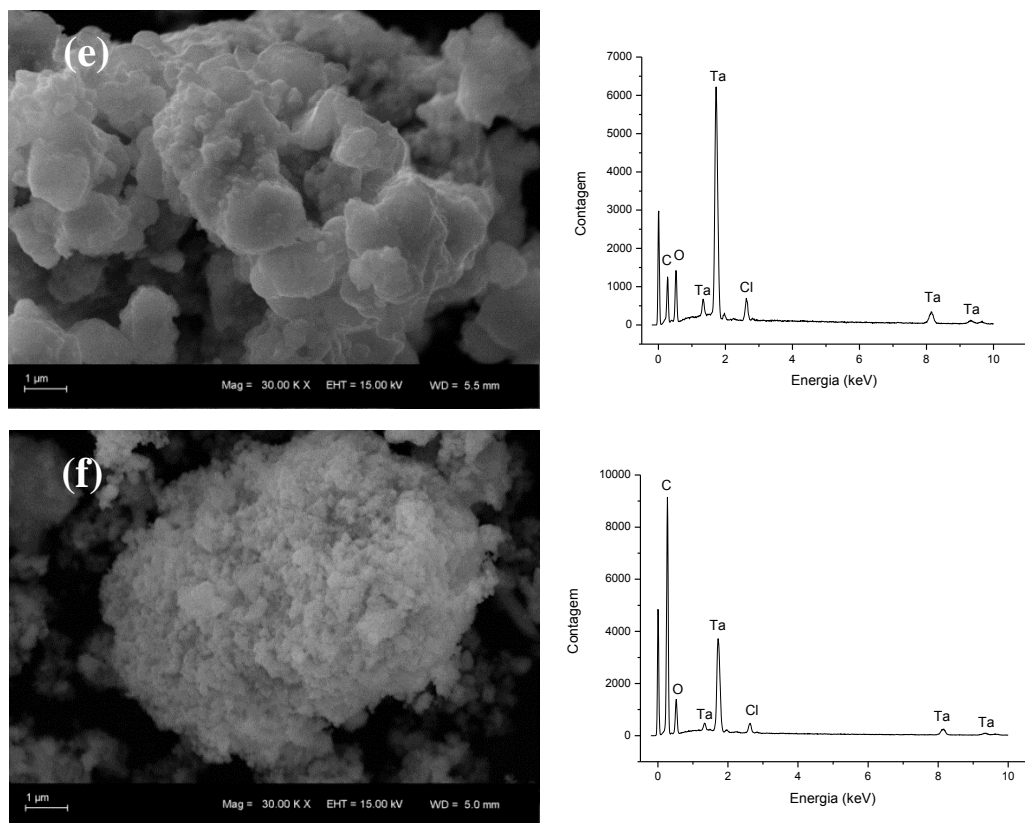


Figura 18. MEV e EDS das nanopartículas de (a)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  DMI e (b)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI, (c)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  DMI decorado com Pt, (d)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI decorado com Pt, (e)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  DMI decorado com Ni (f)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI decorado com Ni.

Pela análise da micrografia do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI pode-se visualizar um aglomerado de partículas com morfologia esférica, enquanto na micrografia do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  DMI, o material aparece com maiores dimensões e sem morfologia definida. As micrografias dos respectivos semicondutores decorados com Pt e Ni seguiram o mesmo comportamento descrito dos seus materiais de origem. Os gráficos de EDS de todas as análises identificaram os elementos tântalo, oxigênio, cloro e carbono. A presença de LI residual e também do HCl residual são, possivelmente, responsáveis pelo aparecimento de cloro nas análises. Não foi possível a confirmação de deposição de Pt e Ni pela técnica de EDS, devido à baixa quantidade desses metais nos semicondutores.

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) apresentou restrições em sua realização devido ao LI residual presente nos semicondutores, que interage com o feixe de elétrons e dificulta na resolução. Mesmo assim, a análise por MET foi realizada para os semicondutores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  DMI,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI, seus respectivos calcinados e para o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sintetizado sem LI.

As micrografias do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, apresentadas na Figura 19, tornaram possível a identificação de estruturas nanoparticuladas nos dois materiais. Embora a síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sem a presença do agente estabilizante também se enquadre na escala de NPs (Figura 20), as dimensões obtidas quando existe a presença do LI são menores, alcançando a escala de *quantum dots*<sup>d</sup>. Além disso, essas dimensões são mantidas mesmo com a calcinação branda dos materiais, conforme apresentado na Figura 21.

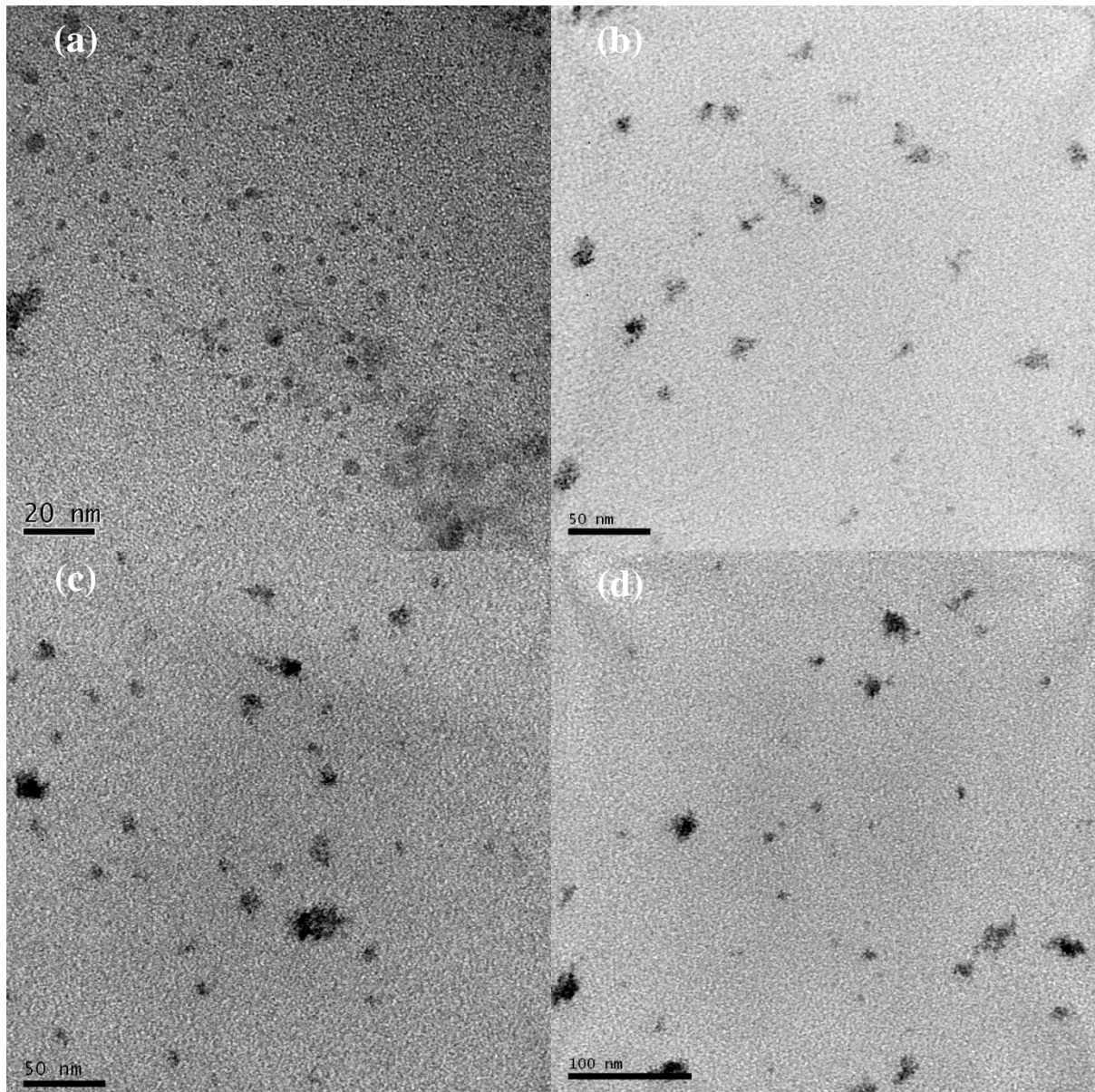


Figura 19. Micrografia em MET dos semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI em (a) 200 kV e (b) 80 kV e de (c) e (d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI em 80 kV.

<sup>d</sup> Nota ao leitor: *Quantum dots* são pequenas partículas ou nanocristais de um material semicondutor que possuem diâmetro entre 2-10 nanômetros.



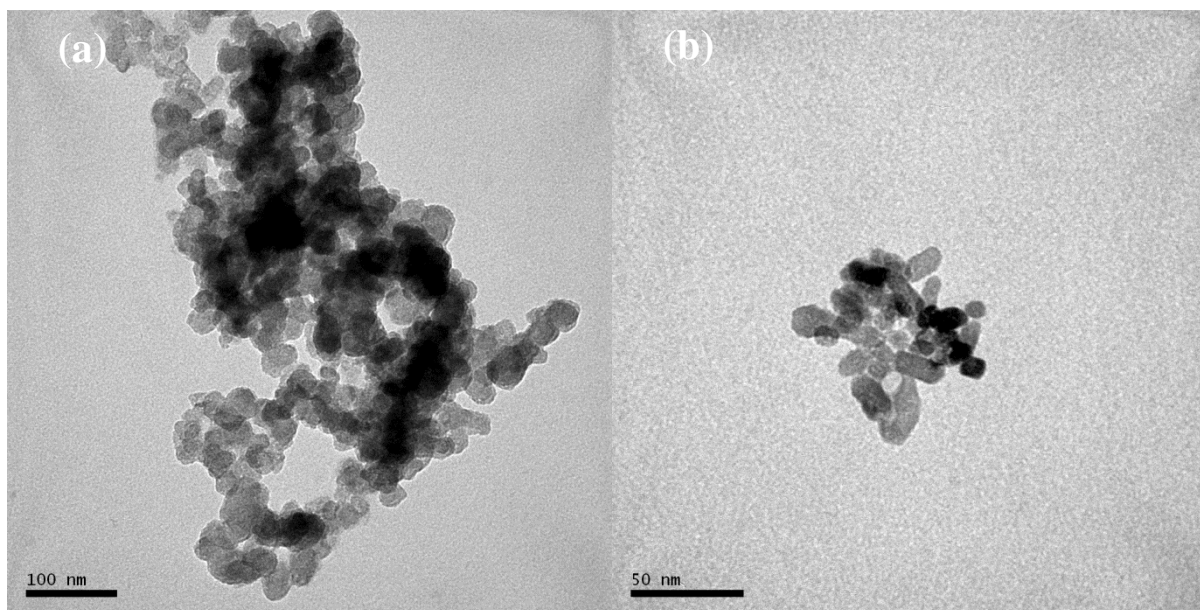


Figura 20. Micrografia em MET 80 kV das NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI.

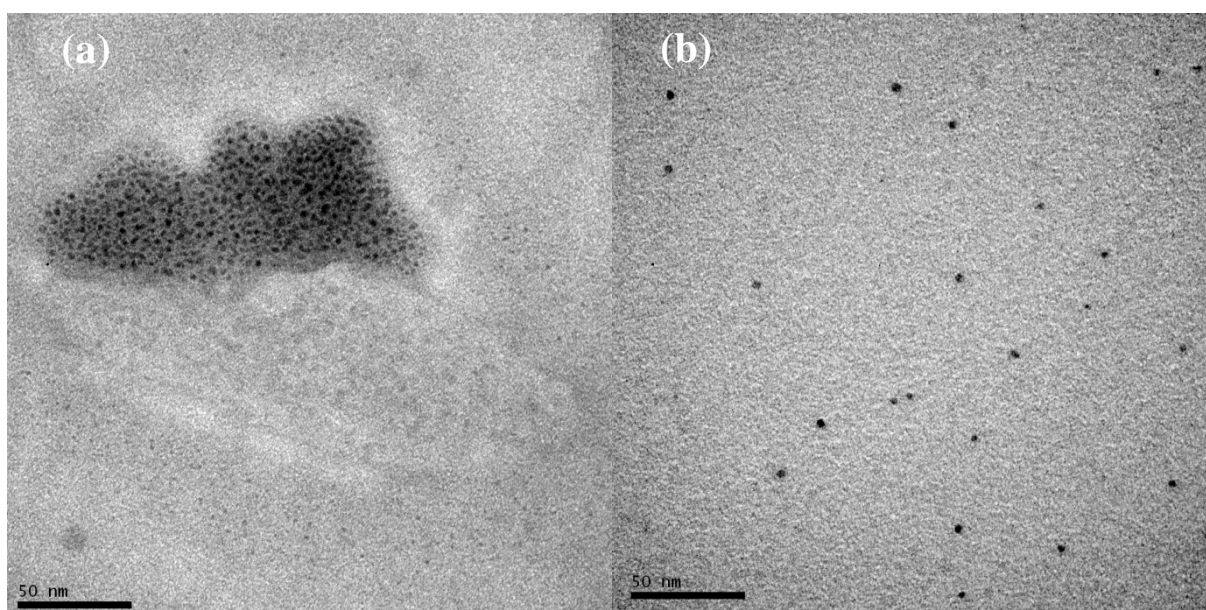


Figura 21. Micrografia em MET 80 kV das NPs de (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado e (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado.

O diâmetro médio dos semicondutores foi determinado por meio da análise das micrografias de MET. Para os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado, conforme apresentado na Figura 22, a distribuição do diâmetro das NPs resultou em um valor médio semelhante para os dois materiais, sendo  $2,9 \pm 1,2$  nm e  $2,7 \pm 0,7$  nm, respectivamente. Não

foi possível calcular os valores de diâmetro médio das NPs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado, uma vez que as micrografias não possuíam resolução suficiente, embora seja possível a identificação visual de tamanhos menores que 5 nm para os dois materiais.

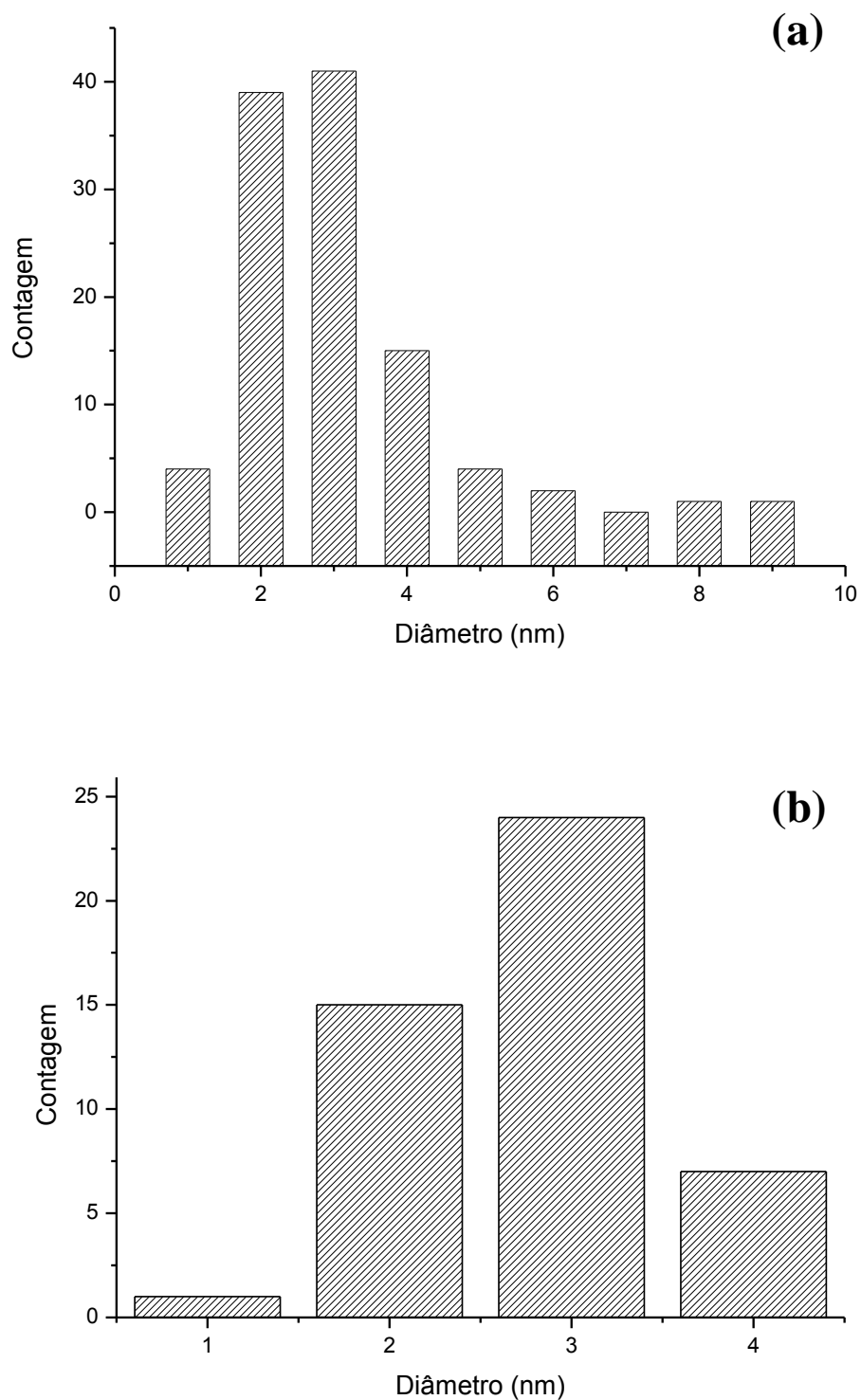


Figura 22. Distribuição do diâmetro das nanopartículas de (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado.

A técnica utilizada para a confirmação da presença de LI nos semicondutores foi a espectroscopia no Infravermelho (IR) operando em modo de refletância total atenuada (Attenuated Total Reflectance, ATR). No espectro referente ao semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, apresentado na Figura 23, pode-se visualizar o estiramento C-H de alifático em 2922 cm<sup>-1</sup>. Esse estiramento é atribuído à presença do LI. Uma vez calcinado, esse estiramento torna-se inexistente.

Além disso, é possível identificar a larga banda referente ao estiramento O-H entre 3500 a 3000 cm<sup>-1</sup>, associado à água. Essa associação apenas é possível quando há a presença de LI, uma vez que este possui caráter higroscópico. Quando o semicondutor é calcinado, não há presença de água em sua estrutura, mesmo estando exposto ao mesmo ambiente que os demais semicondutores. Conforme apresentado na Figura 24, pode-se realizar a mesma dedução para o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e sua calcinação, sendo possível a visualização do estiramento C-H alifático em 2962 cm<sup>-1</sup>. A fraca banda que aparece em 2335 cm<sup>-1</sup> no espectro de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinada e em 2332 cm<sup>-1</sup> no espectro de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinada possivelmente é devido à presença de CO<sub>2</sub>.

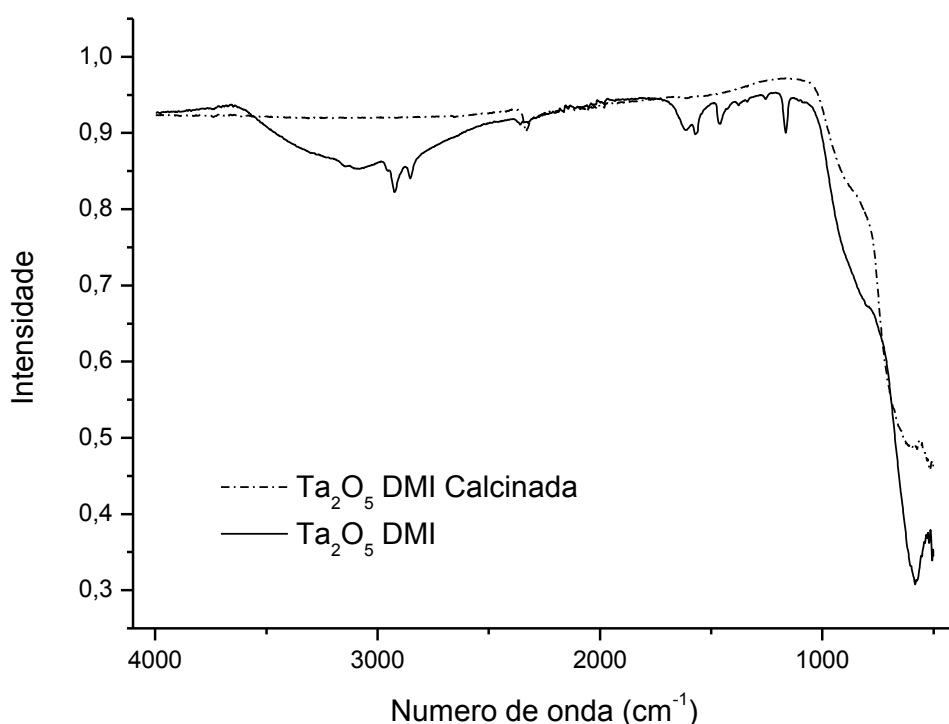


Figura 23. Espectros de ATR do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e sua calcinação.

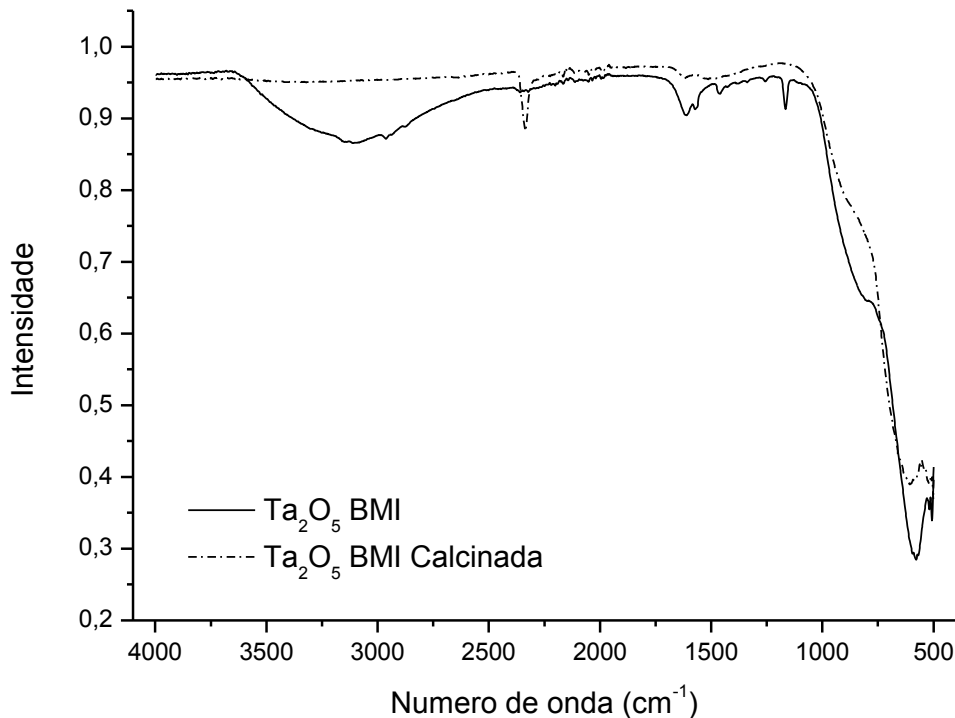


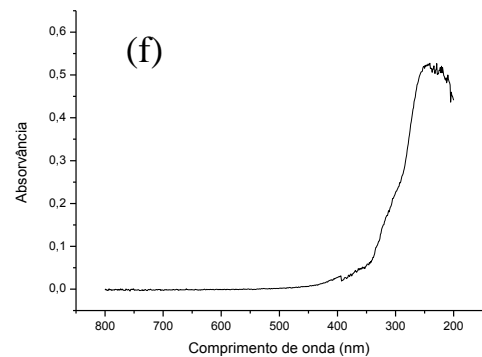
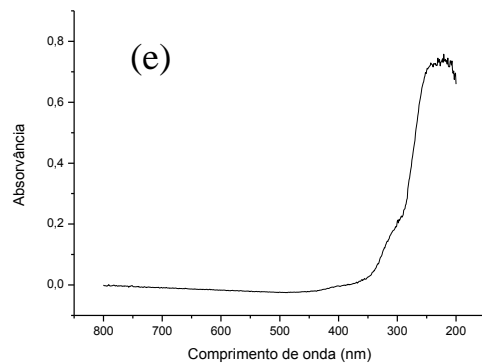
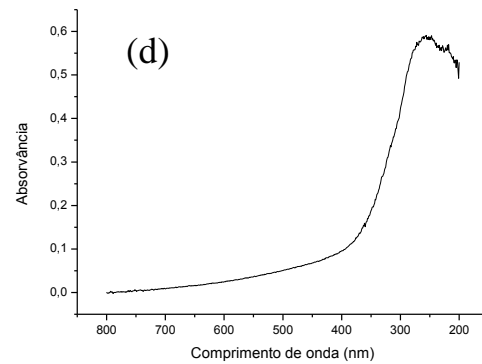
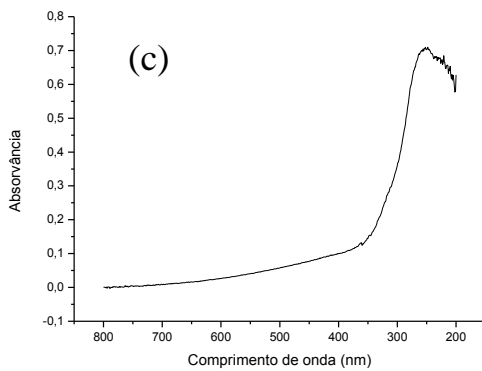
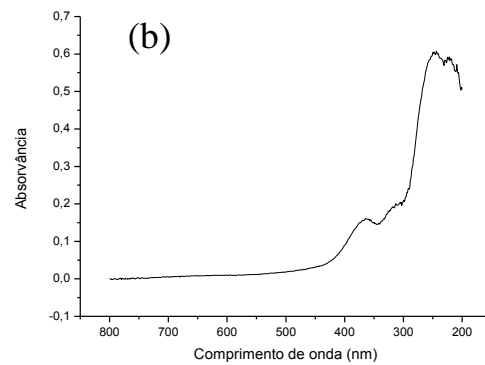
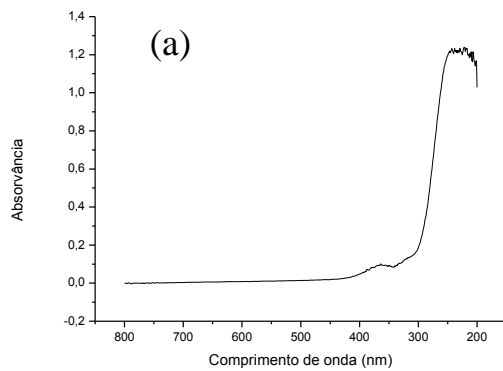
Figura 24. Espectros de ATR do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e sua calcinação.

A determinação do BG dos semicondutores utilizados na fotodegradação foi realizada utilizando o espectrofotômetro de UV-Vis com o acessório de esfera integradora para medição de reflectância difusa de amostra. Os gráficos das análises estão expressos em número de onda em função da absorvância para os semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, suas respectivas calcinações e decorações, além do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI. Todos os espectros são apresentados na Figura 25. No tratamento dos dados, a equação de Tauc para *gap indireto*<sup>e</sup> foi utilizada, sendo necessária a conversão de comprimento de onda em energia e normalização dos valores das absorvâncias. Os valores de BG foram encontrados pela extrapolação de uma reta onde se localizavam os pontos de inflexão de cada uma das curvas, conforme apresentado no Anexo 1.

Os valores de energia de BG encontrados para os semicondutores sintetizados estão apresentados na Tabela 7. O valor encontrado por Chun *et al*<sup>34</sup> para semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, por três análises distintas, foi de 3,9 eV. Considerando a presença do LI e um erro de ± 0,2 eV da técnica de análise, os valores encontrados para Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI estão compatíveis

<sup>e</sup> Nota ao Leitor: A equação de Tauc consiste em  $(\alpha h\nu)^{1/r}$ , onde  $\alpha$  é a absorvância molar e  $h\nu$  é a energia ou comprimento de onda. Para *gap indireto*, transições indiretas permitidas, utiliza-se  $r$  igual a 2.

com os descritos na literatura, assim como os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorados com níquel e platina. Entretanto, para os semicondutores calcinados os valores de energia de *gap* encontrados são menores do que o esperado. Esse efeito pode ser ocasionado pela presença de produtos de decomposição do LI, pela dopagem do material no momento da calcinação, ou também por defeitos na estrutura das NPs, ocasionando a alteração da curva de absorção em comparação as curvas dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI.



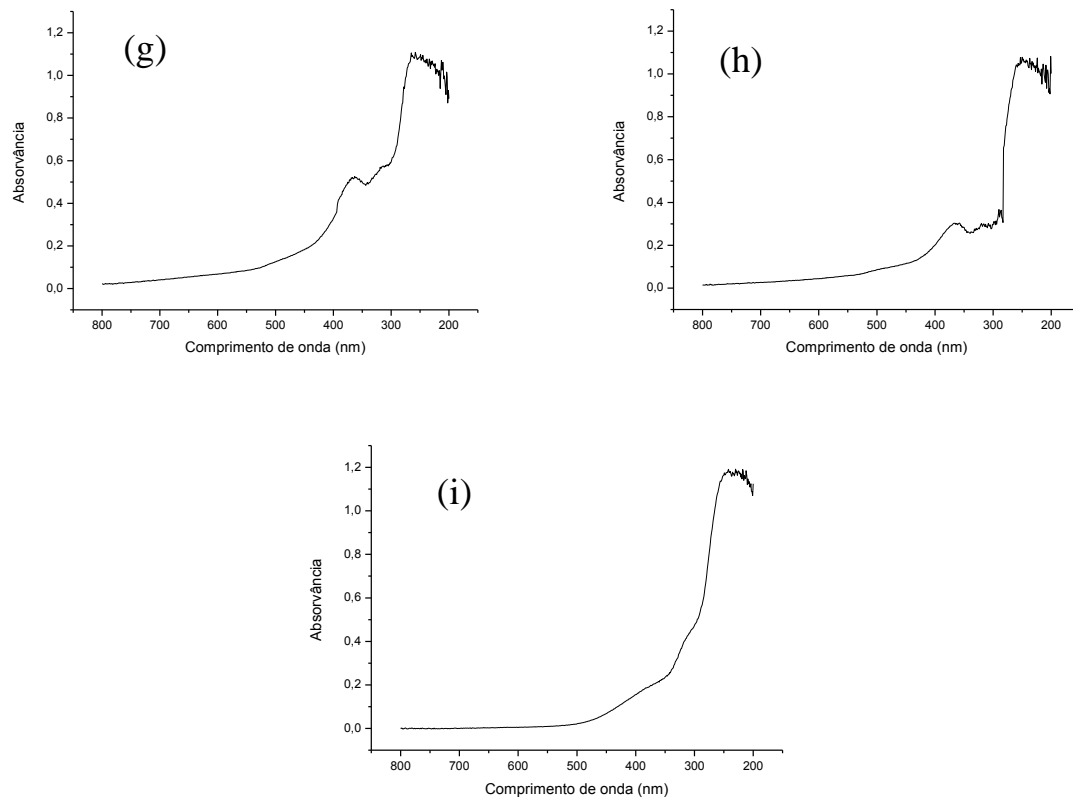


Figura 25. Espectros de absorção dos semicondutores (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, (c) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado, (d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado, (e) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com Pt, (f) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com Pt, (g) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com Ni, (h) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com Ni e (i) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI.

Tabela 7. Valores de energia de BG dos semicondutores

Semicondutor	Energia de BG
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	4,1
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI calcinado	3,6
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI decorado com Pt	4,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI decorado com Ni	3,9
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	3,9
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI calcinado	3,2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI decorado com Platina	3,8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI decorado com Níquel	3,7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI	3,9

A medida de área superficial específica das NPs foi realizada pela técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI a área superficial encontrada foi de 0,10 m<sup>2</sup>/g e o tamanho de poro foi de 128,77Å. Para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, os valores de área superficial e tamanho de poro foram de 0,52 m<sup>2</sup>/g e 137,62Å, respectivamente. Os valores de área superficial encontrados corroboram com os descritos por Souza<sup>44</sup>, sendo de 0,16 m<sup>2</sup>/g para Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e 0,23 m<sup>2</sup>/g para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI. Os resultados apresentados indicam uma baixa adsorção de N<sub>2</sub> nos microporos das NPs, podendo ser ocasionado pela forma com que o LI esteja aderido ao semicondutor.

A determinação da quantidade de metal presente na deposição por *sputtering* foi realizada pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama. Os valores obtidos foram de 0,004% (% massa) de níquel na amostra Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI com decoração de níquel por 30 segundos e de 0,119% (% massa) de platina na amostra Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI com decoração de platina por 120 segundos. Assim, foi entendido que as amostras decoradas com platina pelos tempos de 60 segundos e 30 segundos devem conter, respectivamente, 0,059 e 0,029%. Além disso, considerou-se que os valores obtidos resultados nessa técnica são os mesmos para os dois tipos de semicondutores, ou seja, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI.

### 4.3 FOTODEGRADAÇÃO

O método empregado nas reações de fotodegradação foi desenvolvido para suprir dois requerimentos: a reprodutibilidade e a possibilidade de acompanhamento cinético. Para obtenção da reprodutibilidade das reações de fotodegradação, os parâmetros instrumentais envolvidos foram ajustados para permanecerem inalterados durante os sucessivos experimentos. Já os parâmetros das reações, como pH, temperatura e dispersão das nanopartículas foram abordados de forma diferenciada, que será discutida a seguir.

Em relação ao pH do meio reacional, era esperado ser ácido, uma vez que os semicondutores possuem características ácidas devido ao ácido clorídrico formado *in situ*<sup>f</sup> durante a síntese. A confirmação da acidez do meio reacional veio quando houve a adição de semicondutor na solução do corante alaranjado de metila. A solução mudou imediatamente de coloração laranja amarelado para vermelho. A determinação do pH do meio reacional,

---

<sup>f</sup> Nota ao Leitor: *In situ* é uma expressão em Latim que significa “no lugar”. É usada na química para indicar que a reação ocorre durante o processo.

realizada com fita de pH, foi procedida com os semicondutores em água purificada, uma vez que medições nas soluções de corante tingiam o papel e tornavam impraticável a leitura. Os valores de pH obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de pH de 4 mg dos semicondutores em 4 mL de água

Semicondutor	pH
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI calcinado	7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI decorado com Platina por 120 s	3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI decorado com Níquel por 30 s	3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI calcinado	7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI decorado com Platina por 120 s	3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI decorado com Níquel por 30 s	3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem a presença de LI	3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial	7

Como esperado, as soluções contendo Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI obtiveram um pH ácido, devido a rota sintética adotada. A solução de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI também apresentou pH ácido. Já as soluções de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e dos semicondutores calcinados apresentaram um pH neutro. Assim, é possível concluir que quando existe evolução de HCl na rota sintética, as moléculas ficam aprisionadas nos poros da nanoestrutura. Porém, quando os semicondutores foram calcinados havendo a completa retirada de HCl, o pH da solução tornou-se neutro, uma vez que a estrutura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não interfere no pH do meio. A decoração com platina e níquel não teve efeito no pH.

Em relação à temperatura do sistema, verificou-se que o espectro de emissão da lâmpada utilizada emite intensamente na região do infravermelho. Com isso, decidiu-se não utilizar filtros de radiação, uma vez que em uma situação real de utilização da energia solar existe a presença da radiação infravermelha e o seu bloqueio elevaria, desnecessariamente, os custos da operação. Assim, a temperatura das reações de fotodegradação sofreu elevação a cada exposição à radiação proveniente da lâmpada.



Por fim, a etapa prévia às reações de fotodegradação onde ocorre a adsorção física do analito ao semicondutor até o alcance do equilíbrio, denominada agitação no escuro, torna-se impraticável com a utilização dos semicondutores sintetizados, devido às suas baixas áreas superficiais. Aliado a esse fato existe a necessidade de dispersão das NPs, procedimento realizado utilizando um banho de ultrassom previamente à realização das reações de fotodegradação. Com isso, optou-se apenas pela dispersão, desconsiderando o possível efeito ocasionado pela adsorção física. O estudo do efeito de diferentes tempos de dispersão das NPs em banho de ultrassom foi realizado apenas na solução do corante azul de metileno, e o melhor resultado foi usado para as reações com o corante alaranjado de metila.

A possibilidade de acompanhamento cinético deu-se com a utilização de uma cubeta de quartzo (10 mm) como reator das reações de fotodegradação. Assim, tornou-se possível a imediata medição de absorvância dos corantes em função do comprimento de onda pelo espectrofotômetro de UV-Vis nos diferentes intervalos de tempo de irradiação durante uma reação. Ou seja, em cada intervalo de irradiação existe uma absorvância máxima que, por meio da lei de Lambert-Beer e a respectiva constante de absorvância molar ( $\epsilon$ ) encontrada na curva de calibração, foi convertida a concentração da solução ( $C$ ). Após o término da reação, e obtenção da concentração em cada intervalo de tempo, foram realizados os cálculos de três expressões matemáticas: a concentração da solução pela concentração inicial da solução ( $C/C_0$ ), a porcentagem de degradação da solução e o logaritmo natural da concentração pela concentração inicial ( $\ln(C/C_0)$ ). Além disso, identificou-se na curva gerada pelo gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo de reação o comportamento cinético de pseudo primeira ordem, e com isso, o valor do coeficiente angular da regressão linear dos pontos dessa curva constitui igualdade à constante de velocidade da reação ( $k$ ).

Devido ao erro da técnica, ao possível erro do método adotado e à baixa concentração das soluções de corante, adotou-se uma margem de erro de 10%. O término das reações de fotodegradação ocorria quando a leitura no espectrofotômetro na faixa de absorção máxima escolhida tornava-se impraticável. Porém, obedecendo à margem de erro, os valores de  $k$  foram determinados quando a porcentagem de degradação chegava à 90%.

#### **4.3.1 Curva de calibração**

A necessidade da realização da curva de calibração deve-se à conversão do resultado obtido pelo espectro em um valor físico. Assim, por meio da lei de Lambert-Beer, o valor da

concentração de qualquer ponto em um espectro de fotodegradação pode ser conhecido, mesmo que este último seja dado em absorvância por comprimento de onda. Devido ao comportamento linear que os analitos possuem em baixas concentrações, torna-se possível o cálculo do coeficiente de extinção molar (também conhecido como absortividade molar ( $\epsilon$ )), uma vez que este é o coeficiente angular da reta resultante da regressão linear dessa tendência.

A determinação da absortividade molar dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila foi realizada pela análise de sete soluções dos corantes em diferentes concentrações. Os resultados de absorvância máxima em 664 nm, para o azul de metileno, e 464 nm, para o alaranjado de metila, estão apresentados nos Anexos 2 e 3, respectivamente. O coeficiente de extinção molar gerado pela regressão linear da curva forneceu o valor de  $67420 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  para o azul de metileno e  $23980 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  para o alaranjado de metila.

#### **4.3.2 Fotodegradação do azul de metileno**

A primeira reação de fotodegradação utilizando o corante azul de metileno foi realizada sem a presença de semicondutor e em pH neutro, para que fosse conhecido o efeito da radiação sobre o corante. Essa reação foi denominada Branco. As curvas geradas pela análise do Branco estão apresentadas na Figura 26. Pode-se perceber que a degradação do corante ocorre pela exposição à radiação emitida pela lâmpada de Xe. O valor médio de  $k$  encontrado foi de  $0,111 \text{ min}^{-1}$  e um percentual médio de degradação de 91,5%. Ou seja, reações eficazes de fotodegradação do corante azul de metileno utilizando semicondutores no método desenvolvido devem possuir valores de  $k$  maiores que o valor de  $k$  do Branco. Quando a reação de fotodegradação do corante azul de metileno ocorreu sem semicondutor, porém em pH ácido, houve uma pequena diminuição no valor de  $k$ , sendo este de  $0,090 \text{ min}^{-1}$  (percentual médio de degradação de 94,3%). Ou seja, a acidez do meio não interfere significativamente na degradação do corante apenas pela ação da radiação.

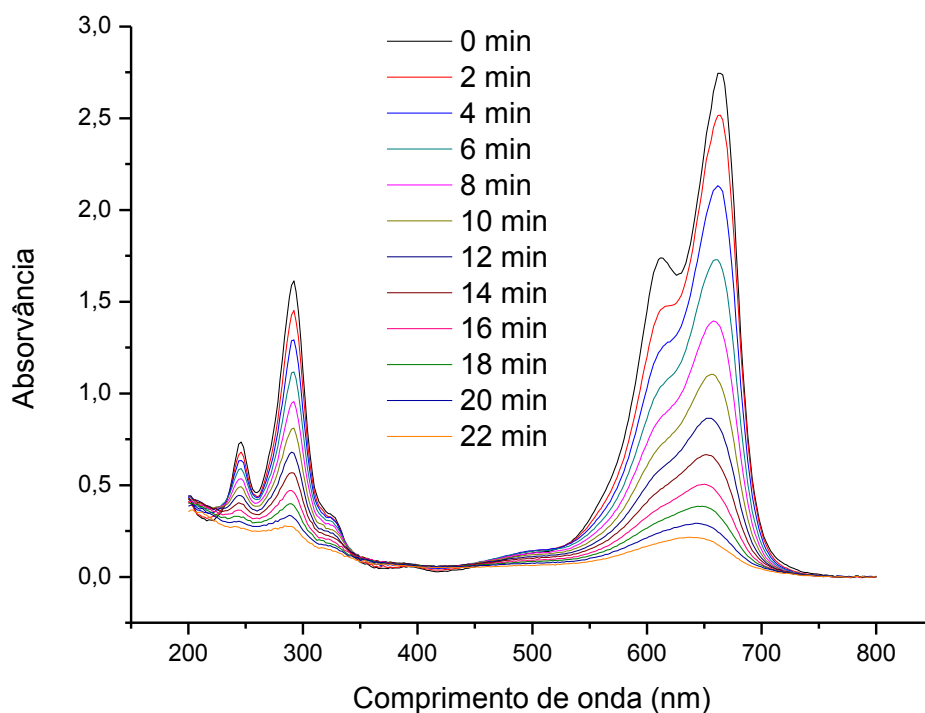


Figura 26. Espectros de absorção em diferentes tempos da reação de degradação do azul de metileno na ausência de semicondutor, denominada Branco.

Antes de irradiar a cubeta, dois procedimentos padrão eram realizados para certificação da análise. Em um primeiro momento, preenchia-se parcialmente a cubeta com azul de metileno e media-se a absorvância. Após, colocava-se o semicondutor e uma nova medida era realizada. As duas curvas geradas nessas duas análises estão apresentadas na Figura 27. Pode-se entender que os dois espectros são idênticos, exceto pela absorção em 212 nm. Para os semicondutores calcinados, não houve o aparecimento dessa absorção e os espectros gerados foram idênticos ao espectro da solução azul de metileno. Além disso, sabe-se que a transição eletrônica entre o último nível da BC e o primeiro da BV do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorre em 317 nm (equivalente a 3,9 eV). Dessa forma, conclui-se que o aparecimento dessa absorção em 212 nm está associado à transição eletrônica  $\pi,\pi^*$  ocorrida no LI presente nos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e seus respectivos decorados.

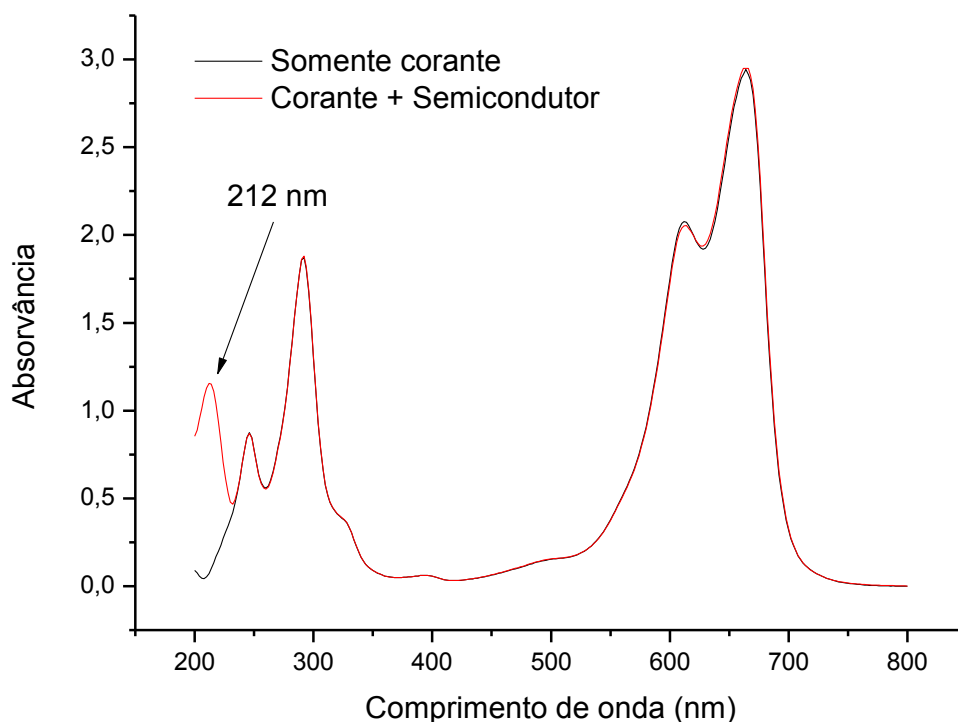


Figura 27. Espectro de absorção do azul de metileno (em preto) e do azul de metileno na presença de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI ou de seus respectivos decorados (em vermelho).

#### 4.3.2.1 Estudo do tempo da dispersão das nanopartículas

Quando os semicondutores nanoparticulados são colocados em uma solução aquosa, as NPs que estão aglomeradas continuam juntas e não ocorre a dispersão do material pela simples mudança de meio. Essa tendência prejudica as reações fotocatalíticas, uma vez que quando as NPs estão juntas há uma menor superfície de contato entre elas e a solução aquosa. Com isso, ocorre uma maior competição de processos fotoquímicos, uma vez que a disponibilidade do par elétron-lacuna na superfície do semicondutor para as reações de fotodegração é menor. Por esses motivos, expõe-se a solução preparada a um banho de ultrassom previamente às reações de fotodegradação. Dessa maneira, ocorre a dispersão das NPs, garantindo o aumento do contato da área superficial dos semicondutores sintetizados com a solução do corante.

Assim, investigou-se a dispersão das NPs nos tempos de 30, 20, 10 e 5 minutos, sendo que nos tempos de 30 e 20 minutos não houve reações de duplicata. Além disso, para fins de

comparação, realizou-se uma reação com o semiconductor  $Ta_2O_5$  DMI sem a dispersão das NPs em banho de ultrassom. O resultado cinético dessa última reação foi próximo ao obtido pelo Branco, com um valor de  $k$  igual a  $0,136 \text{ min}^{-1}$  (percentagem média de degradação igual a 93,0%). As melhores reações do semiconductor  $Ta_2O_5$  DMI em cada tempo de dispersão no ultrassom e do Branco, juntamente com a reação sem dispersão foram plotadas em um gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo de degradação, disponível na Figura 28. Pela comparação das curvas, pode-se perceber que menores tempos de ultrassom são mais eficientes na dispersão das NPs de  $Ta_2O_5$  DMI. Além disso, a reação de cinco minutos foi pelo menos duas vezes mais rápida que a reação sem dispersão, comprovando a necessidade da dispersão das NPs previamente às reações de fotodegradação.

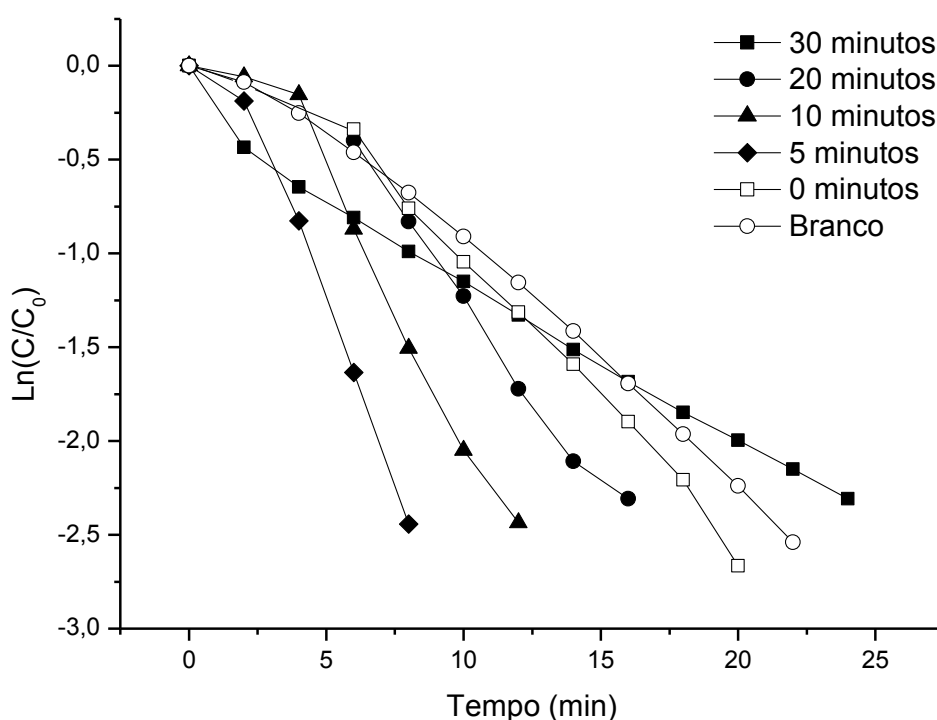


Figura 28. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semiconductor  $Ta_2O_5$  DMI em diferentes tempos de exposição no ultrassom e do Branco.

As melhores reações do semiconductor  $Ta_2O_5$  BMI em cada tempo de dispersão no ultrassom (as reações de 30, 20 e 10 minutos não foram realizadas em duplicatas) também foram plotadas em um gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo de degradação, juntamente com a reação Branco (Figura 29). Analisando as curvas geradas, pode-se entender que as

reações com diferentes tempos de dispersão apresentaram velocidades de degradação próximas entre si e pelo menos duas vezes mais rápidas que o Branco. Os valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do corante ao término das reações em diferentes tempos de ultrassom, para os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, estão apresentados na Tabela 9.

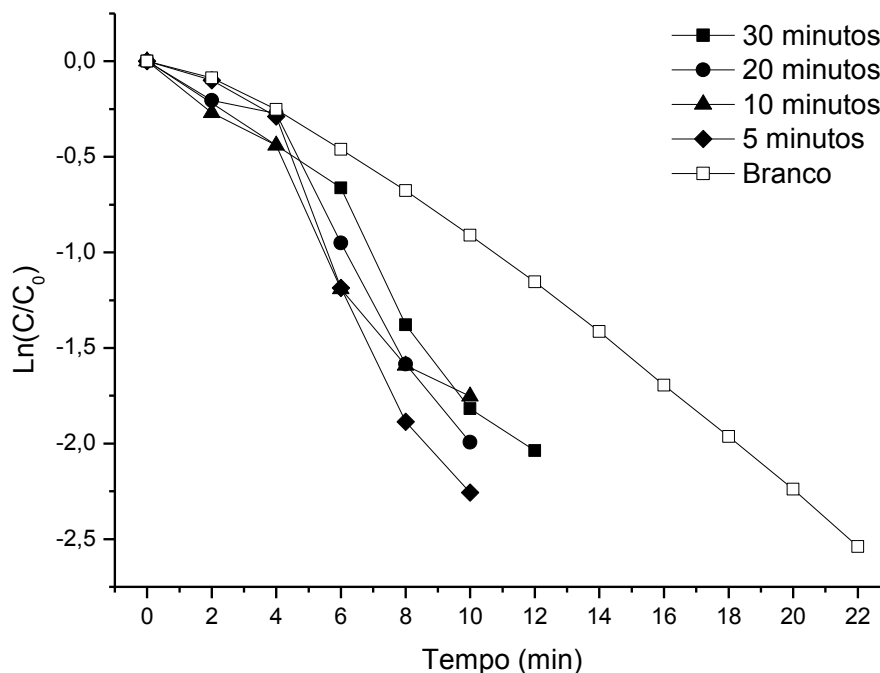


Figura 29. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semiconductor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI dispersos em diferentes tempos no ultrassom e do Branco.

Tabela 9. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI em diferentes tempos de dispersão no ultrassom

		Tempo de dispersão no ultrassom (min)			
		5	10	20	30
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,300	0,188	0,157	0,089
	Degradação (%)	92,3	90,6	90,0	90,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,213	0,192	0,211	0,178
	Degradação (%)	85,6	82,6	86,3	86,95

Por ter apresentado os melhores resultados nos dois semicondutores, escolheu-se o tempo de ultrassom de 5 minutos para as posteriores reações de fotodegradação. Assim, foi possível a otimização no método empregado, com uma economia de tempo no processo. Além disso, os resultados obtidos comprovam a eficácia do método adotado e caráter fotodegradativo dos semicondutores utilizados.

#### 4.3.2.2 Efeito da quantidade de semicondutor

Para conhecer o efeito que a quantidade de semicondutor promove na fotodegradação do corante azul de metileno, alterou-se a concentração de semicondutor na solução, de 1,0 para 0,5 e 0,25 mg/mL. O resultado dos testes de variação da quantidade do semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI pode ser visualizado nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Os valores de *k* médio e as percentagens de degradação média dessas reações estão apresentados na Tabela 10.

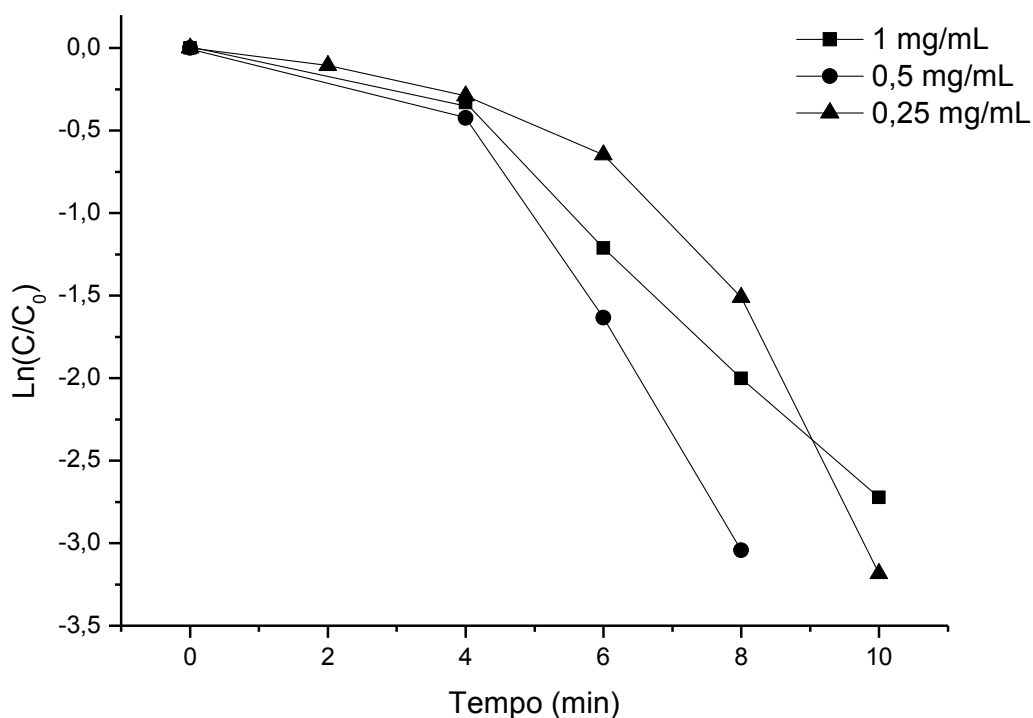


Figura 30. Gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI em diferentes quantidades.

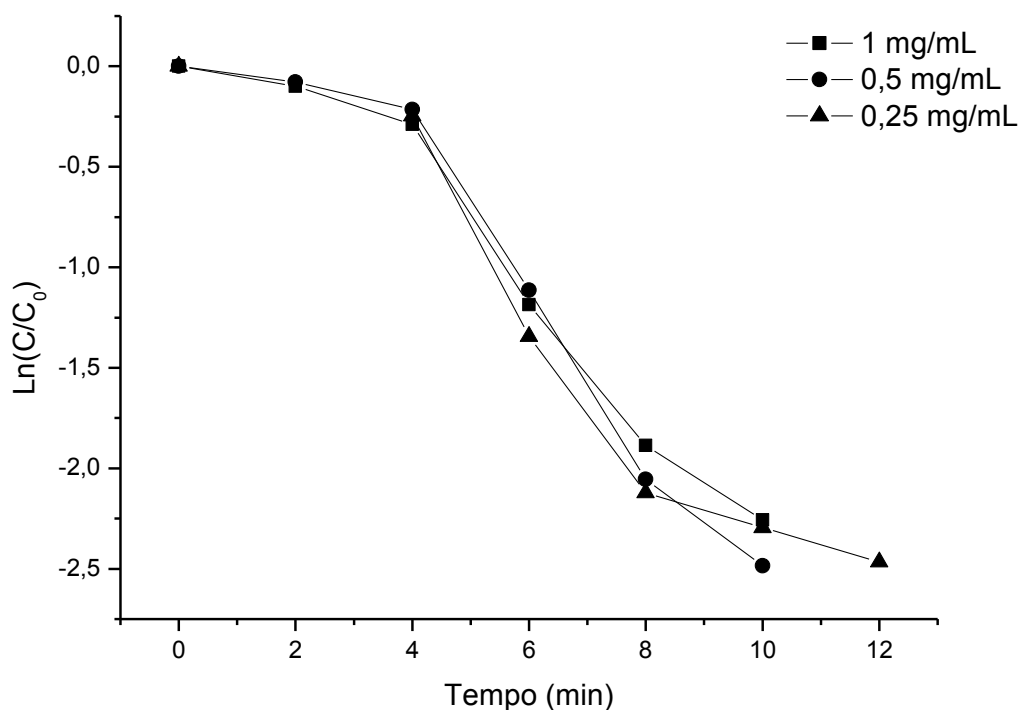


Figura 31. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor  $Ta_2O_5$  BMI em diferentes quantidades.

Tabela 10. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com  $Ta_2O_5$  DMI e  $Ta_2O_5$  BMI utilizando diferentes quantidades de semicondutor

		Quantidade de semicondutor (mg)		
		4	2	1
$Ta_2O_5$ DMI	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,300	0,326	0,341
	Degradação (%)	92,3	94,4	94,5
$Ta_2O_5$ BMI	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,213	0,272	0,193
	Degradação (%)	85,6	91,1	91,2

No caso do  $Ta_2O_5$  DMI, obteve-se melhores resultados de  $k$  médio para menores quantidades de semicondutor. Além disso, o percentual de degradação do azul de metileno foi maior para 2 e 1 mg do que para a quantidade de 4 mg. Para o semicondutor  $Ta_2O_5$  BMI, o uso de 1 mg ocasionou um aumento no tempo de reação e uma diminuição no valor de  $k$



médio, enquanto que utilizando 2 mg verificou-se o melhor desempenho. Esses resultados contribuem para o critério de reprodutibilidade, uma vez que reações conduzidas com 2 e 4 mg possuem valor de  $k$  médio semelhantes e as imprecisões na pesagem não afetam diretamente a reação. Ou seja, a hidratação dos semicondutores que ocorre pela presença do LI, intrinsicamente higroscópico, não afeta a cinética das reações e pode ser desconsiderada.

Durante a realização das sucessivas reações, percebeu-se um padrão nos intermediários formados durante a degradação pelos dois semicondutores. Os espectros de absorção obtidos ao final das reações envolvendo os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, junto com o espectro de absorção do corante azul de metileno, estão apresentados na Figura 32. Pode-se perceber que, ao final de uma reação utilizando o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, a absorção dos intermediários formados pela degradação é intensa e crescente desde 600 nm. Em comparação, a absorção dos intermediários formados pela degradação nas reações utilizando o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI é pouco intensa na região de 800 a 300 nm. Com relação à absorção dos intermediários formados pela degradação do azul de metileno sem a presença de semicondutor (Figura 26), foi constatado que, quando utilizado os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, ocorre um amplo aumento de absorção pelos intermediários na região UV, abaixo de 400 nm. Esse efeito não foi observado nos semicondutores calcinados, pelo contrário, a ausência de LI promoveu um padrão de absorção dos intermediários semelhante ao comportamento apresentado pela degradação do azul de metileno sem semicondutor.

Para entender a influência que o LI promove na fotodegradação, irradiou-se pelo mesmo método uma solução de 5% (% massa) de cada LI durante 20 minutos. As curvas de degradação geradas para os LIs DMI.Cl e BMI.Cl estão apresentadas nos Anexos 4 e 5, respectivamente. Os dois LIs quando degradados geraram intermediários com absorções semelhantes entre si e ambos abaixo de 400 nm. Ou seja, a absorção na região de comprimentos de onda menores que 400 nm dos intermediários formados nas reações utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI pode ser originária da degradação dos LIs. Porém, a degradação do LI não interfere no padrão de absorção a partir de 600 nm dos intermediários formados pelas reações utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI.

Com esses resultados, pode-se entender que a presença de LI interfere na formação dos intermediários no processo de fotodegradação e que o tamanho da cadeia lateral do cátion imidazólio produz intermediários distintos. O LI BMI.Cl, por ter uma cadeia lateral menor do que o LI DMI.Cl, possui uma maior hidrofiliabilidade e, possivelmente, permite uma interação diferente entre a área superficial do semicondutor, a água e o corante.

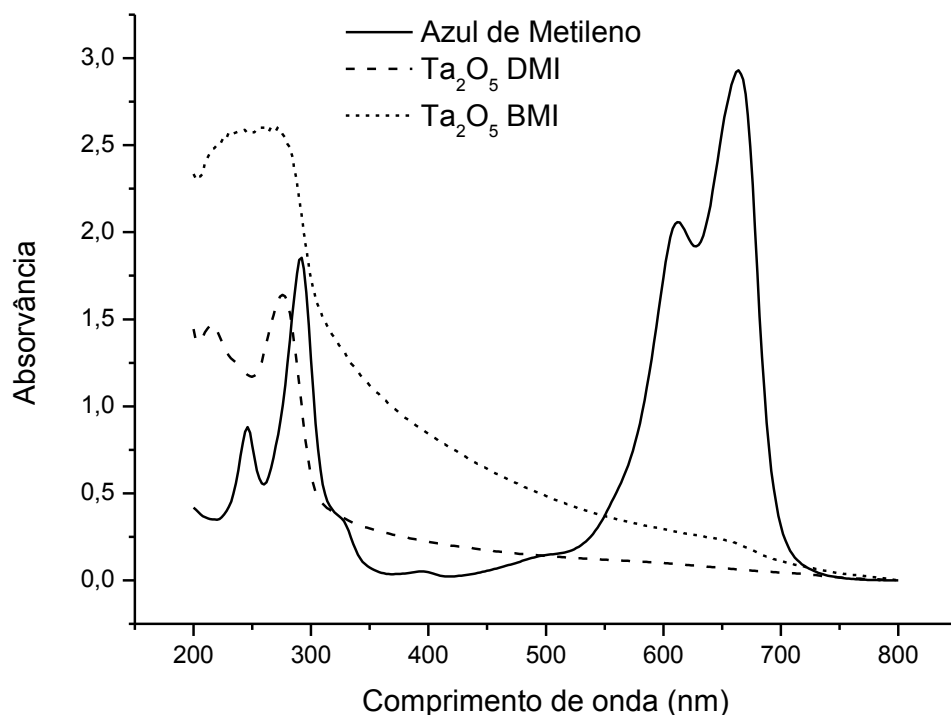


Figura 32. Comparação entre os espectros de absorção dos intermediários formados ao final das reações de degradação do azul de metileno com os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e o espectro de absorção do azul de metileno.

Além disso, realizou-se uma reação de fotodegradação da solução de azul de metileno com uma gota da solução 5% (% massa) de LI DMI, na ausência de semicondutor. As curvas de degradação da reação estão apresentadas no Anexo 6, enquanto o resultado da reação expresso em  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo de degradação estão apresentados no Anexo 7. O valor de  $k$  dessa reação foi igual a  $0,039 \text{ min}^{-1}$ , ou seja, valor menor do que o obtido pelo Branco. Entende-se que, neste caso, ocorre uma competição entre o corante e o LI pela radiação emitida e por esse motivo a cinética da reação é mais lenta.

#### 4.3.2.3 Estudo da temperatura

Para estudar o comportamento da temperatura no sistema, realizou-se uma reação com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e foi aferido a temperatura, seguido de imediata medição de absorvância, em cada intervalo de dois minutos, conforme apresentado no gráfico da Figura 33. A temperatura na

primeira medição foi de 25 °C. Porém, logo após o primeiro intervalo de tempo, essa aumentou para 37 °C. Na última medição esse valor foi de 41 °C. A variação entre os resultados obtidos foi de, no máximo, quatro graus, porém essa diferença pode ser atribuída à dispersão de calor no momento do aferimento. Considerando que durante todos os tempos de análise no espectrofotômetro ocorreu o resfriamento do reator atingindo temperatura próxima a 25 °C, pode-se entender que a exposição de dois minutos à radiação promove um aumento na temperatura de quase 20 °C. Esse resultado experimental é coerente, uma vez que a radiação infravermelha promove a excitação vibracional na água e, conseqüentemente, o seu aquecimento.

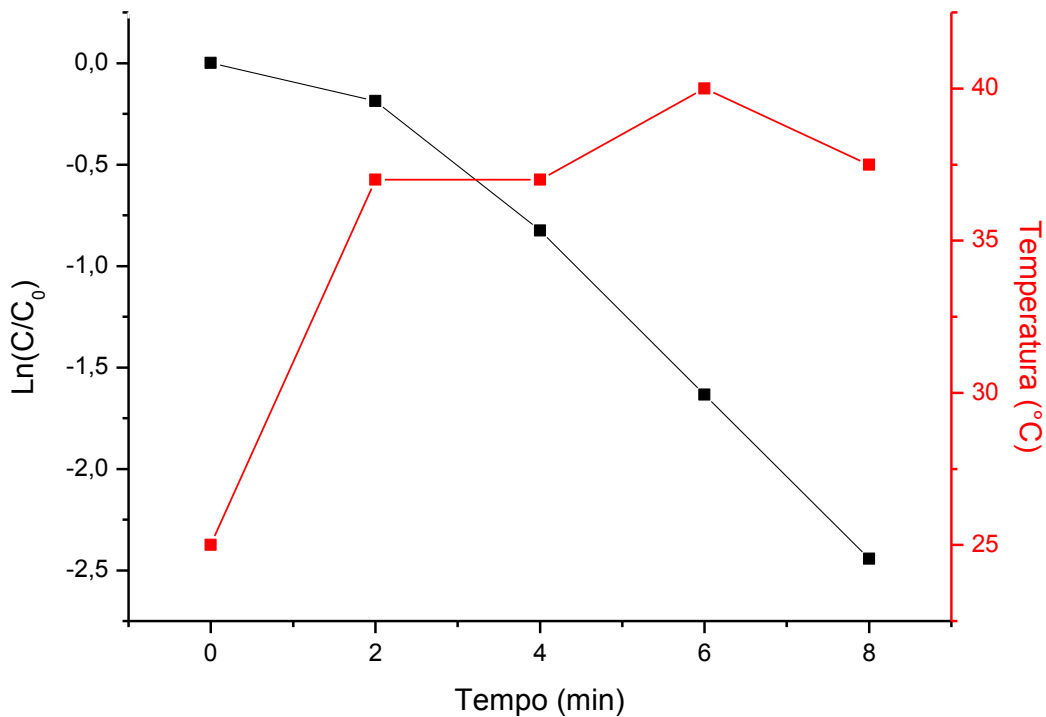


Figura 33. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo de reação de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor  $Ta_2O_5$  DMI; é mostrada também a temperatura do sistema em cada intervalo de tempo.

#### 4.3.2.4 Efeito da decoração do semicondutor

Devido à otimização dos resultados na produção de hidrogênio por *water splitting* gerados pelos semicondutores de óxido de tântalo decorados com platina (de acordo com

Souza<sup>44</sup>) e por níquel (segundo Gonçalves<sup>74</sup>), foi realizada a decoração por *sputtering* com esses dois metais no Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e no Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI. Os tempos de deposição foram de 30, 60 e 120 segundos para platina e 30 segundos para o níquel. Os resultados das reações de degradação utilizando os semicondutores decorados com a platina foram apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente para Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, e os valores de *k* médio e percentual médio de degradação estão apresentados na Tabela 11.

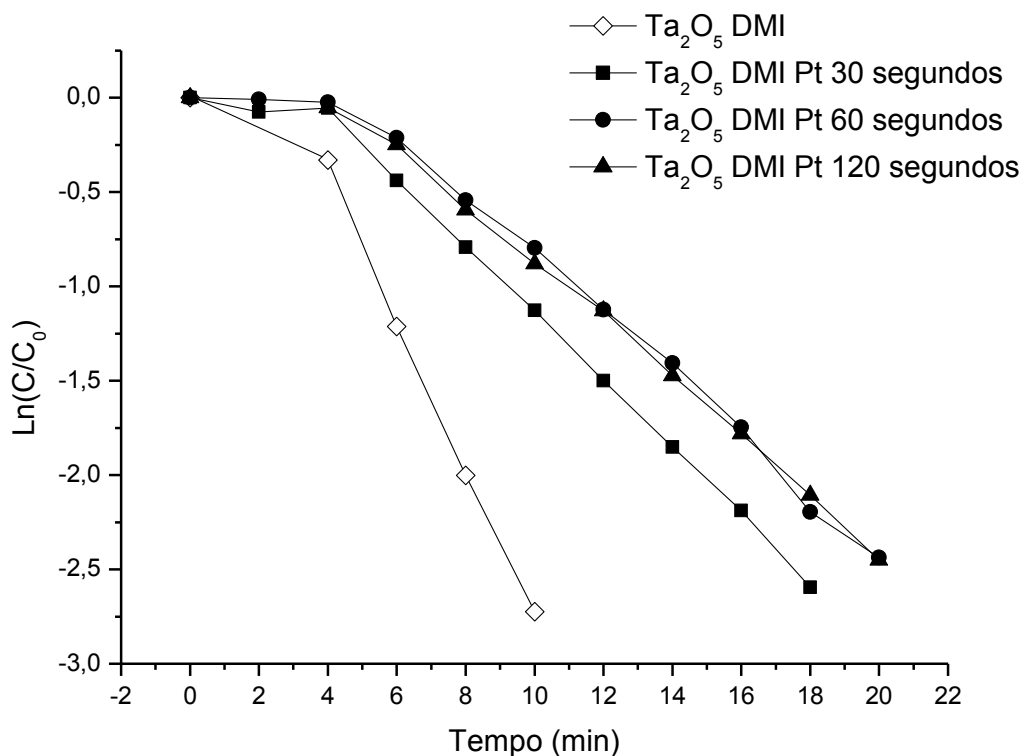


Figura 34. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e suas decorações com platina nos tempos 30, 60 e 120 segundos.

Ao contrário do esperado, a decoração do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI com platina não provocou uma otimização das reações de fotodegradação. O efeito percebido foi o aumento no tempo de degradação, a diminuição quase pela metade dos valores de *k* médio, e uma diminuição do volume de solução na cubeta. Segundo Souza<sup>44</sup>, os semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorados com platina foram os semicondutores que produziram a maior quantidade de hidrogênio pelo processo *water splitting*. Dessa forma, entende-se que ocorre uma competição entre os processos fotoquímicos, onde sugere-se que a produção de hidrogênio deve ocorrer de forma mais eficiente para esse semicondutor.

As reações com os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorados com platina apresentaram resultados de valor de *k* médio menores, porém próximos ao semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI puro. Apesar do volume de solução da cubeta também ter diminuído, possivelmente pela produção de hidrogênio, o processo de fotodegradação não sofreu alteração significativa em comparação aos semicondutores de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorados com platina.

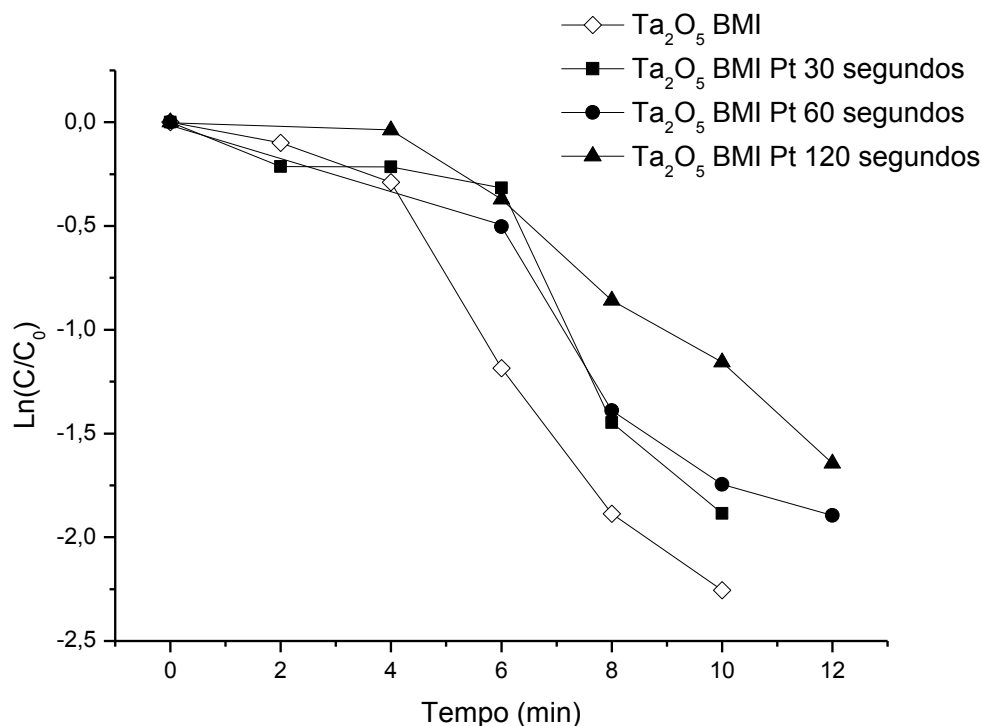


Figura 35. Gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e suas decorações com platina nos tempos 30, 60 e 120 segundos.

Tabela 11. Valores de *k* médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI utilizando diferentes tempos de deposição de platina

		Tempo de deposição de Platina (s)			
		0	30	60	120
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	0,300	0,139	0,123	0,121
	Degradação (%)	92,3	91,7	91,1	91,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	0,213	0,173	0,138	0,144
	Degradação (%)	85,6	86,5	83,3	83,7

Os resultados das reações de degradação utilizando os semicondutores decorados com níquel por 30 segundos pela técnica de *sputtering* foram apresentados na Figura 36 e seus valores de  $k$  médio e o percentual médio de degradação estão apresentados na Tabela 12.

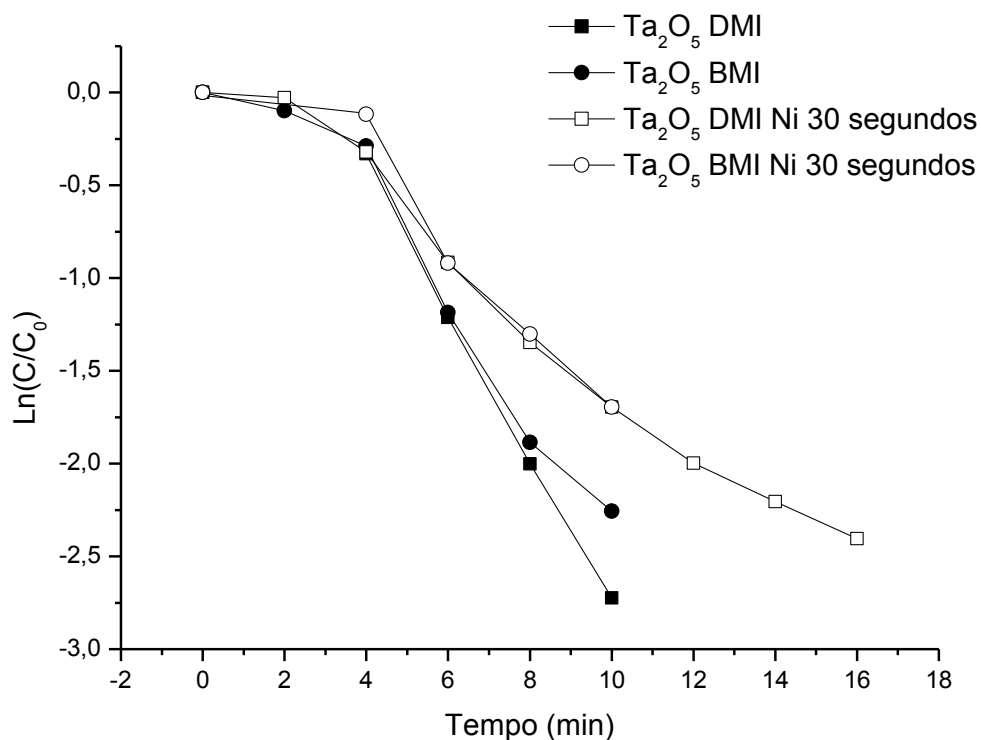


Figura 36. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e suas respectivas decorações com níquel.

Tabela 12. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI utilizando diferentes tempos de deposição de níquel

		Tempo de deposição de Níquel (s)	
		0	30
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,300	0,161
	Degradação (%)	92,3	90,5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,213	0,175
	Degradação (%)	85,6	82,1

As reações com os semicondutores decorados com níquel não apresentaram resultados otimizados em relação aos resultados obtidos sem decoração, embora o resultado do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI com deposição de 30 segundos tenha apresentado valor de *k* médio semelhante ao Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI. Além disso, os padrões de absorção dos intermediários formados pela degradação do azul de metileno utilizando os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI foram repetidos pelos semicondutores decorados com platina e com níquel.

#### **4.3.2.5 Calcinação, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e reações com líquido iônico**

Para suprir o questionamento da importância do LI residual na estrutura dos semicondutores sintetizados, foi realizada a calcinação do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI. Conforme apresentado anteriormente, esses semicondutores calcinados possuem a morfologia e tamanho médio de NP semelhante aos semicondutores originais, pH neutro e também não contém água adsorvida em sua estrutura. Os resultados das reações de fotodegradação utilizando os semicondutores calcinados foram apresentados na Figura 37, juntamente com os resultados dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e do Branco. Pela análise do gráfico, pode-se entender que as reações utilizando os semicondutores calcinados são, pelo menos, duas vezes mais lentas que as demais que utilizam semicondutor, além de ocasionar a diminuição da degradação do corante pela simples exposição à radiação.

Uma vez que os tamanhos médios de NP de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI são semelhantes aos análogos calcinados, e a hidratação dos semicondutores pelo efeito higroscópico do LI não altera os resultados cinéticos, é possível que os resultados obtidos com os semicondutores calcinados sejam causados pelo pH neutro do meio e pela ausência do LI. Para confirmar a hipótese envolvendo o pH do meio reacional, realizou-se duas reações, sendo a primeira realizada com o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, que possui pH ácido, e a segunda com o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, que possui pH neutro. O resultado comprovou que a acidez do meio influencia a cinética das reações de fotodegradação, uma vez que a reação com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI foi mais rápida que o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial. A ineficácia do semicondutor comercial também pode ser associada ao tamanho das partículas, estabelecidas em  $\leq 20 \mu\text{m}$ . Mesmo tendo um meio reacional ácido, o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI foi mais lento que as reações realizadas com os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI. Assim, é

possível entender que tanto o pH ácido quanto a presença de LI residual nos semicondutores são essenciais para uma maior velocidade nas reações de fotodegradação.

Os valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação das reações com os semicondutores calcinados, sintetizados sem LI e comercial estão apresentados na Tabela 13.

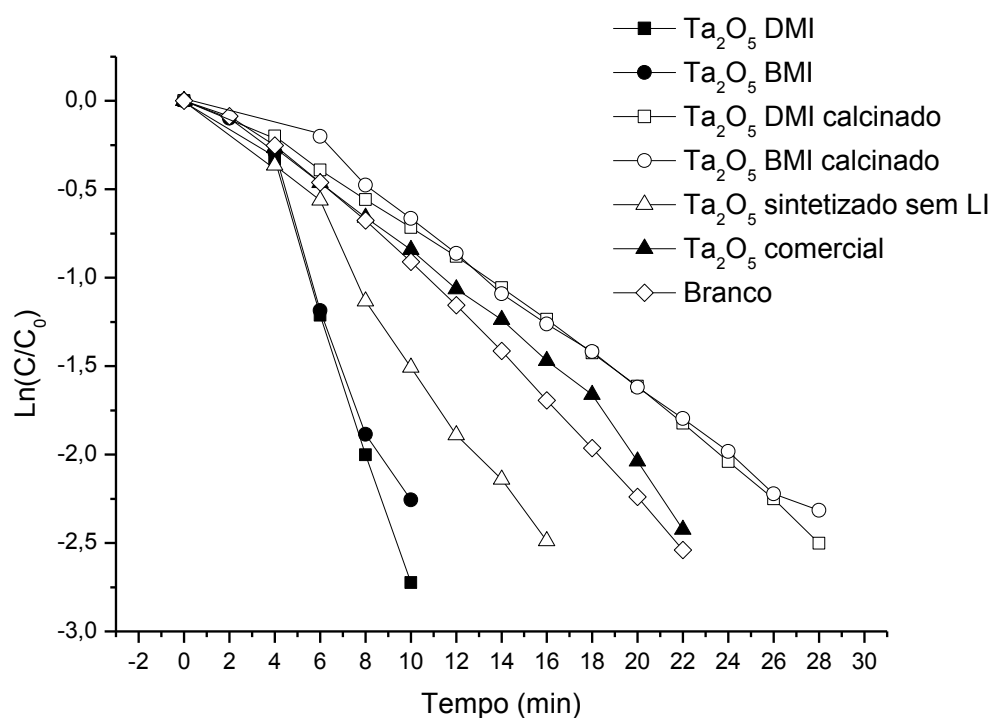


Figura 37. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do azul de metileno utilizando os semicondutores  $Ta_2O_5$  DMI,  $Ta_2O_5$  BMI, seus respectivos calcinados,  $Ta_2O_5$  sintetizado sem LI,  $Ta_2O_5$  comercial e o Branco.

Tabela 13. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do azul de metileno obtidos nas reações com  $Ta_2O_5$  DMI calcinado,  $Ta_2O_5$  BMI calcinado,  $Ta_2O_5$  sintetizado sem LI e  $Ta_2O_5$  comercial

	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Degradação (%)
$Ta_2O_5$ DMI	0,300	92,3
$Ta_2O_5$ BMI	0,213	85,6
$Ta_2O_5$ DMI calcinado	0,090	91,7
$Ta_2O_5$ BMI calcinado	0,083	90,4
$Ta_2O_5$ sintetizado sem LI	0,144	90,9
$Ta_2O_5$ comercial	0,103	90,7
Branco	0,111	91,5



### 4.3.3 Fotodegradação do alaranjado de metila

Assim como foi realizado com o corante anterior, a solução de alaranjado de metila foi exposta à radiação sem a presença de semicondutor e em pH neutro para verificar o seu comportamento degradativo. Conforme apresentado na Figura 38, a solução de alaranjado de metila sofreu uma degradação branda em comparação à degradação registrada pela solução de azul de metileno. A absorvância máxima inicial foi de 2,164, enquanto o valor após 10 minutos de degradação foi de 1,956. A diferença entre as absorções representa uma degradação inferior a 10%. Sendo assim, o tempo estimado para a completa degradação do corante é superior a 90 minutos. Ou seja, a degradação do corante alaranjado de metila sem a presença de semicondutor pode ser desprezada.

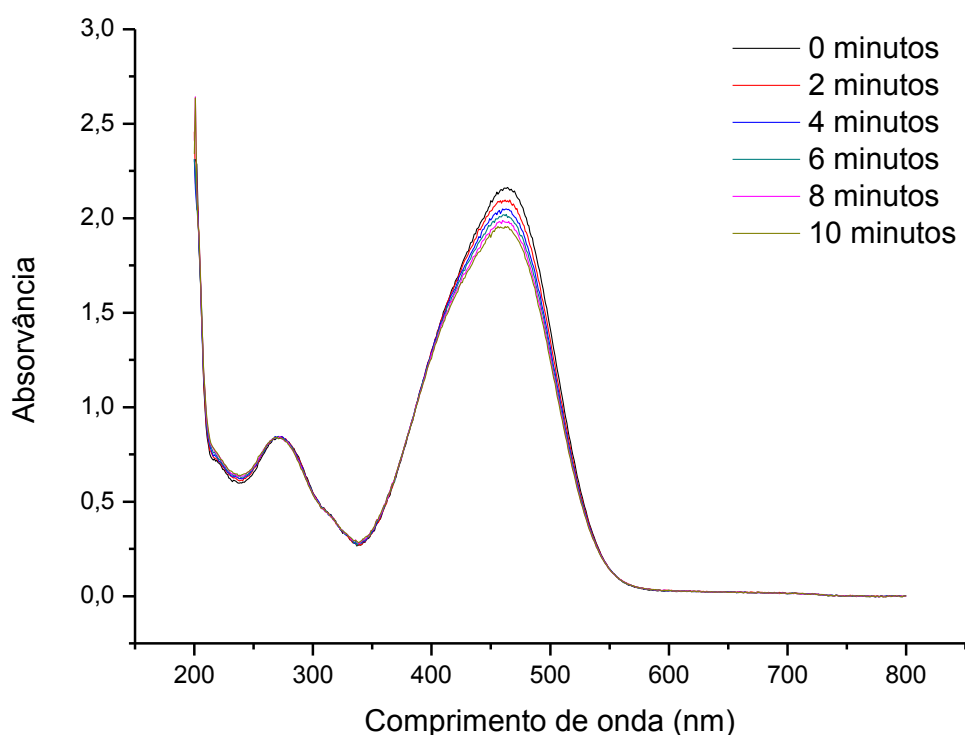


Figura 38. Espectros de absorção dos diferentes tempos de reação da degradação do alaranjado de metila na ausência de semicondutor.

Porém, sabendo que os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, suas respectivas decorações e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI apresentam pH 3 em solução, realizou-se a degradação do corante alaranjado de metila sem semicondutor em meio ácido. O resultado dessa reação foi uma degradação mais rápida em comparação ao meio neutro, com final em 32 minutos,

conforme apresentado na Figura 39. Essa reação recebeu o nome de Branco e obteve um valor de  $k$  igual a  $0,073 \text{ min}^{-1}$  e percentual de degradação igual a 92,5%.

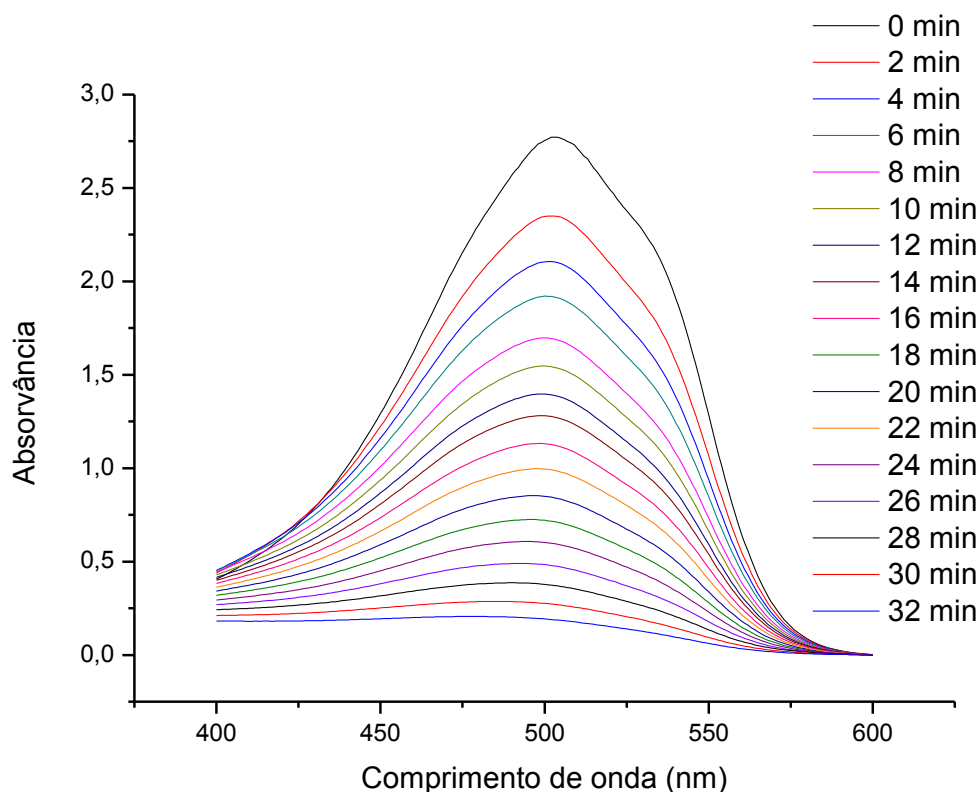


Figura 39. Espectros de absorção dos diferentes tempos de reação da degradação do alaranjado de metila na ausência de semicondutor e em meio ácido.

As reações de fotodegradação utilizando o corante alaranjado de metila foram procedidas de maneira idêntica que as reações utilizando o corante azul de metileno. Dessa forma, quando adicionado os semicondutores de caráter ácido à solução de alaranjado de metila, imediatamente houve a transição de cor para o vermelho. Além disso, a intensidade da absorção aumentou em comparação ao espectro de absorção da solução do corante puro. Esses dois efeitos são denominados, respectivamente, batocrômico e hiperacrômico. A razão para ocorrerem é devido à característica intrínseca do alaranjado de metila ser um indicador de pH e, de maneira análoga ao aparecimento do pico em 212 nm da solução de azul de metileno na Figura 40, comprova a presença dos semicondutor de caráter ácido. A adição dos semicondutores  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  comercial e dos calcinados não provocou nenhum deslocamento batocrômico e efeito hiperacrômico, pois em solução esses semicondutores apresentam pH neutro.

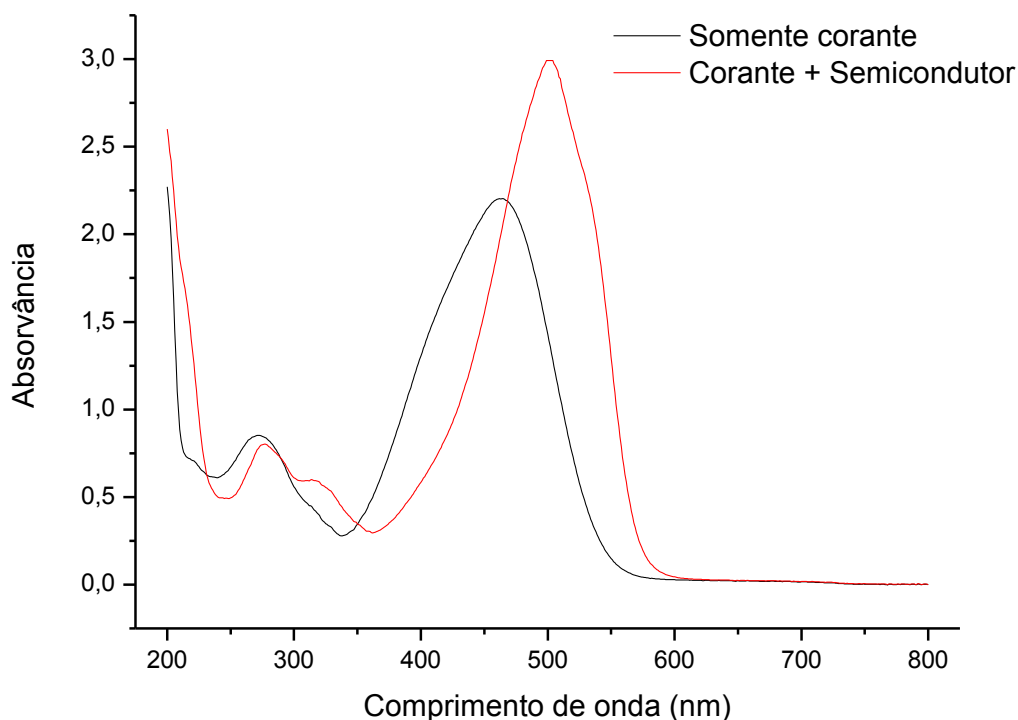


Figura 40. Deslocamento batocrômico e efeito hiperacrômico ocorrido no espectro do corante alaranjado de metila promovido pela adição dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, suas respectivas decorações e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI.

#### 4.3.3.1 Estudo do tempo da dispersão das nanopartículas

A dispersão dos semicondutores foi estudada com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI apenas no melhor tempo do estudo de dispersão para a degradação do azul de metileno. O resultado das reações com dispersão de cinco minutos e em sua ausência está apresentado na Figura 41. Pela análise do gráfico, pode-se entender que a ausência de dispersão das nanopartículas pelo ultrassom promove um efeito de degradação semelhante às reações análogas com dispersão, tornando a prática da dispersão desnecessária. Apesar disso, para manter o mesmo método adotado anteriormente, optou-se pela dispersão das NPs por cinco minutos nas reações de fotodegradação do alaranjado de metila. Além disso, pela análise do gráfico pode-se comprovar a capacidade fotodegradativa dos dois semicondutores, principalmente quando comparado ao Branco. Da mesma forma que ocorrido na degradação do azul de metileno, as reações realizadas com o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI mostraram-se mais eficientes do que as reações

realizadas com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI. Os valores de *k* médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila com os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI dispersos no ultrassom estão apresentados na Tabela 14.

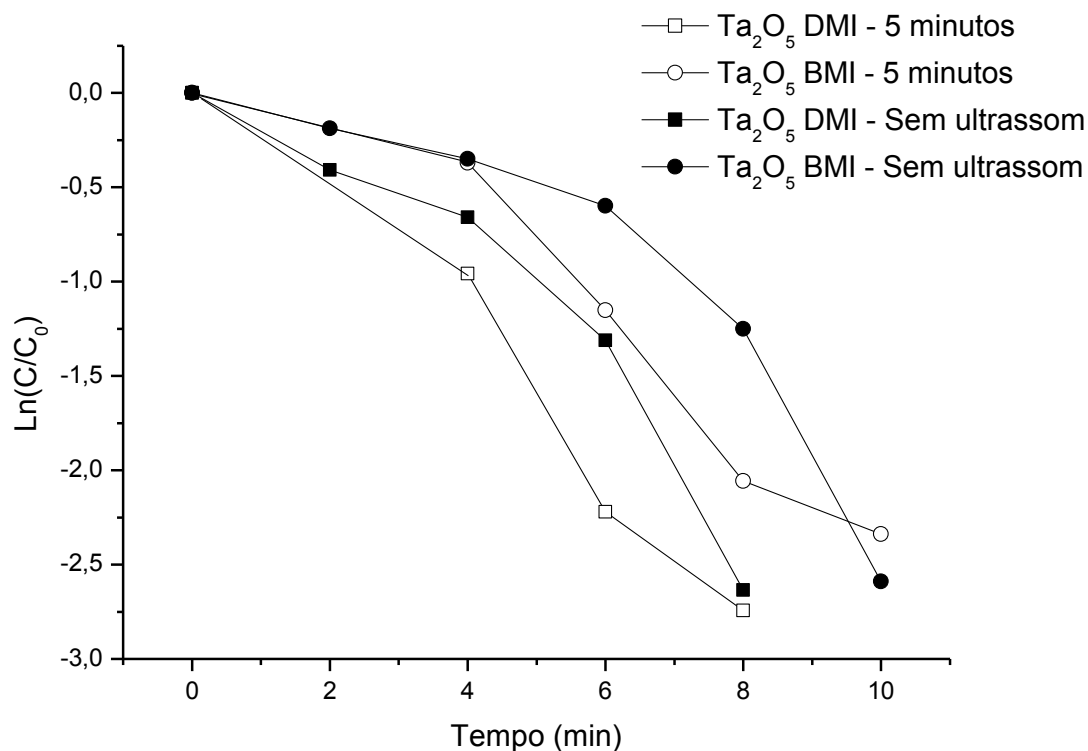


Figura 41. Gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI com e sem dispersão no ultrassom.

Tabela 14. Valores de *k* médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI no estudo de tempo de dispersão no ultrassom

		Tempo de dispersão no ultrassom (min)	
		0	5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	0,308	0,349
	Degradação (%)	92,8	93,3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	0,233	0,240
	Degradação (%)	92,4	90,2

#### 4.3.3.2 Efeito da decoração do semiconductor

Os resultados do estudo do efeito promovido pela decoração com platina nos tempos de 30, 60 e 120 segundos dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI nas reações de fotodegradação do alaranjado de metila são apresentados nas Figuras 42 e 43, respectivamente. Diferente do resultado com o corante azul de metileno, a decoração de platina nos semicondutores não provocou nenhum efeito nas reações. Os valores de *k* médio e percentual médio de degradação dessas reações estão apresentados na Tabela 15.

Já os resultados do estudo do efeito promovido pela decoração com níquel no tempo de 30 segundos dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI nas reações de fotodegradação do alaranjado de metila estão apresentados na Figura 44. A decoração de níquel do semiconductor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI apresentou um *k* médio maior, enquanto a decoração do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI obteve um valor de *k* médio menor. Os valores de *k* médio e percentual médio de degradação dessas reações estão apresentados na Tabela 16.

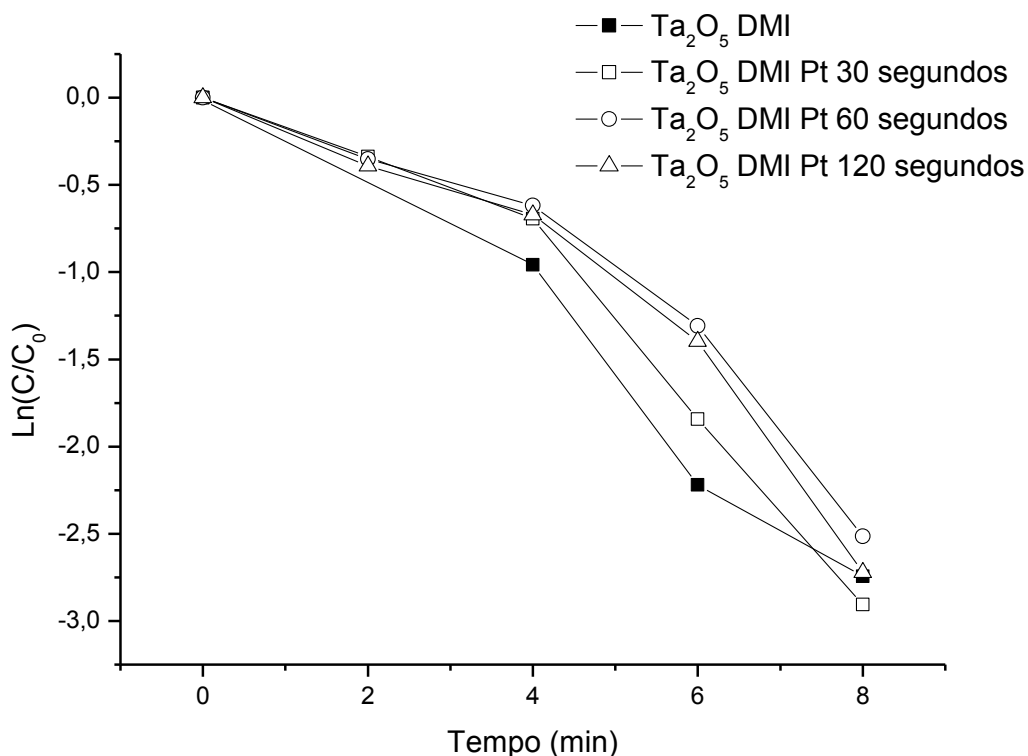


Figura 42. Gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando o semiconductor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e suas respectivas decorações com platina nos tempos de 30, 60 e 120 segundos.

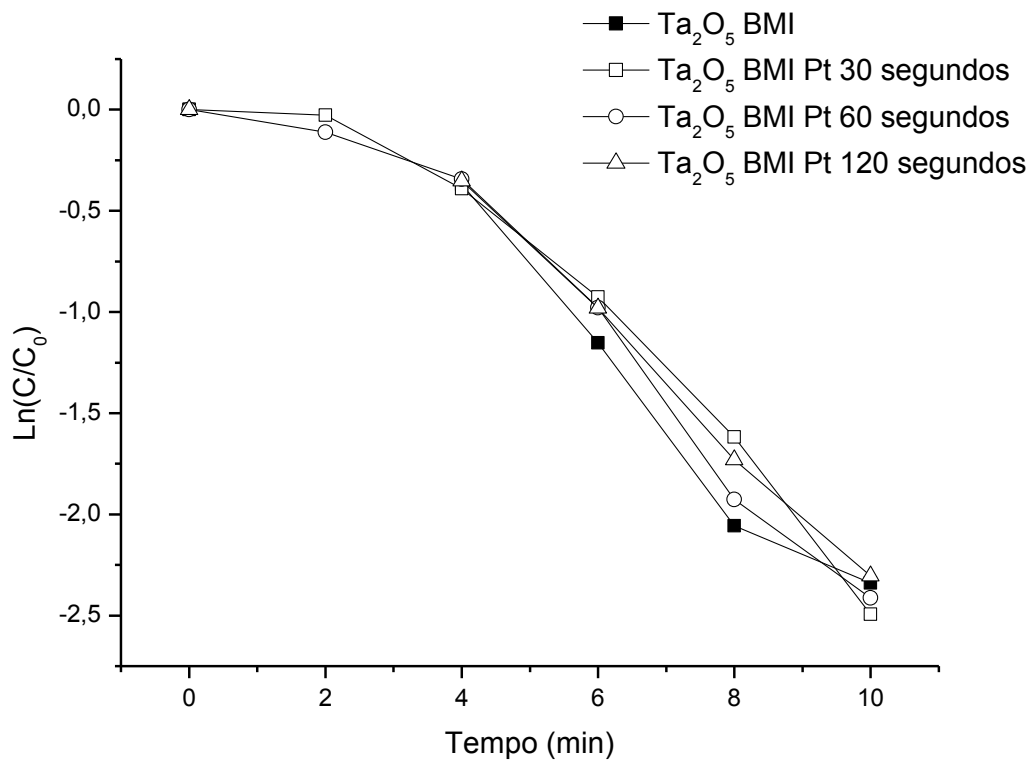


Figura 43. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando o semiconductor  $Ta_2O_5$  BMI e suas respectivas decorações com platina nos tempos de 30, 60 e 120 segundos.

Tabela 15. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com  $Ta_2O_5$  DMI e  $Ta_2O_5$  BMI no estudo de diferentes tempos de deposição de platina

		Tempo de deposição de Platina (s)			
		0	30	60	120
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,349	0,342	0,295	0,320
	Degradação (%)	93,3	93,3	91,4	94,6
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,240	0,236	0,257	0,236
	Degradação (%)	90,2	89,2	91,5	89,1

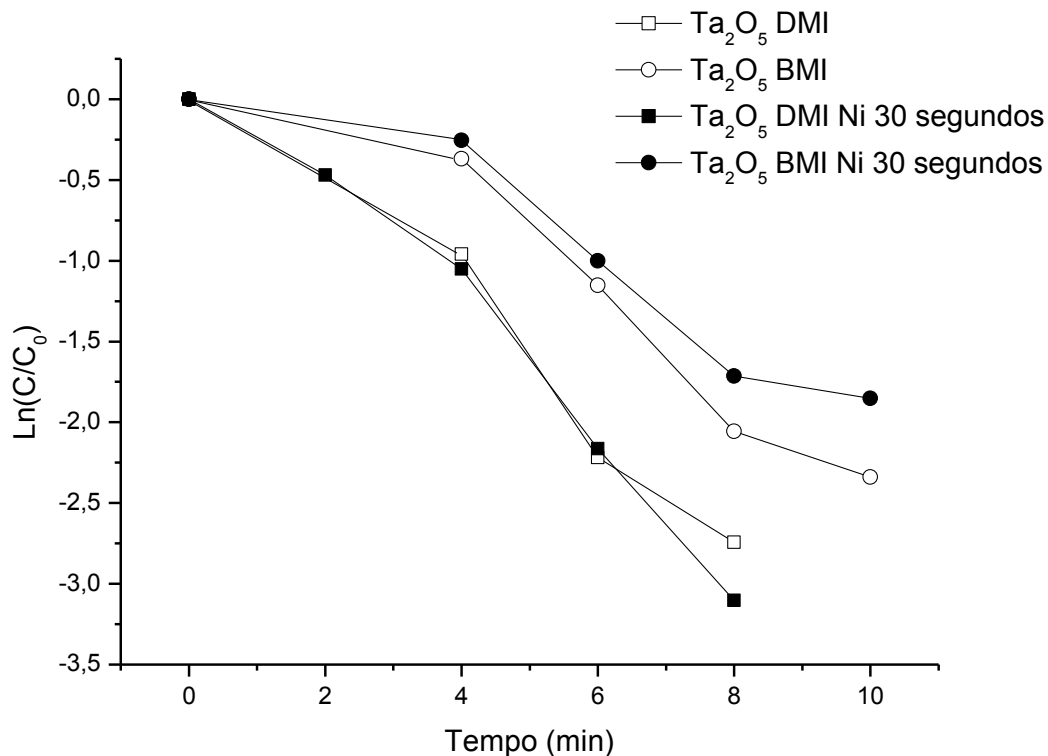


Figura 44. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e suas respectivas decorações com níquel.

Tabela 16. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI no estudo de diferentes tempos de deposição de níquel

		Tempo de deposição de Níquel (s)	
		0	30
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,349	0,394
	Degradação (%)	93,3	95,3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,240	0,178
	Degradação (%)	90,2	80,4

Apesar do  $k$  médio da reação com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI ter apresentado um valor menor do que a reação com o semiconductor análogo sem decoração, o espectro de absorção no final da reação sugeriu que os intermediários formados pela degradação fossem semelhantes ao

comportamento dos intermediários formados na reação de degradação do azul de metileno pelo semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, conforme apresentado na Figura 45. Esse comportamento apenas foi visível no semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com níquel. Por essa razão e somado ao fato de que o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com níquel foi o melhor resultado cinético obtido, decidiu-se realizar o estudo da quantidade de semicondutor com esses dois semicondutores.

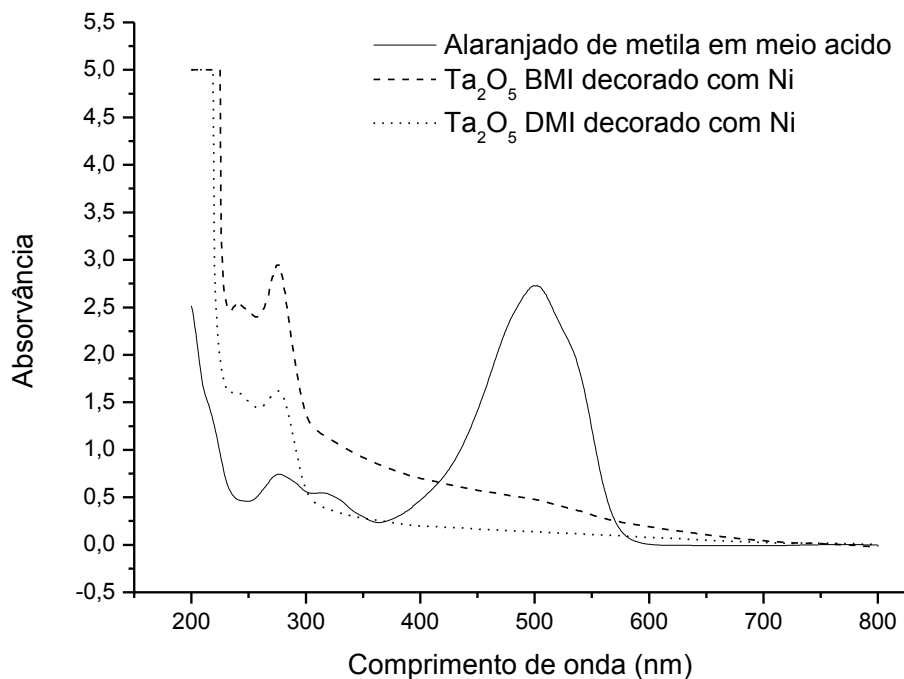


Figura 45. Comparação entre os espectros de absorção dos intermediários formados ao final das reações de degradação do alaranjado de metila com os semicondutores decorados com níquel Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e o espectro de absorção do alaranjado de metila em pH 3.

#### 4.3.3.3 Efeito da quantidade de semicondutor

Para realizar o estudo do efeito de diferentes quantidades de semicondutor nas reações de fotodegradação de alaranjado de metila, alterou-se a concentração de semicondutor pela concentração da solução, de 1 para 0,5 e 0,25 mg/mL. O resultado das reações utilizando os semicondutores decorados com níquel Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI pode ser visualizado nas Figuras 46 e 47, respectivamente. Os valores de *k* médio e as percentagens de degradação média dessas reações estão apresentados na Tabela 17.



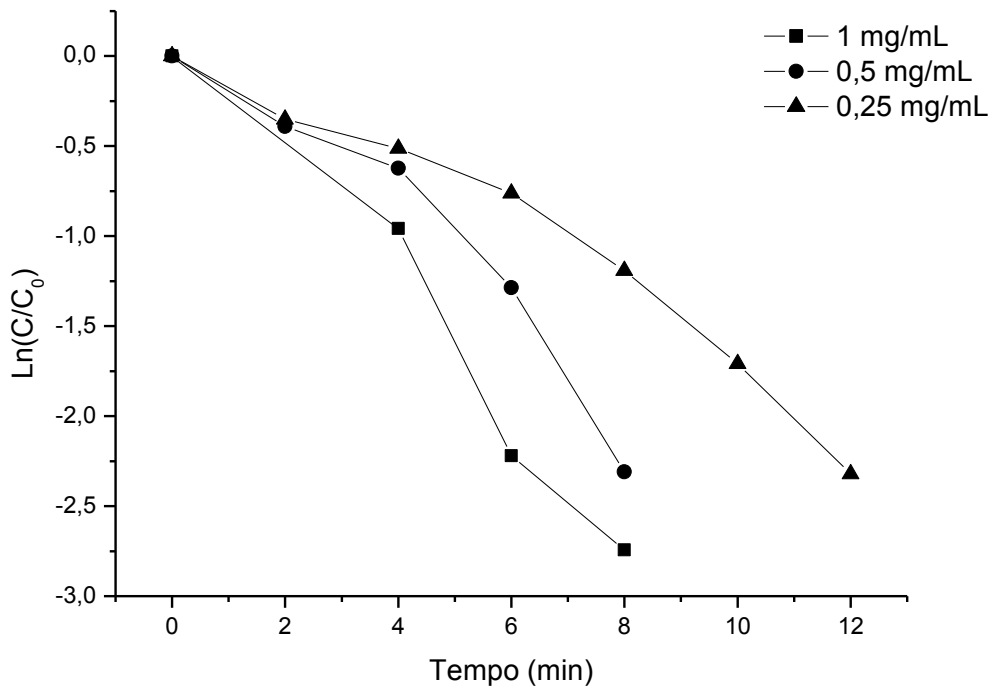


Figura 46. Gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando diferentes quantidades de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  DMI decorado com níquel.

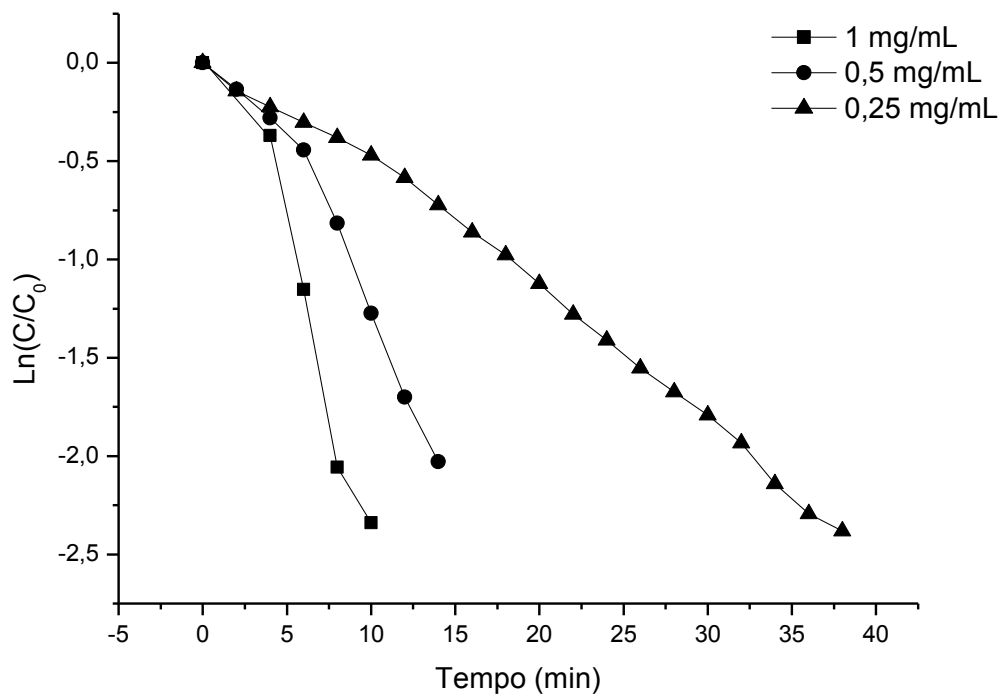


Figura 47. Gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando diferentes quantidades de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI decorado com níquel.

Opostamente ao estudo da quantidade de semicondutor nas reações com o corante azul de metileno, para as reações utilizando o alaranjado de metila a diminuição da quantidade de semicondutor provocou uma diminuição na cinética da reação. O valor de  $k$  médio obtido para a quantidade de 1 mg foi metade do valor observado na presença de 4 mg do semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com níquel, enquanto que para a reação com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com níquel, foi quase um terço.

Os espectros de absorção dos intermediários das reações realizadas com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com níquel seguiram o comportamento descrito anteriormente.

Tabela 17. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorados com níquel no estudo de diferentes quantidades de semicondutor

		Quantidade de semicondutor (mg)		
		4	2	1
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,394	0,254	0,155
	Degradação (%)	95,3	90,8	91,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,178	0,139	0,057
	Degradação (%)	80,4	81,6	90,3

#### 4.3.3.4 Calcinação, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e reações com líquido iônico

As reações realizadas com os semicondutores calcinados e o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial não foram capazes de degradar o corante alaranjado de metila. Os espectros de cada intervalo de degradação dessas reações foram semelhantes aos obtidos pela degradação do corante sem semicondutor em pH neutro e, as reações foram interrompidas após 10 minutos. Apesar dos semicondutores calcinados possuírem diâmetro médio semelhante aos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, eles divergem em valores de pH. Outra possível razão para essas reações não terem acontecido é a ausência de LI. Para confirmar esse argumento, realizou-se reações com os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI com uma gota de solução 5% DMI.Cl, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI com uma gota de solução 5% BMI.Cl e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial em meio ácido. Os resultados dessas reações podem ser visualizados na Figura 48.

Os valores de  $k$  médio e as percentagens de degradação média dessas reações estão apresentados na Tabela 18.

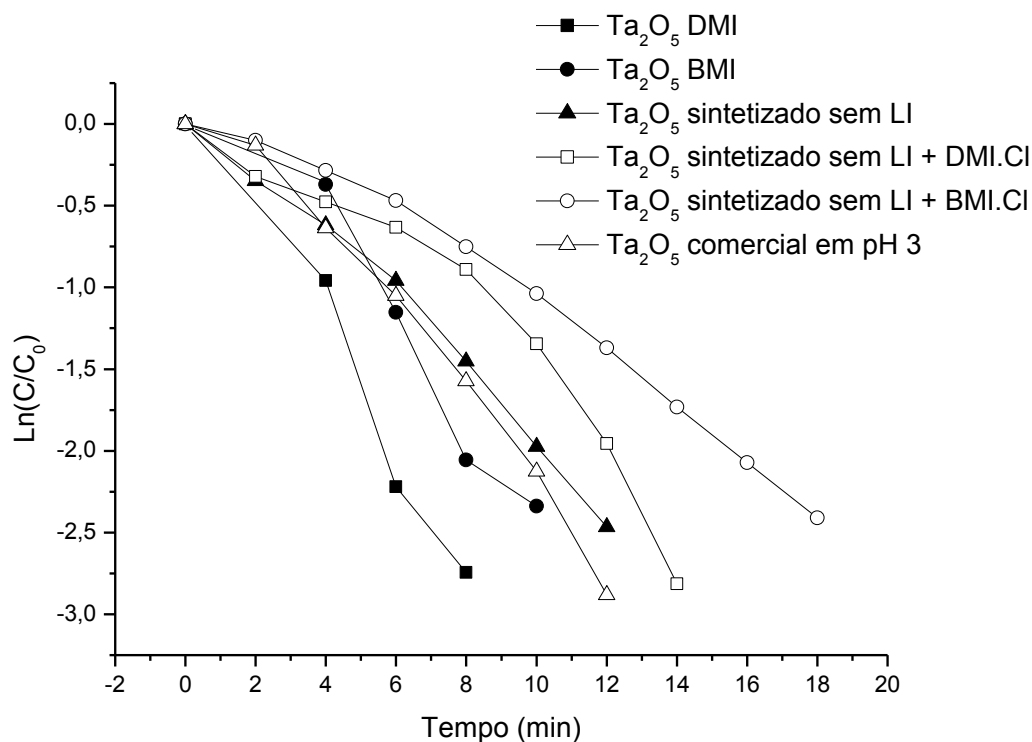


Figura 48. Gráfico de  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo das reações de degradação do alaranjado de metila utilizando os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI com 1 gota da solução 5% DMI.Cl, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI com 1 gota da solução 5% BMI.Cl e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial em meio ácido.

Tabela 18. Valores de  $k$  médio e percentual médio de degradação do alaranjado de metila obtidos nas reações com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI com uma gota de solução 5% DMI.Cl, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI com uma gota de solução 5% BMI.Cl e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial em meio ácido

	$k$ (min <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> DMI	0,349	93,3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BMI	0,240	90,2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI	0,203	91,7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI + DMI.Cl	0,182	93,9
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado sem LI + BMI.Cl	0,138	91,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial em pH 3	0,244	93,3

Pela análise do gráfico, é possível entender que a reação com o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI sofreu uma diminuição na cinética em comparação aos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, comprovando a necessidade da presença do LI na síntese dos semicondutores. Além disso, pelo resultado obtido com o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial em meio ácido, pode-se entender que o pH do meio é um fator determinante para a fotodegradação, uma vez que o mesmo semicondutor não teve atividade fotocatalítica em meio neutro. Além disso, o valor de *k* médio da reação com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial em meio ácido foi semelhante ao obtido pela reação com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, porém inferior ao obtido pela reação Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI. Ou seja, a síntese do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por meio de uma rota que utiliza LI como agente estabilizante é imprescindível para um melhor resultado cinético de fotodegradação. Porém, a adição de DMI.Cl não contribuiu para a cinética, uma vez que o valor de *k* médio diminuiu quase pela metade na reação utilizando Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI com uma gota de solução 5 % DMI.Cl.

## 5. CONCLUSÃO

As reações de fotodegradação utilizando semicondutores de óxido de tântalo sintetizados a partir de líquidos iônicos foram eficazes no objetivo de degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. Embora tenha tido amplas diferenças entre os resultados obtidos pelos dois corantes, ambos foram positivos no estudo cinético de fotodegradação.

O corante comercial azul de metileno é sensível à radiação emitida pela lâmpada utilizada, ou seja, sua degradação ocorre apenas por estar na frente da radiação. Quando utilizado os semicondutores sintetizados, porém, ocorre uma otimização na cinética das reações. Em relação à concentração do semicondutor, foi observado um efeito distinto para os semicondutores sintetizados com LI DMI e BMI. Para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, a concentração do semicondutor aparentemente influencia no processo de fotodegradação, enquanto que para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, a velocidade da reação praticamente não se altera com a variação da concentração de semicondutor.

A dispersão das nanopartículas dos semicondutores mostrou-se necessária para a degradação do corante azul de metileno. Para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, um melhor resultado na degradação foi observado para tempos de dispersão menores, enquanto que para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, a dispersão por ultrassom foi igualmente eficiente em todos os tempos estudados.

O pH do meio, embora não influencie na sensibilidade do corante perante à radiação, é importante na fotocatalise, onde o meio ácido contribui para os processos fotoquímicos promovidos pelos semicondutores. Por esse motivo, os semicondutores calcinados, embora de mesma dimensão que seus respectivos semicondutores de origem, porém de pH neutro em solução, não contribuíram significativamente para a velocidade da reação. Em contra partida, o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, de maior dimensão que os semicondutores sintetizados com LI e de pH ácido em solução, obteve uma velocidade de reação maior que o Branco, porém menor que os semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI. Com isso, também conclui-se que a presença de LI nos semicondutores foi fundamental para uma degradação com menor tempo de reação. Entende-se que o LI e o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formem um material híbrido, capaz de obter melhores resultados em processos fotoquímicos. Além disso, acredita-se que a diferença das cadeias laterais dos LIs DMI e BMI, remanescentes na superfície dos semicondutores, atuem na formação de diferentes intermediários nas reações de degradação. Não se pode excluir a possibilidade da degradação dos LIs apenas pela exposição à radiação, uma vez que bandas

de absorção foram verificadas entre 200 a 400 nm. Entretanto, estas bandas não afetam a região do visível onde ocorre o estudo da cinética de degradação.

A decoração tanto de platina quanto de níquel não melhorou o desempenho das reações para a degradação do corante azul de metileno, razão que pode ser atribuída à competição dos processos *water splitting* e de degradação fotocatalítica.

O corante alaranjado de metila, por sua vez, foi pouco sensível à radiação emitida pela lâmpada. Essa sensibilidade foi alterada com a acidez do meio, que em um tempo menor de exposição promoveu a completa degradação do corante. Entretanto, a acidez promove um deslocamento batocrômico e um efeito hipercrômico. Outra diferença em comparação às conclusões do primeiro corante, é que a dispersão prévia por ultrassom não alterou significativamente os valores da constante de velocidade.

O pH do meio para as reações de fotodegradação do corante alaranjado de metila é essencial. As reações com os semicondutores que ocorreram em meio neutro não obtiveram atividade fotocatalítica, como foi o caso dos semicondutores calcinados e do comercial. Porém, quando ajustado o pH de neutro para ácido, a reação com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial obteve resultados semelhantes aos dos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI, mas inferior ao resultado obtido com o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI. Ou seja, o tamanho das nanopartículas não influencia nas reações, apenas o pH do meio.

A importância da presença de LI na síntese dos semicondutores é observada quando se compara os resultados obtidos pelos semicondutores Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI com o semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem LI após adição dos LIs DMI.Cl e BMI.Cl. A adição dos LIs no momento da fotocatalise não promove o mesmo efeito cinético do que os semicondutores que utilizam LI no momento de sua síntese.

A decoração dos semicondutores com platina não promoveu uma competição entre os processos fotocatalíticos de *water splitting* e degradação de contaminantes. Além disso, os resultados cinéticos foram semelhantes aos semicondutores de origem. Já a decoração com níquel promoveu uma otimização no resultado do semicondutor Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, sendo este o maior valor de *k* encontrado nesse estudo.

Quando analisado o perfil da curva de degradação de todas as reações realizadas nesse trabalho, pode-se visualizar uma tendência de uma degradação mais lenta nos primeiros minutos de reação. Essa tendência pode ser explicada por alguns fatores, como i) as etapas de adsorção e dessorção do corante ao semicondutor, ii) a agitação da reação, que nos primeiros minutos ainda não é eficiente e iii) a alta concentração de corante no começo da reação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ashmore, M. R.; Dimitroulopoulou, C.; *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 128.
2. Choi, S.; Choi, Drese, J. H.; Drese, Jones, C. W.; *ChemSusChem.* **2009**, 2, 796.
3. Bolana, N.; Kunhikrishnanc, A.; Thangarajana, R.; Kumpiened, J.; Parke, J.; Makinof, T.; Kirkhamg, M. B.; Scheckelh, K.; *J. Hazard. Mater.* **2014**, 266, 141.
4. Richardson, S. D.; Ternes, T. A.; *Anal. Chem.* **2014**, 86, 2813.
5. Nawrocki, J.; Andrzejewski, P.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, 189, 1.
6. Wang, W.; Ren, S.; Zhang, H.; Yu, J.; An, W.; Hu, J.; Yang, M.; *Water Res.* **2011**, 45, 4930.
7. Monteagudo, C.; Mariscal-Arcas, M.; Heras-Gonzalez, L.; Ibanez-Peinado, D.; Rivas, A.; Olea-Serrano, F.; *Chemosphere.* **2016**, 156, 135.
8. Nyamangara, J.; Bangira, C.; Taruvinga, T.; Masona, C.; Nyemba, A.; Ndlovu, D.; *Phys. Chem. Earth.* **2008**, 33, 708.
9. Lofthus, S.; Almås, I. K.; Evans, P.; Pelz, O.; Brakstad, O. G.; *Chemosphere.* **2016**, 156, 191.
10. Júnior, H. M.; Silva, J.; Arenzon, A.; Portela, C. S.; Ferreira, I. C. F. S.; Henriques, J. A. P.; *Chemosphere.* **2007**, 67, 1211.
11. Oliveira, G. A. R.; Lapuente, J.; Teixidó, E.; Porredón, C.; Borràs, M.; Oliveira, D. P.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2016**, 35, 429.
12. Nedeau, E. J.; Merritt, R. W.; Kaufman, M. G.; *Environ. Pollut.* **2003**, 123, 1.
13. Shen, B.; Liu, H.; Ou, W.; Eilers, G.; Zhou, S.; Meng, F.; Li, C.; Li, Y.; *J. Appl. Toxicol.* **2015**, 35, 1473.
14. Ibrahim, R. K.; Hayyan, M.; AlSaadi, M. A.; Hayyan, A.; Ibrahim, S.; *Environ Sci Pollut Res.* **2016**, 1.
15. Shon, H. K.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Cho, J.; Characteristics of Effluent Organic Matter in Wastewater. Oxford: 2007, in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers: Paris (<http://www.eolss.net/sample-chapters/c07/e6-144-01.pdf>).
16. Goyal, D.; Durga, G.; Mishra, A.; *Nanomaterials for water remediation. In Green materials for sustainable water remediation and treatment.* The Royal Society of Chemistry. Capitulo 7. 2013, p 135–154.

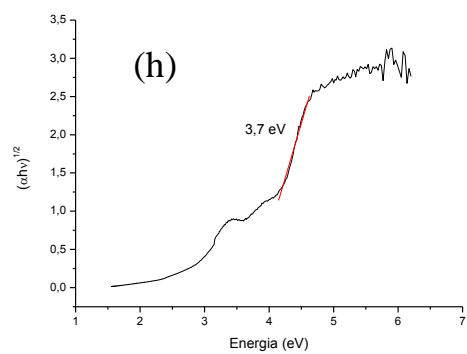
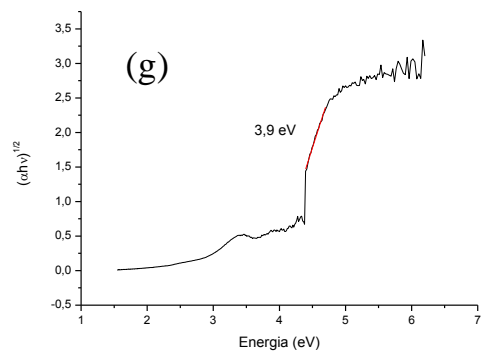
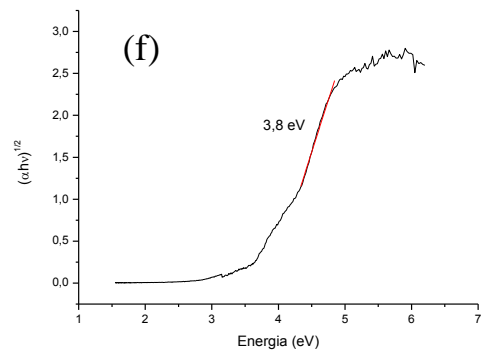
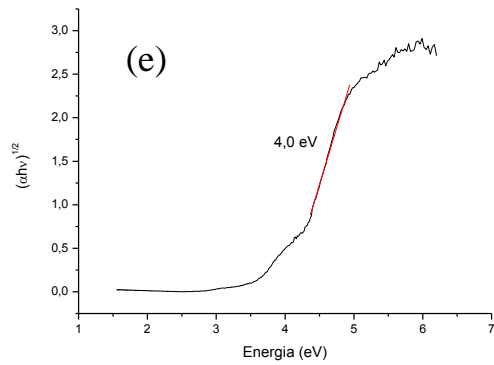
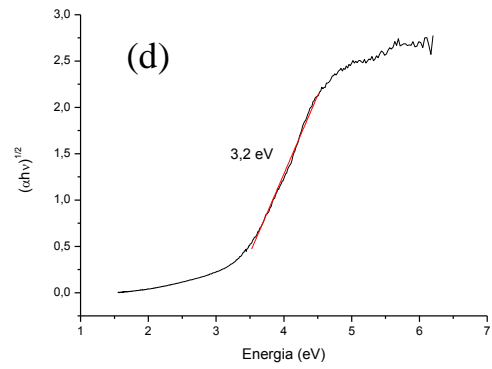
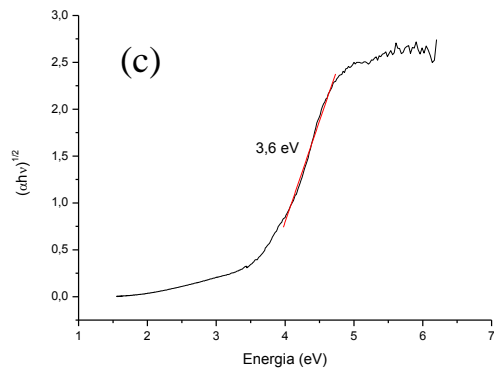
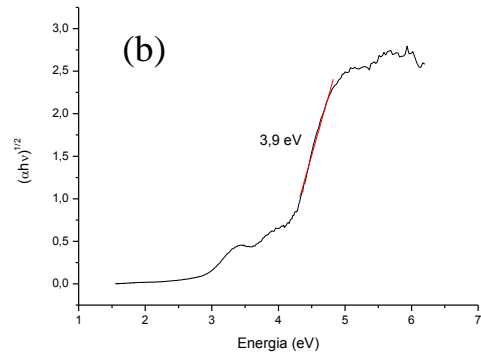
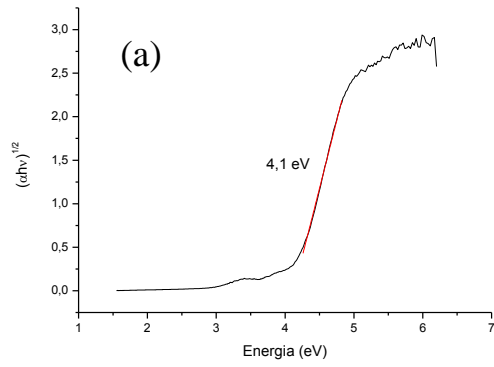
17. Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S.; *Appl. Catal., B*. **2004**, 47, 219.
18. Jović, M.; Manojlović, D.; Stanković, D.; Dojcinović, B.; Obradović, B.; Gasic, U.; Roglic, G.; *J. Hazard. Mater.* **2013**, 260, 1092.
19. Covinich, L. G.; Bengoechea, D. I.; Fenoglio, R. J.; Area, M. C.; *Am. J. Environ. Eng.* **2014**, 4, 56.
20. Andreatti, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; *Catal. Today*. **1999**, 53, 51;
21. Blanco-Galvez, J.; Fernández-Ibáñez, P.; Malato-Rodríguez, S.; *J. Sol. Energy Eng.* **2007**, 129, 4.
22. Simonsen, M. E.; Muff, J.; Bennedsen, L. R.; Kowalski, K. P.; Søgaard, E. G.; *J. Photochem. Photobiol., A*. **2010**, 216, 244.
23. Kou, J.; Li, Z.; Yuan, Y.; Zhang, H.; Wang, Y.; Zou, Z.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 2919.
24. Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C.; *Water Res.* **2010**, 44, 2997.
25. Ajmal, A.; Majeed, I.; Malik, R. N.; Idrisc, H.; Nadeem, M. A.; *RSC Adv.* **2014**, 4, 37003.
26. Khataee, A. R.; Kasiri, M. B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 328, 8.
27. Rauf, M. A.; Ashraf, S. S.; *Chem. Eng. J.* **2009**, 151, 10.
28. Kansal, S. K.; Singh, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 581.
29. Jiang, F.; Yan, T.; Chen, H.; Sun, A.; Xu, C.; Wang, X.; *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 295, 164.
30. Zhang, Q.; Gao, L.; *Langmuir*. **2004**, 20, 9821.
31. Zhou, C.; Shang, L.; Yu, H.; Bian, T.; Wu, L.; Tung, C.; Zhang, T.; *Catal. Today*. **2014**, 225, 158.
32. Bae, S.; Shin, H.; Lee, S.; Kim, D. W.; Jung, H. S.; Hong, K. S.; *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2012**, 106, 67.
33. Anandan, S.; Pugazhenthiran, N.; Selvamani, T.; Hsieh, S.; Lee, G.; Wu, J. J.; *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2502
34. Chun, W.; Ishikawa, A.; Fujisawa, H.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kawai, M.; Matsumoto, Y.; Domen, K.; *J. Phys. Chem., B*. **2003**, 107, 1798.
35. Murase, T.; Irie, H.; Hashimoto, K.; *J. Phys. Chem., B*. **2004**, 108, 15803.
36. Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report, WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation, World Health Organization and United Nations Children's Fund.

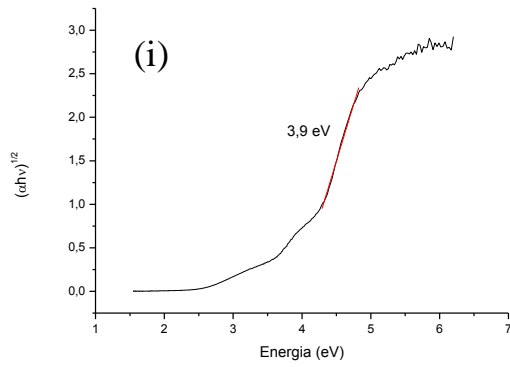


37. Coronado, J. M.; Hernández-Alonso, M. D.; Fresno, F.; Portela, R.; *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. Springer-Verlag: Londres, 2013.
38. Airton Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N.; *Quim. Nova*. **2002**, 25, 78.
39. Glaze, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 224.
40. Glaze, W. H.; Kang, J.; Chapin, D. H.; *Ozone Sci. Eng.* **1987**, 9, 335.
41. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
42. Munter, R.; *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **2001**, 50, 59.
43. Muñoz, I.; Rieradevall, J.; Torrades, F.; Peral, J.; Domènech, X.; *Sol. Energy*. **2005**, 79, 369.
44. Souza, V. S.; *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*. 2015, Tese de doutorado.
45. Atkins, P.; Lorreta, J.; *Princípios da química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
46. Wardle, B.; *Principles and applications of photochemistry*. John Wiley & Sons: Reino Unido, 2009.
47. Eibner, A.; *Chem. Ztg.* **1911**, 35, 753.
48. Doodeve, C. F.; Kitchener, J. A.; *Faraday Soc.* **1938**, 34, 902.
49. Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature*. **1972**, 238, 37.
50. Bickley, R. I.; Munuera, G.; Stone, F. S.; *J. Catal.* **1973**, 31, 398.
51. Frank, S. N.; Bard, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 303.
52. Xin, G.; Meng, Y.; *J. Chem.* **2013**, ID 187912
53. Wang, Z.; Wang, J.; Hou, J.; Huang, K.; Jiao, S.; Zhu, H.; *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 3605.
54. Barjasteh-Moghaddam, M.; Habibi-Yangjeh, A.; *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, 8, 169.
55. Taghvaeia, V.; Habibi-Yangjeh, A.; Behboudniab, M.; *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, 7, 175.
56. Zhan, S.; Zhu, D.; Ren, G.; Shen, Z.; Qiu, M.; Yang, S.; Yu, H.; Li, Y.; *Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, 6, 16841.
57. Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A.; *J. Photochem. Photobiol., C*. **2000**, 1, 1.
58. Sato, S.; White, J. M.; *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 72, 83.
59. Sayama, K.; Arakawa, H.; *J. Photochem. Photobiol., A*. **1994**, 77, 243.
60. Kato, H.; Kudo, A.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 487.
61. Li, X.; Zang, J.; *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 19411.
62. Xu, T.; Zhang, C.; Shao, X.; Wu, K.; Zhu, Y.; *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1599.

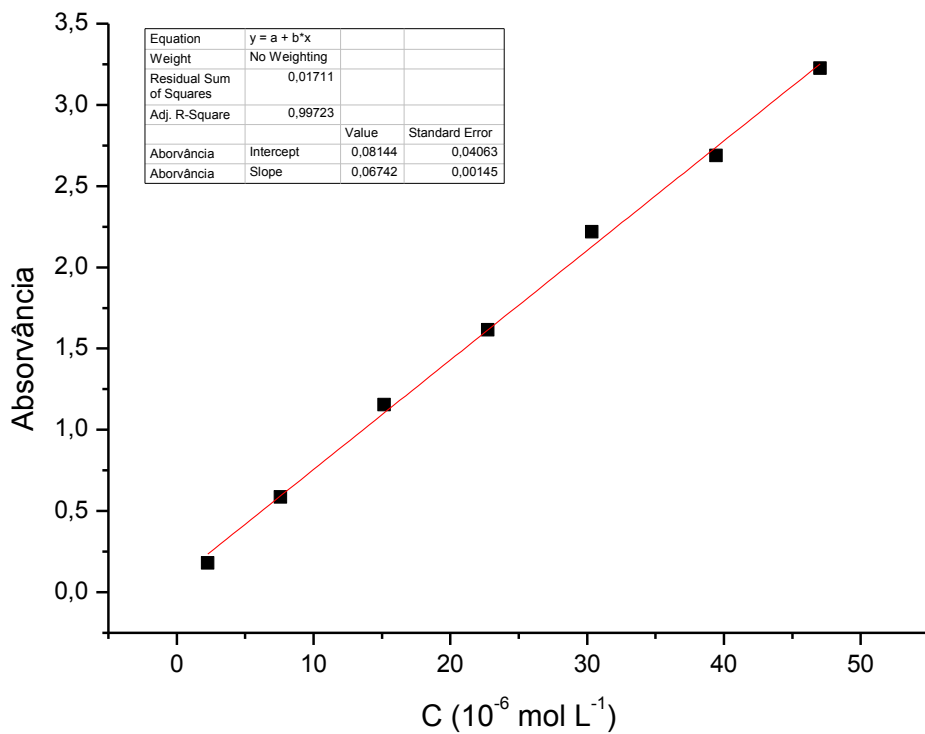
63. Takata, T.; Hitoki, G.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K.; *Res. Chem. Intermed.* **2007**, 33, 13.
64. Qi, L.; Yu, J.; Jaroniec, M.; *Adsorption.* **2013**, 19, 557.
65. Dupont, J.; Scholten, J. D.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780.
66. Ding, K.; Miao, Z.; Hu, B.; An, G.; Sun, Z.; Han, B.; Liu, D. Z.; *Langmuir.* **2010**, 26, 5129.
67. Souza, V. S.; Scholten, J. D.; Weibel, D. E.; Eberhardt, D.; Baptista, D. L.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; *J. Mater. Chem. A.* **2016**, 4, 7469.
68. Atkins, P.; Paula, J.; *Físico-Química.* Volume 2. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
69. Isenmann, A. F.; *Corantes.* 2. ed. Timóteo, Minas Gerais: 2014.
70. Hisaindee, S.; Meetani, M.A.; Rauf, M. A.; *Anal. Chem.* **2013**, 49, 31.
71. Rauf, M. A.; Meetani, M. A.; Khaleel, A.; Ahmed, A.; *Chem. Eng. J.* **2010**, 157, 373.
72. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.; *Appl. Catal., B.* **2001**, 31, 145.
73. Comparelli, R.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Cozzoli, P. D.; Mascolo, G.; Agostiano, A.; J.; *Appl. Catal., B.* **2005**, 160, 1.
74. Gonçalves, R. V.; *Universidade Federal do Rio Grande do Sul.* 2012, Tese de doutorado.

# ANEXOS

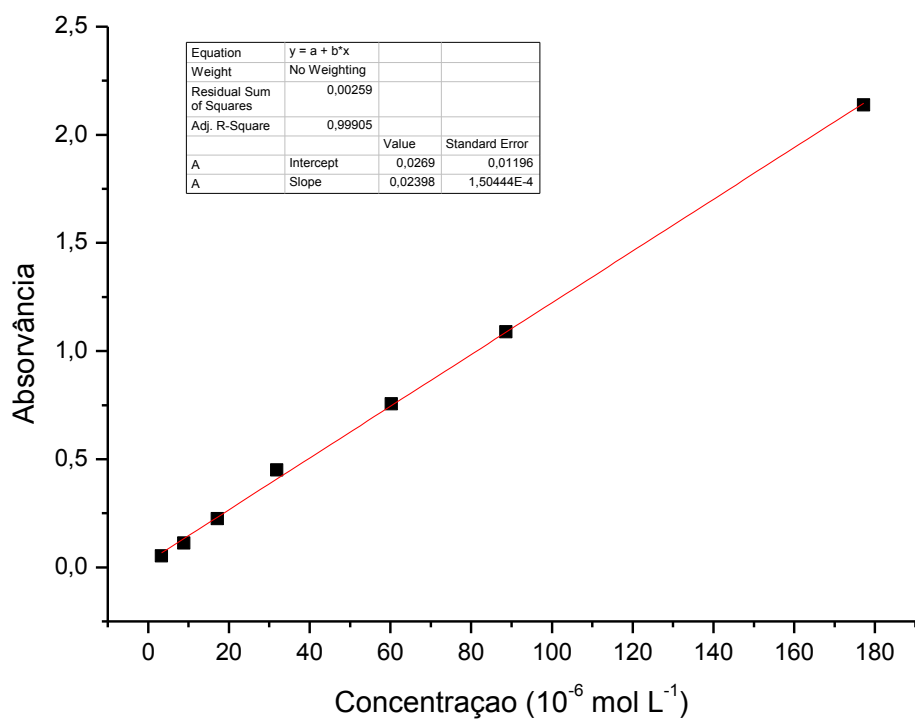




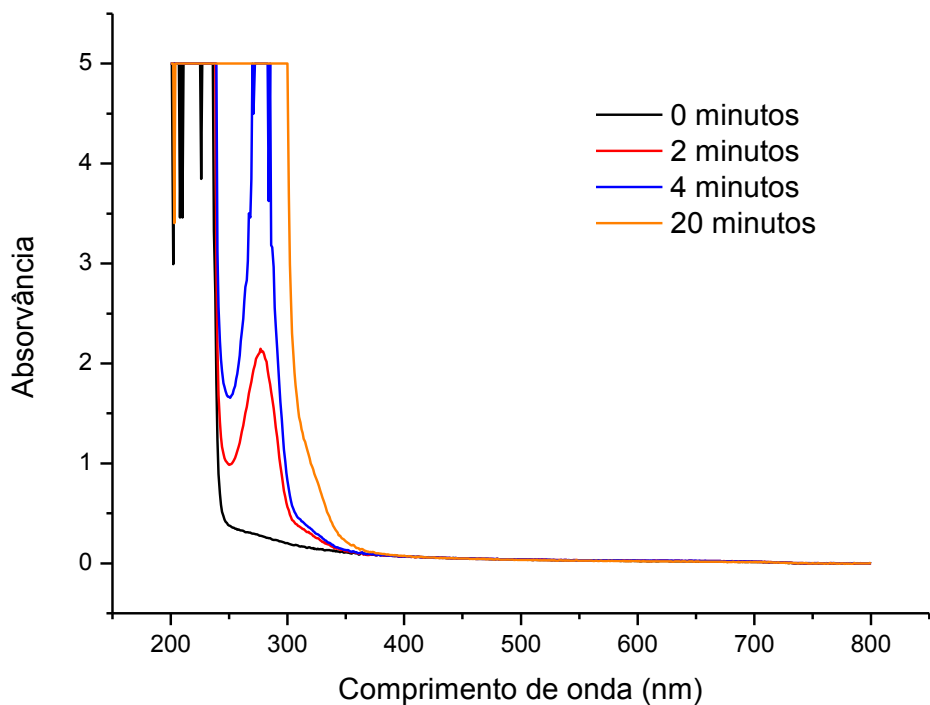
Anexo 1. Espectros de Absorção dos semicondutores (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI, (c) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI Calcinado, (d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI Calcinado, (e) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com Platina, (f) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com Platina, (g) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com Níquel, (h) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com Níquel e (i) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado sem a presença de LI.



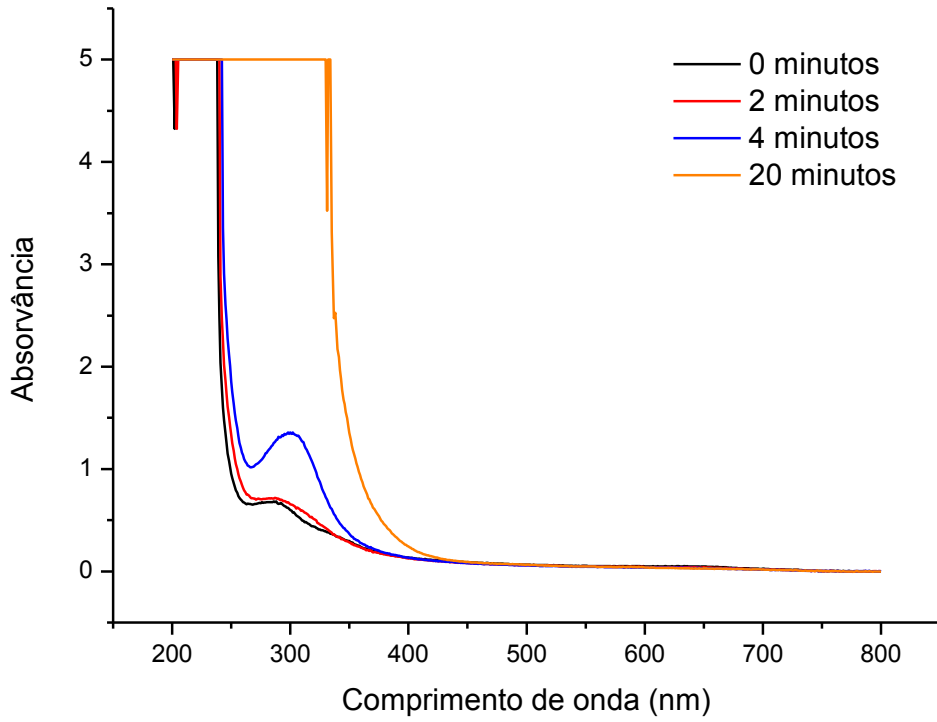
Anexo 2. Curva de calibração do corante azul de metileno.



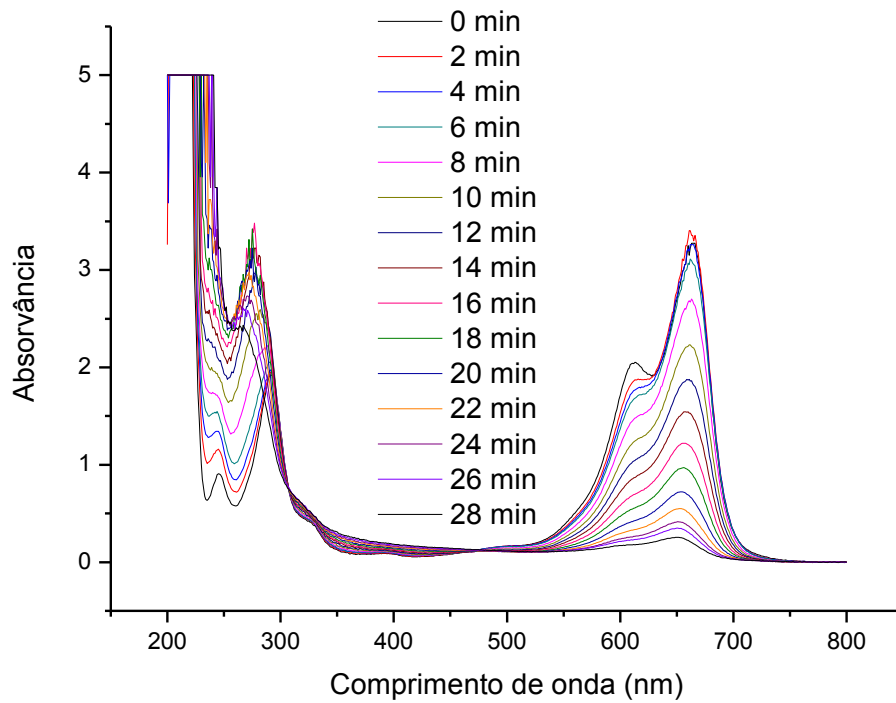
Anexo 3. Curva de calibração do corante alaranjado de metila.



Anexo 4. Curvas de degradação da irradiação de uma solução de 5% de BMI.Cl.

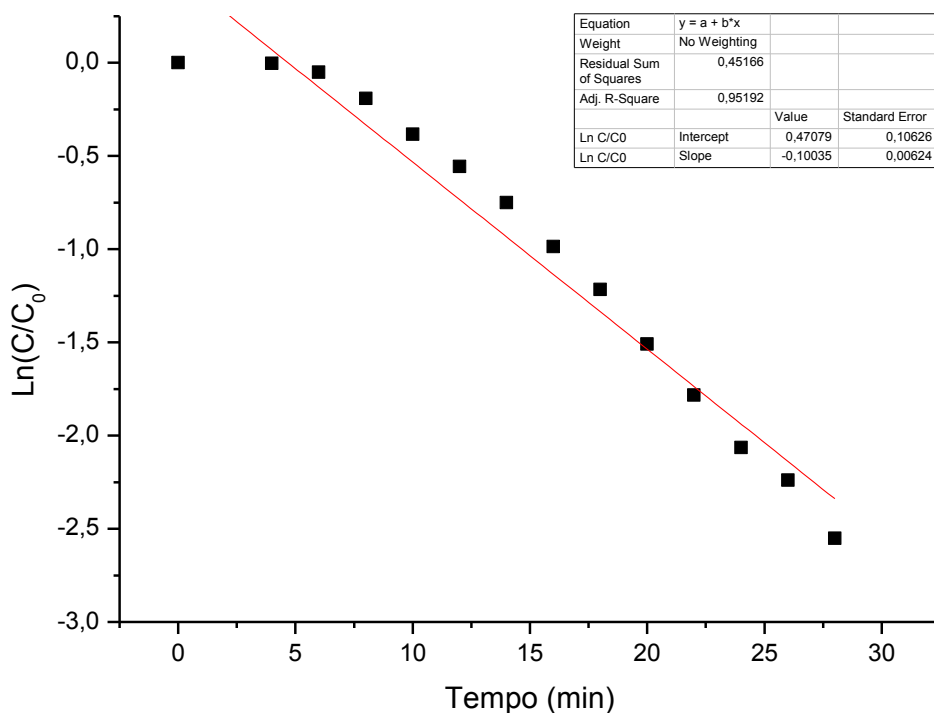


Anexo 5. Curvas de degradação da irradiação de uma solução de 5% de DMI.Cl.



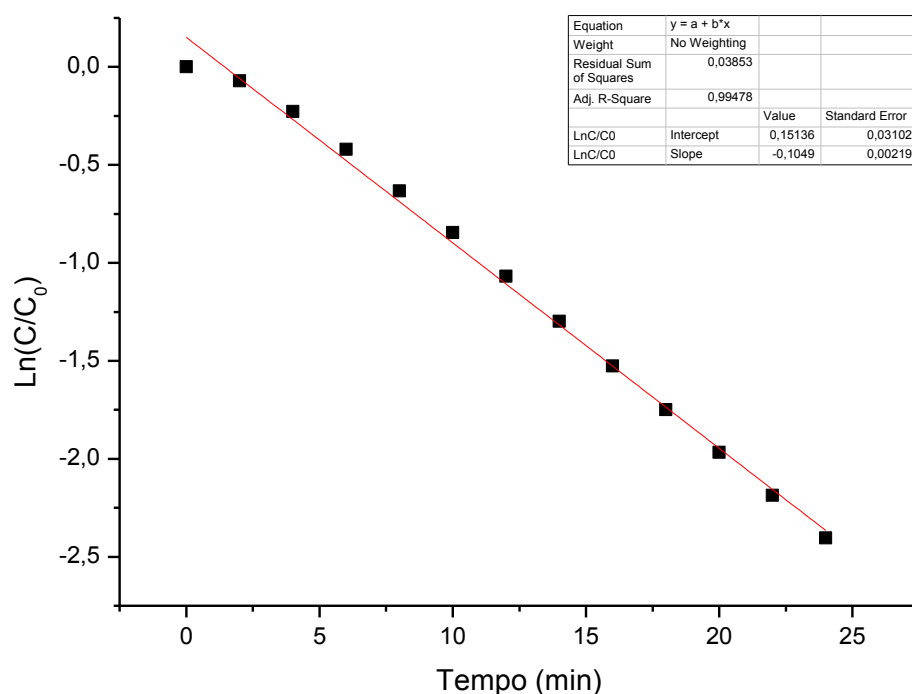
Anexo 6. Curvas de degradação de uma reação de 1 gota da solução de 5% de DMI.Cl com a solução do corante azul de metileno.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	H(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 96,41 %	Final = 92,20 %
1	0	3,2728	48,54346	1	2,23662E-6	-2,23662E-8	-2,23662E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	3,2604	48,35954	0,99621	0,37888	-0,0038	-0,0038
4	6	3,114	46,18807	0,95148	4,85212	-0,04974	-0,04974
5	8	2,7023	40,08158	0,82568	17,43156	-0,19154	-0,19154
6	10	2,2326	33,1148	0,68217	31,78318	-0,38248	-0,38248
7	12	1,8778	27,85227	0,57376	42,62405	-0,55555	-0,55555
8	14	1,5445	22,90863	0,47192	52,80799	-0,75095	-0,75095
9	16	1,2212	18,11332	0,37314	62,68639	-0,98581	-0,98581
10	18	0,9698	14,38446	0,29632	70,36788	-1,21631	-1,21631
11	20	0,7235	10,73124	0,22106	77,89355	-1,5093	-1,5093
12	22	0,5507	8,1682	0,16827	83,17343	-1,78221	-1,78221
13	24	0,4154	6,16138	0,12692	87,3075	-2,06416	-2,06416
14	26	0,3489	5,17502	0,10661	89,3394	-2,23862	-2,23862
15	28	0,2551	3,78374	0,07795	92,20545	-2,55175	-2,55175
16	30	0,1936	2,87155	0,05915	94,08458	-2,82761	--
17	32	0,1457	2,16108	0,04452	95,54815	-3,11185	--
18	34	0,1173	1,73984	0,03584	96,41591	-3,32867	--
19							



Anexo 7. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação sem semicondutor utilizando 1 gota da solução de 5% de DMI na solução azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

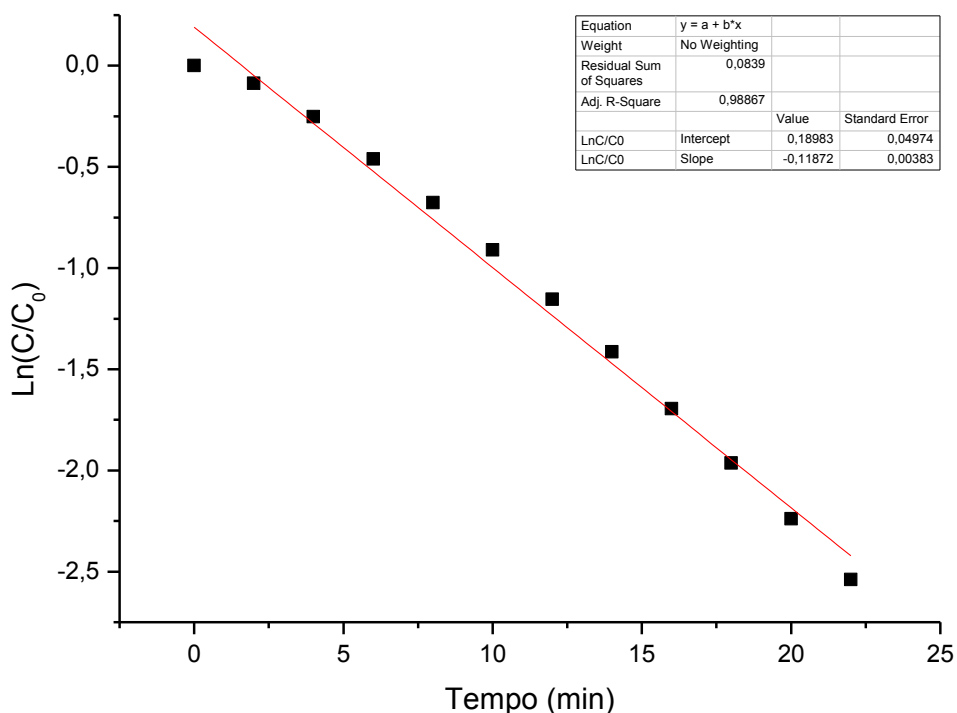
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	H(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	LnC/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,39 %	Final = 90,95 %
1	0	2,7056	40,13053	1	1,2293E-5	-1,2293E-7	-1,2293E-7
2	2	2,521	37,39247	0,93177	6,8229	-0,07067	-0,07067
3	4	2,1544	31,95491	0,79627	20,37257	-0,22781	-0,22781
4	6	1,7762	26,3453	0,65649	34,35098	-0,42085	-0,42085
5	8	1,4377	21,32453	0,53138	46,86207	-0,63228	-0,63228
6	10	1,1625	17,24266	0,42966	57,03357	-0,84475	-0,84475
7	12	0,9291	13,78078	0,3434	65,66012	-1,06886	-1,06886
8	14	0,7381	10,94779	0,2728	72,71955	-1,299	-1,299
9	16	0,588	8,72145	0,21733	78,2673	-1,52635	-1,52635
10	18	0,4704	6,97716	0,17386	82,61384	-1,7495	-1,7495
11	20	0,3781	5,60813	0,13975	86,02528	-1,96792	-1,96792
12	22	0,3041	4,51053	0,1124	88,76035	-2,18572	-2,18572
13	24	0,2446	3,628	0,09041	90,95949	-2,40345	-2,40345
14	26	0,1918	2,84485	0,07089	92,911	-2,64663	--
15	28	0,1509	2,23821	0,05577	94,42268	-2,88646	--
16	30	0,1168	1,73242	0,04317	95,68303	-3,14262	--
17	32	0,0878	1,30228	0,03245	96,75488	-3,42802	--
18	34	0,0663	0,98339	0,0245	97,54953	-3,70889	--
19	36	0,0513	0,7609	0,01896	98,10393	-3,96539	--
20	38	0,0434	0,64373	0,01604	98,39592	-4,13262	--
21							



Anexo 8. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação do Branco do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

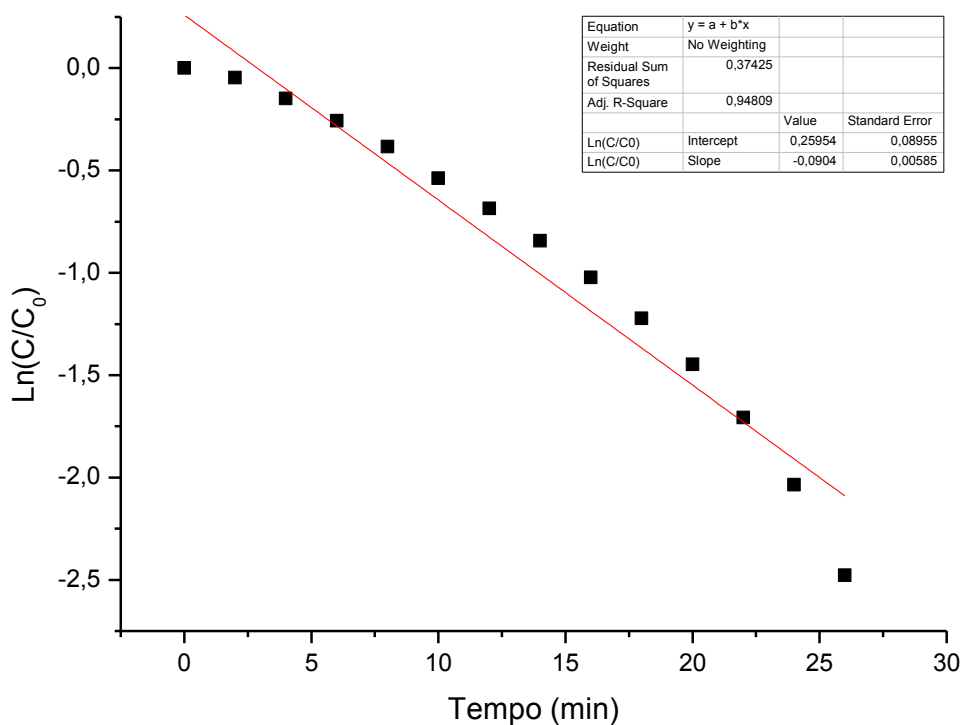


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	H(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	LnC/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,18 %	Final = 92,10 %
1	0	2,7447	40,71047	1	-4,10245E-6	4,10245E-8	4,10245E-8
2	2	2,5165	37,32572	0,91686	8,3142	-0,0868	-0,0868
3	4	2,133	31,6375	0,77713	22,28659	-0,25214	-0,25214
4	6	1,7305	25,66746	0,63049	36,95121	-0,46126	-0,46126
5	8	1,3951	20,69267	0,50829	49,17113	-0,67671	-0,67671
6	10	1,1043	16,37941	0,40234	59,76609	-0,91046	-0,91046
7	12	0,865	12,83002	0,31515	68,48471	-1,1547	-1,1547
8	14	0,6669	9,89172	0,24298	75,70226	-1,41479	-1,41479
9	16	0,5043	7,47998	0,18374	81,62641	-1,69426	-1,69426
10	18	0,3855	5,71789	0,14045	85,95475	-1,96289	-1,96289
11	20	0,2923	4,33551	0,1065	89,35038	-2,23965	-2,23965
12	22	0,2166	3,2127	0,07892	92,10843	-2,53937	-2,53937
13	24	0,1656	2,45624	0,06033	93,96655	-2,80785	--
14	26	0,1259	1,8674	0,04587	95,41298	-3,08194	--
15	28	0,0977	1,44912	0,0356	96,44041	-3,33553	--
16	30	0,0777	1,15248	0,02831	97,16909	-3,56457	--
17	32	0,0614	0,91071	0,02237	97,76296	-3,80002	--
18	34	0,0497	0,73717	0,01811	98,18924	-4,01142	--
19							



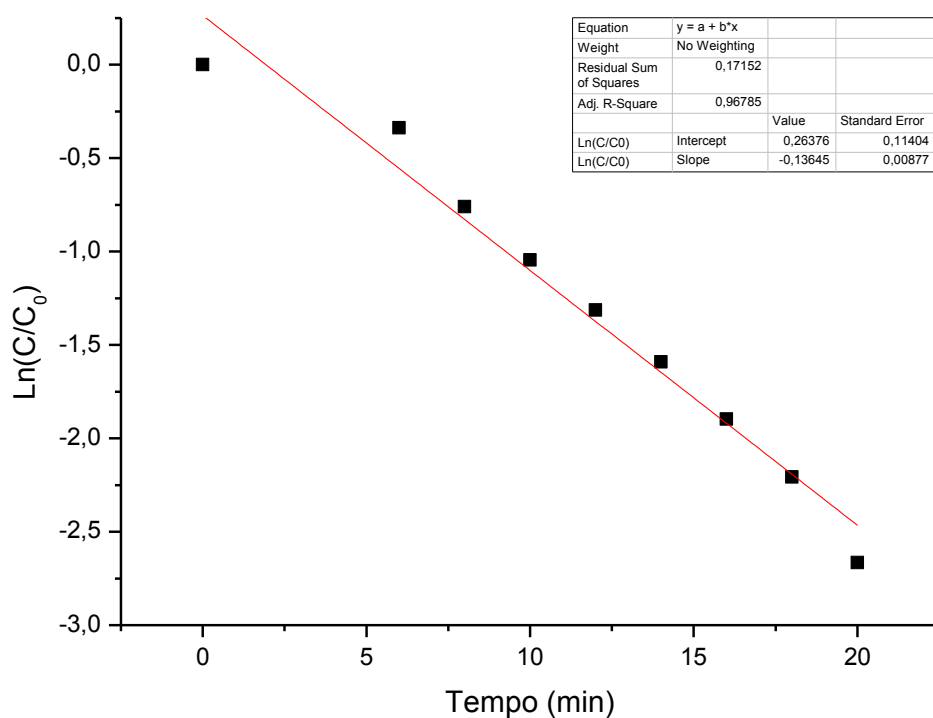
Anexo 9. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata do Branco do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln(C/C0)	Ln(C/C0)
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,76 %	Final = 91,61 %
1	0	3,0881	45,80392	1	9,27431E-6	-9,27431E-8	-9,27431E-8
2	2	2,9484	43,73183	0,95476	4,52383	-0,04629	-0,04629
3	4	2,6606	39,46307	0,86157	13,84347	-0,149	-0,149
4	6	2,3859	35,38861	0,77261	22,73891	-0,25798	-0,25798
5	8	2,1025	31,18511	0,68084	31,91607	-0,38443	-0,38443
6	10	1,8034	26,74874	0,58398	41,60164	-0,53788	-0,53788
7	12	1,5568	23,09107	0,50413	49,58713	-0,68492	-0,68492
8	14	1,328	19,69742	0,43004	56,99622	-0,84388	-0,84388
9	16	1,1105	16,47137	0,35961	64,03938	-1,02275	-1,02275
10	18	0,9098	13,49451	0,29461	70,53852	-1,22209	-1,22209
11	20	0,7259	10,76683	0,23506	76,49364	-1,4479	-1,4479
12	22	0,56	8,30614	0,18134	81,86587	-1,70737	-1,70737
13	24	0,4032	5,98042	0,13057	86,94343	-2,03588	-2,03588
14	26	0,259	3,84159	0,08387	91,61297	-2,47848	-2,47848
15	28	0,1307	1,93859	0,04232	95,76762	-3,16241	-3,16241
16							



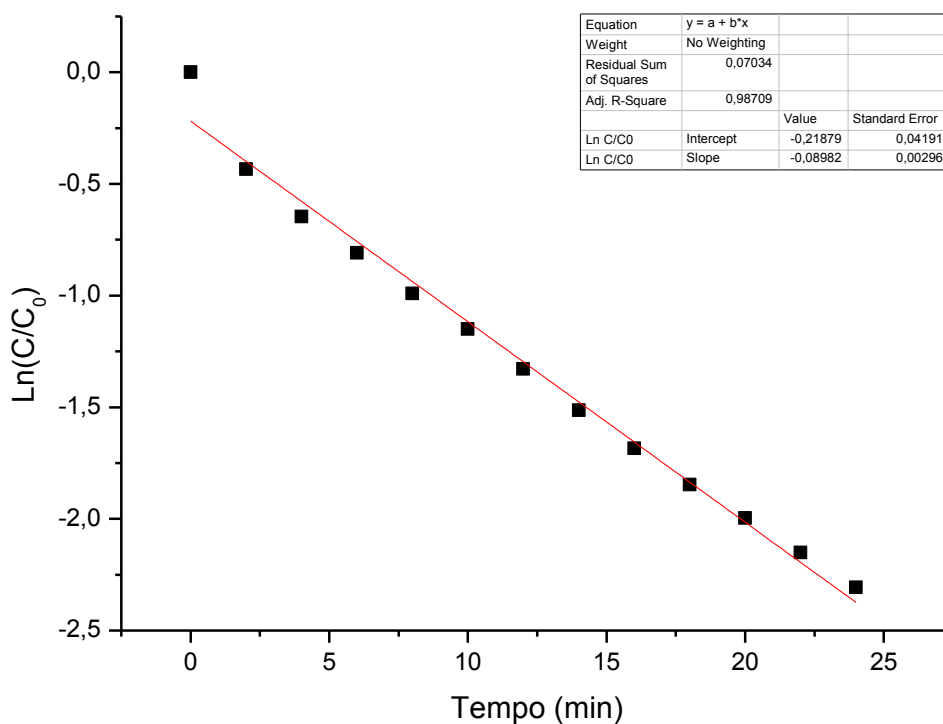
Anexo 10. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação do azul de metileno em pH ácido e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln(C/C0)	Ln(C/C0)
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 97,83 %	Final = 93,03 %
1	0	3,0192	44,78196	1	-8,50557E-6	8,50556E-8	8,50556E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--	--
4	6	2,1535	31,94156	0,71327	28,67315	-0,3379	-0,3379
5	8	1,411	20,92851	0,46734	53,26576	-0,76069	-0,76069
6	10	1,0612	15,74014	0,35148	64,85161	-1,04559	-1,04559
7	12	0,8117	12,03945	0,26885	73,11539	-1,31362	-1,31362
8	14	0,6156	9,13082	0,2039	79,61049	-1,59015	-1,59015
9	16	0,4529	6,71759	0,15001	84,99934	-1,89708	-1,89708
10	18	0,332	4,92435	0,10996	89,00371	-2,20761	-2,20761
11	20	0,2102	3,11777	0,06962	93,03789	-2,66469	-2,66469
12	22	0,1511	2,24117	0,05005	94,99536	-2,99481	--
13	24	0,1009	1,49659	0,03342	96,65805	-3,39862	--
14	26	0,0654	0,97004	0,02166	97,83386	-3,83222	--
15							



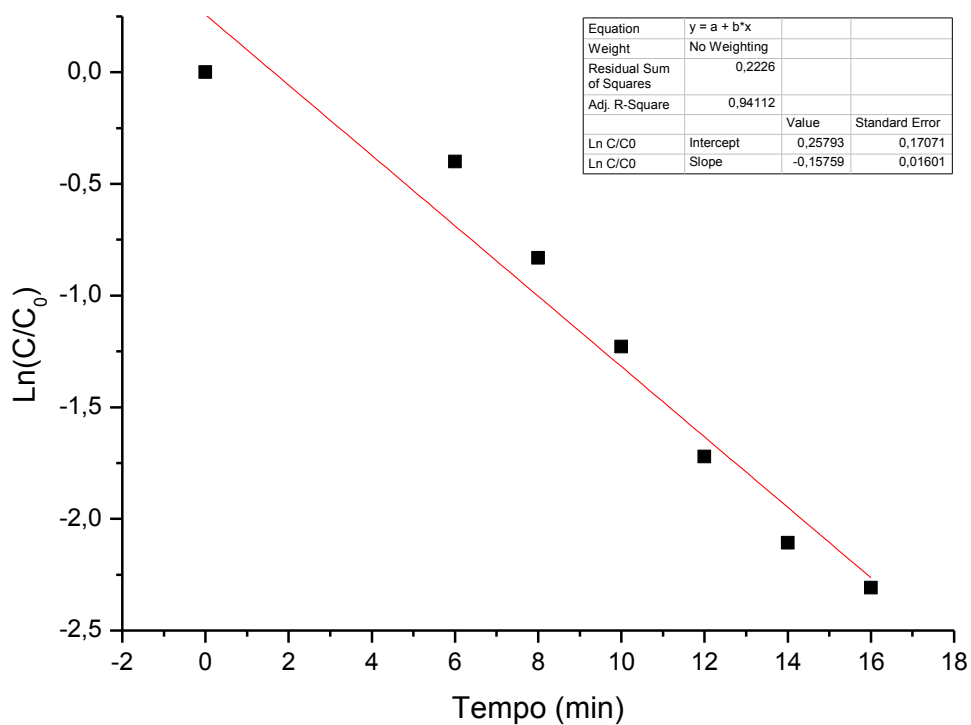
Anexo 11. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI sem dispersão no ultrassom para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol L		%	
Comments						Final = 90,04
1	0	3,0409	45,10383	1	7,18866E-6	-7,18866E-8
2	2	1,9697	29,21537	0,64774	35,22642	-0,43427
3	4	1,5945	23,65025	0,52435	47,56487	-0,64559
4	6	1,3541	20,08454	0,4453	55,47042	-0,80902
5	8	1,13	16,76061	0,3716	62,83995	-0,98994
6	10	0,9632	14,28656	0,31675	68,32517	-1,14965
7	12	0,805	11,94008	0,26472	73,52758	-1,32907
8	14	0,6695	9,93029	0,22017	77,98349	-1,51338
9	16	0,5648	8,37734	0,18573	81,42655	-1,68344
10	18	0,4794	7,11065	0,15765	84,23493	-1,84737
11	20	0,4129	6,1243	0,13578	86,42178	-1,9967
12	22	0,3542	5,25363	0,11648	88,35213	-2,15005
13	24	0,3026	4,48828	0,09951	90,049	-2,3075
14						



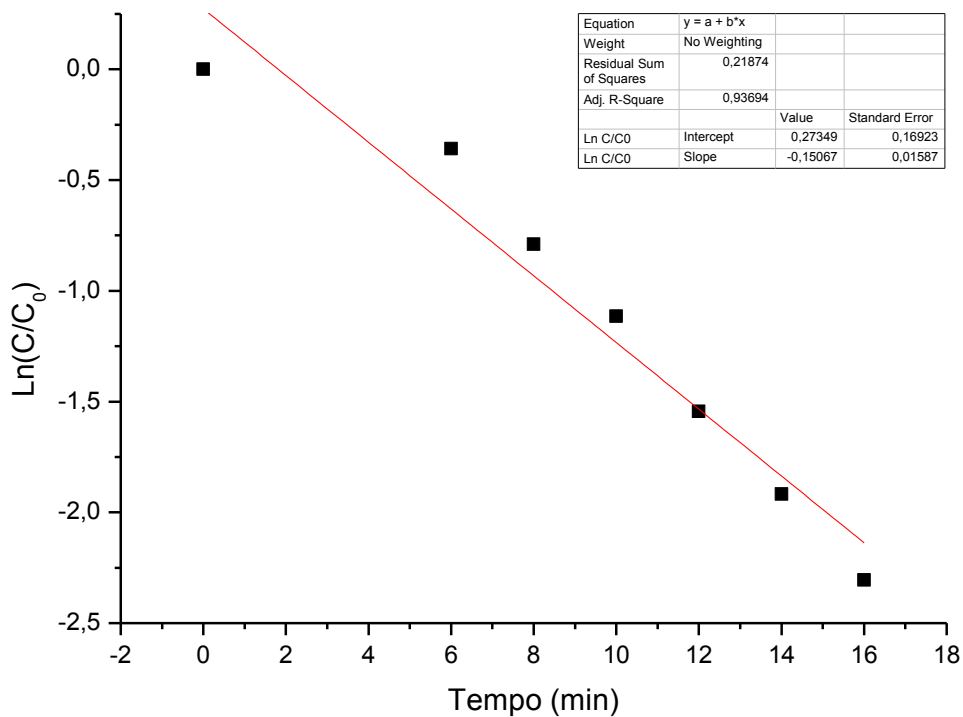
Anexo 12. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI dispersos por 30 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	Max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,05 %
1	0	2,9308	43,47078	1	-4,23093E-7	4,23093E-9
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	1,9659	29,159	0,67077	32,92275	-0,39933
5	8	1,2771	18,94245	0,43575	56,42487	-0,83068
6	10	0,8582	12,72916	0,29282	70,71789	-1,22819
7	12	0,5241	7,77366	0,17882	82,11751	-1,72135
8	14	0,356	5,28033	0,12147	87,85315	-2,1081
9	16	0,2915	4,32364	0,09946	90,05391	-2,30799
10						



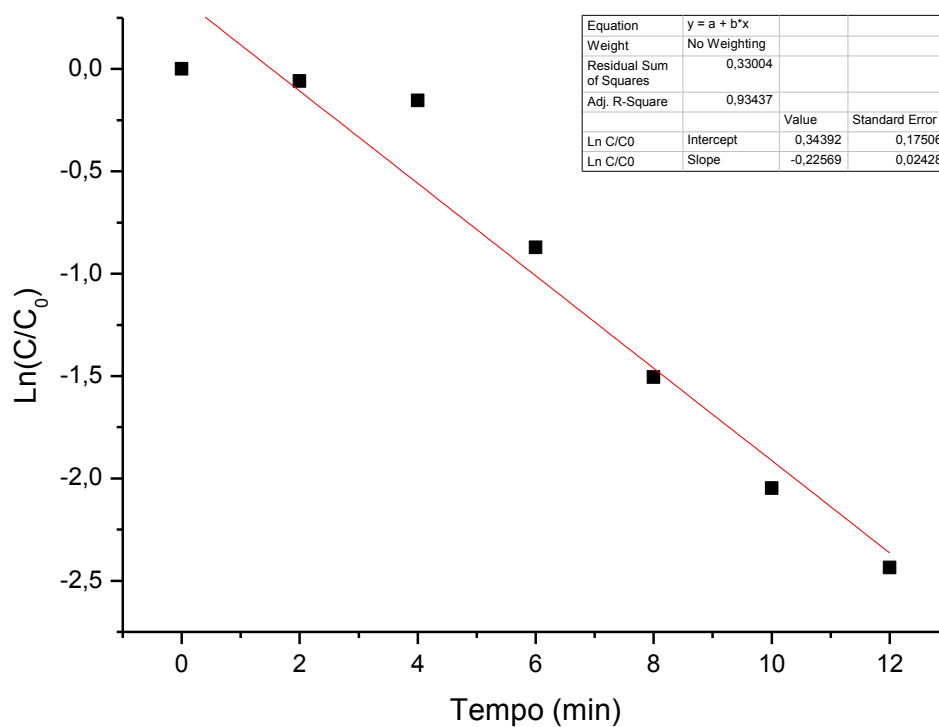
Anexo 13. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 20 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,03 %
1	0	2,9308	43,47078	1	-4,23093E-7	4,23093E-9
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	2,0488	30,38861	0,69906	30,09417	-0,35802
5	8	1,3318	19,75378	0,45442	54,55848	-0,78874
6	10	0,9611	14,25541	0,32793	67,20691	-1,11495
7	12	0,6252	9,27321	0,21332	78,66794	-1,54496
8	14	0,4308	6,3898	0,14699	85,30094	-1,91739
9	16	0,2921	4,33254	0,09967	90,03344	-2,30593
10						



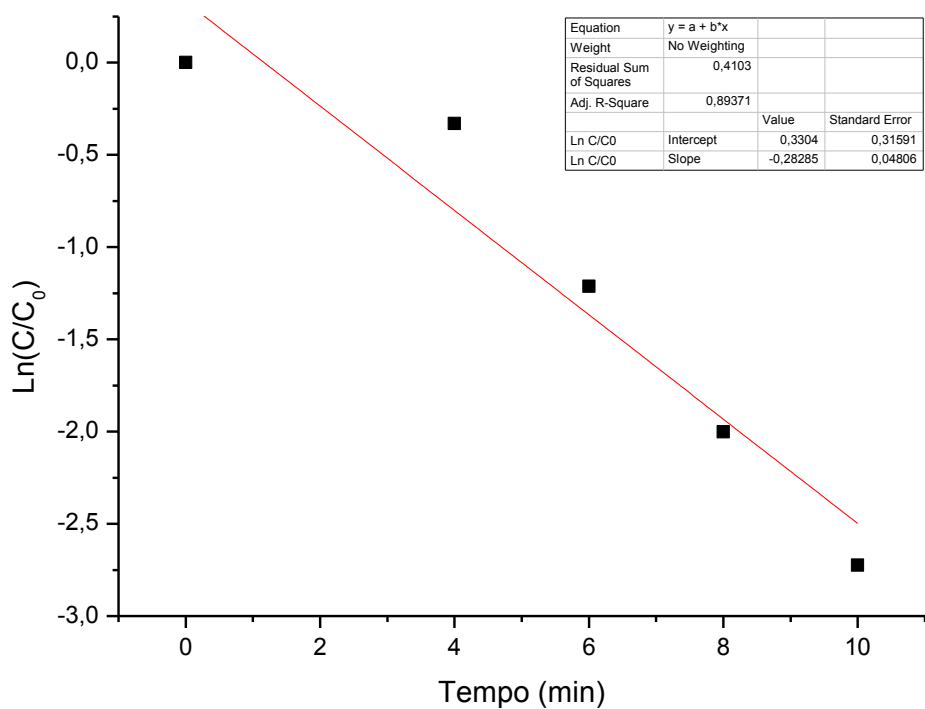
Anexo 14. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 10 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 93,05 %	Final = 91,24 %
1	0	2,7336	40,54583	1	-5,17267E-6	5,17267E-8	5,17267E-8
2	2	2,579	38,25274	0,94344	5,65554	-0,05822	-0,05822
3	4	2,3456	34,79086	0,85806	14,19373	-0,15308	-0,15308
4	6	1,1442	16,97123	0,41857	58,14311	-0,87091	-0,87091
5	8	0,6065	8,99585	0,22187	77,81314	-1,50567	-1,50567
6	10	0,3525	5,22842	0,12895	87,10492	-2,04832	-2,04832
7	12	0,2394	3,55088	0,08758	91,24232	-2,43524	-2,43524
8	14	0,1928	2,85969	0,07053	92,94703	-2,65172	--
9	16	0,1898	2,81519	0,06943	93,05677	-2,6674	--
10							



Anexo 15. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 10 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

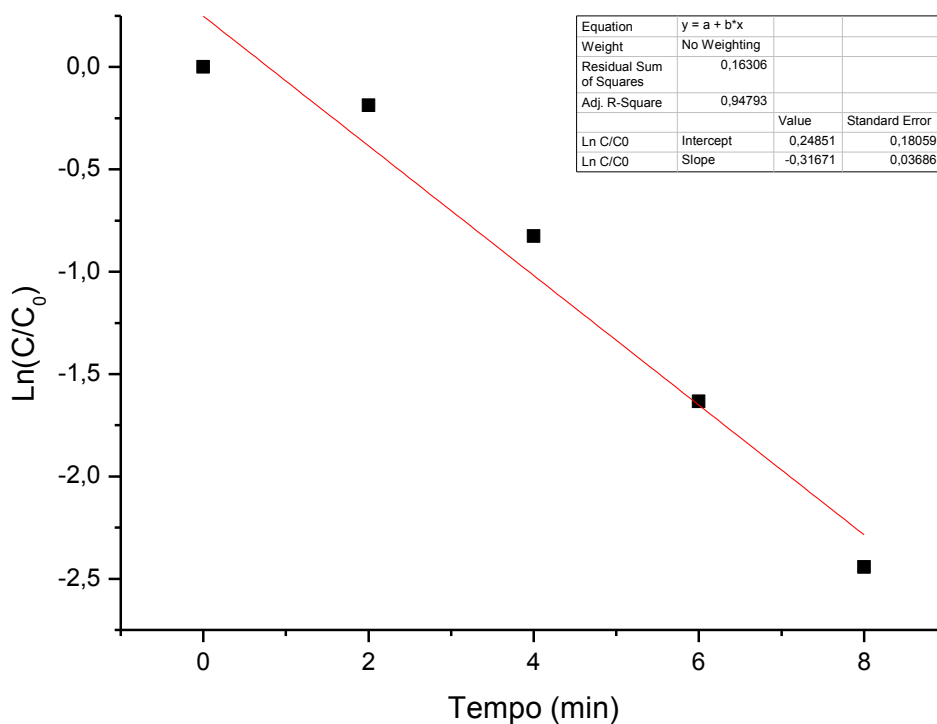
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol / L		%		
Comments						Final = 95,53 %	Final = 93,43 %
1	0	3,2728	48,54346	1	2,23662E-6	-2,23662E-8	-2,23662E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,3516	34,87986	0,71853	28,14715	-0,33055	-0,33055
4	6	0,9744	14,45268	0,29773	70,22733	-1,21158	-1,21158
5	8	0,442	6,55592	0,13505	86,49474	-2,00209	-2,00209
6	10	0,2148	3,186	0,06563	93,43681	-2,72369	-2,72369
7	12	0,1461	2,16701	0,04464	95,53593	-3,10911	--
8							



Anexo 16. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

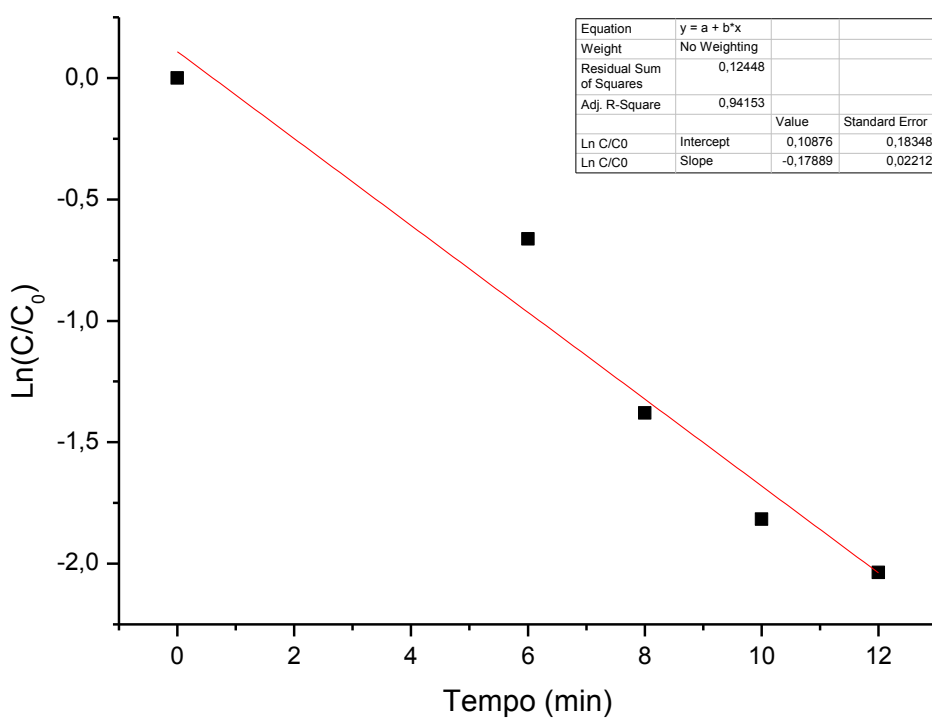


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	K(Y)
Long Name	Tempo	Temperatura	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	°C	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%		
Comments							Final = 96,18 %	Final = 91,31 %
1	0	25	2,8661	42,51112	1	-1,01043E-5	1,01043E-7	1,01043E-7
2	2	37	2,3763	35,24622	0,82911	17,08942	-0,18741	-0,18741
3	4	37	1,2544	18,60575	0,43767	56,2332	-0,82629	-0,82629
4	6	40	0,5591	8,29279	0,19507	80,49265	-1,63438	-1,63438
5	8	37,5	0,2489	3,69178	0,08684	91,31572	-2,44366	-2,44366
6	10	41	0,1094	1,62266	0,03817	96,18297	-3,2657	--
7								



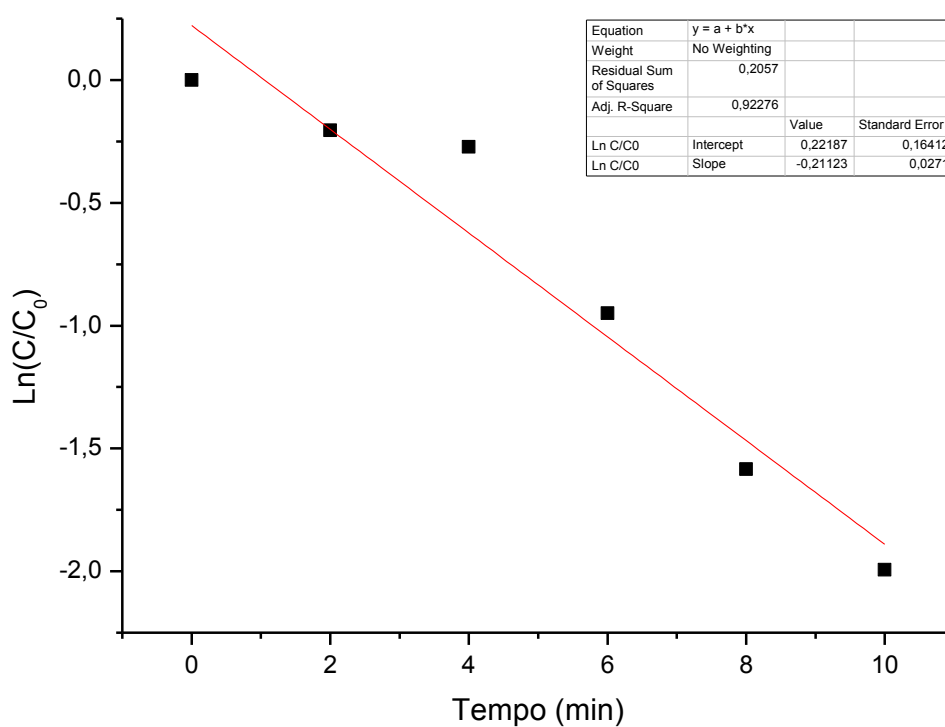
Anexo 17. Tabela dos valores de tempo, temperatura, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 86,95 %
1	0	3,123	46,3147	1	7,07653E-6	-7,07653E-8
2	2	-	--	--	--	--
3	4	-	--	--	--	--
4	6	1,6085	23,85437	0,51505	48,49504	-0,66349
5	8	0,7862	11,6595	0,25175	74,82549	-1,37934
6	10	0,5075	7,52632	0,1625	83,7496	-1,81705
7	12	0,4075	6,0433	0,13048	86,95165	-2,03651
8						



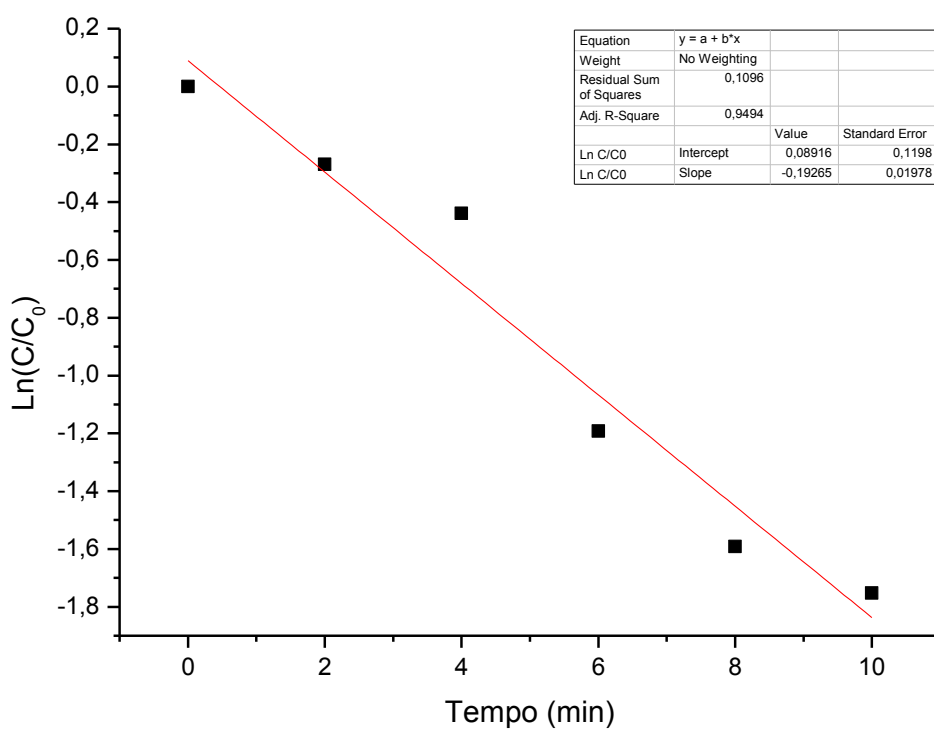
Anexo 18. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI dispersos por 30 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A max	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min		10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 86,37 %
1	0	2,9484	43,73183	1	-7,25817E-7	7,25817E-9
2	2	2,4024	35,63334	0,81481	18,51852	-0,20479
3	4	2,2455	33,30614	0,7616	23,84005	-0,27233
4	6	1,1403	16,91338	0,38675	61,32479	-0,94997
5	8	0,6043	8,96322	0,20496	79,50414	-1,58495
6	10	0,4016	5,95669	0,13621	86,37905	-1,99356
7						



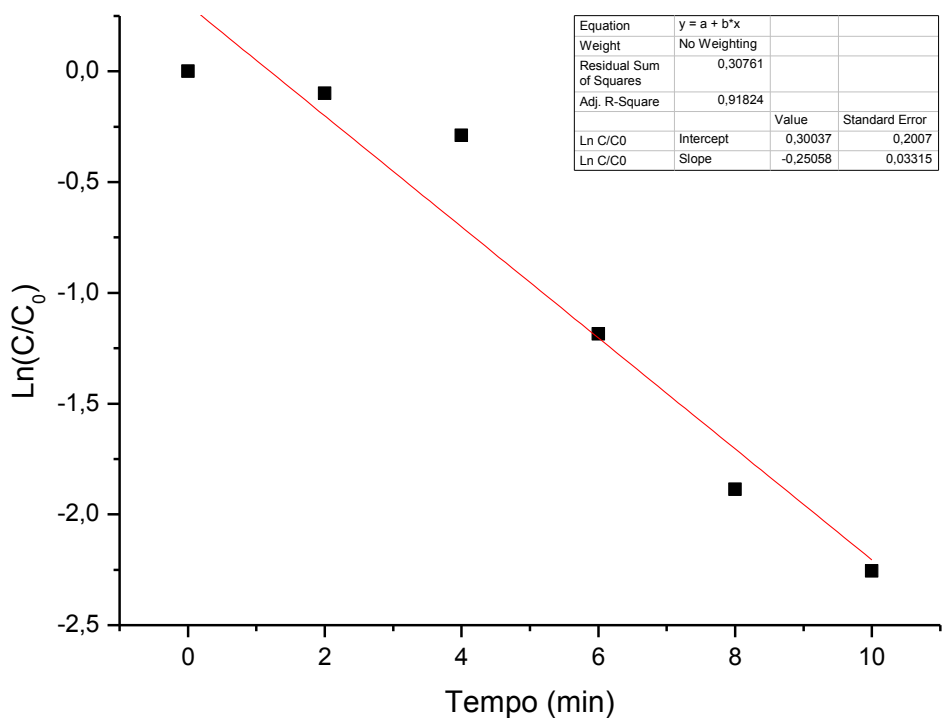
Anexo 19. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\text{Ln}(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI dispersos por 20 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 82,67 %
1	0	2,9308	43,47078	1	-4,23093E-7	4,23093E-9
2	2	2,2396	33,21863	0,76416	23,584	-0,26898
3	4	1,8891	28,01988	0,64457	35,5432	-0,43917
4	6	0,8901	13,20231	0,30371	69,62945	-1,1917
5	8	0,5967	8,85049	0,2036	79,64037	-1,59162
6	10	0,5078	7,53189	0,17326	82,67367	-1,75294
7						



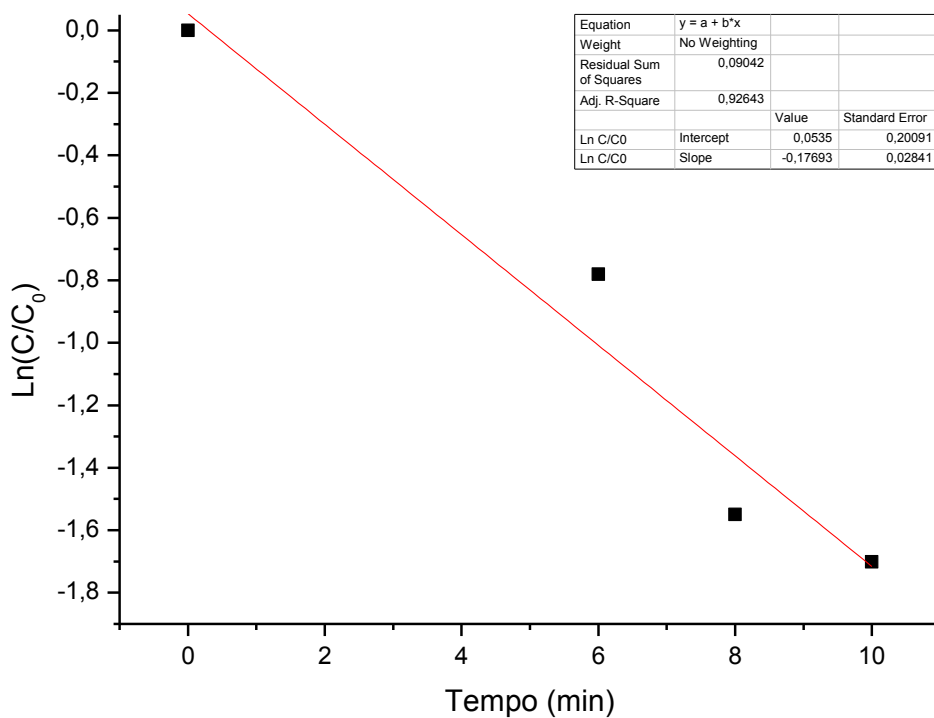
Anexo 20. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\text{Ln}(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI dispersos por 10 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 89,52 %
1	0	2,8815	42,73954	1	-7,39892E-6	7,39892E-8
2	2	2,6111	38,72886	0,90616	9,38399	-0,09854
3	4	2,1593	32,02759	0,74937	25,06333	-0,28853
4	6	0,8803	13,05696	0,3055	69,44994	-1,1858
5	8	0,4369	6,48027	0,15162	84,83776	-1,88636
6	10	0,3019	4,4779	0,10477	89,52282	-2,25597
7						



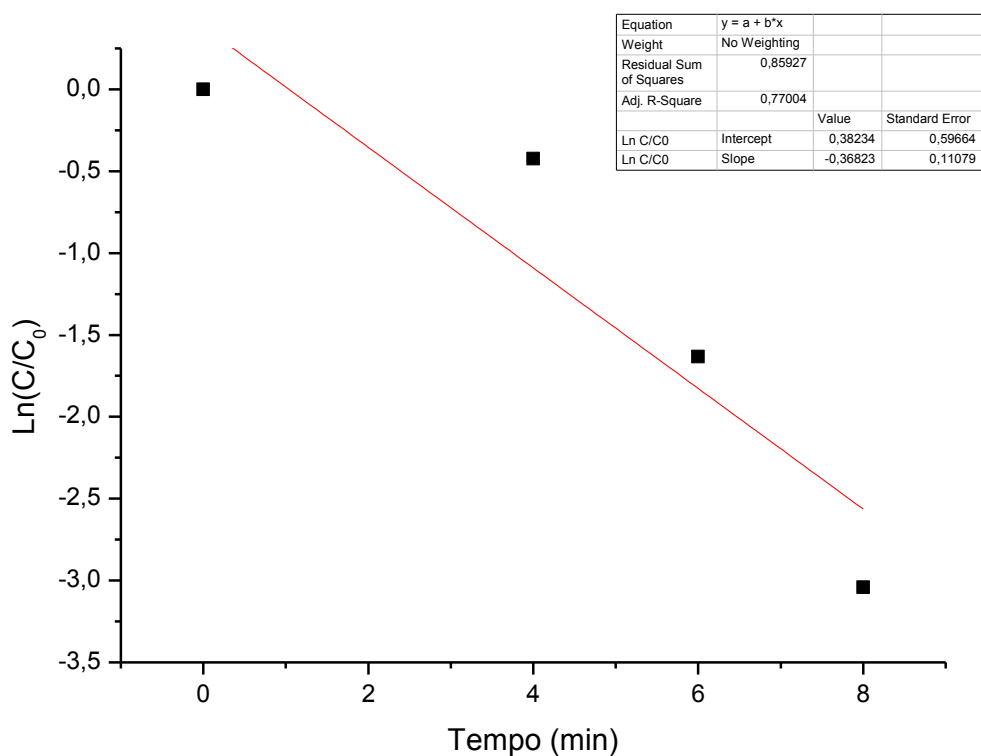
Anexo 21. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 81,76 %
1	0	2,8053	41,60931	1	-1,13999E-5	1,13999E-7
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	1,2857	19,07001	0,45831	54,16889	-0,78021
5	8	0,5953	8,82972	0,21221	78,77945	-1,5502
6	10	0,5115	7,58677	0,18233	81,76665	-1,70192
7						



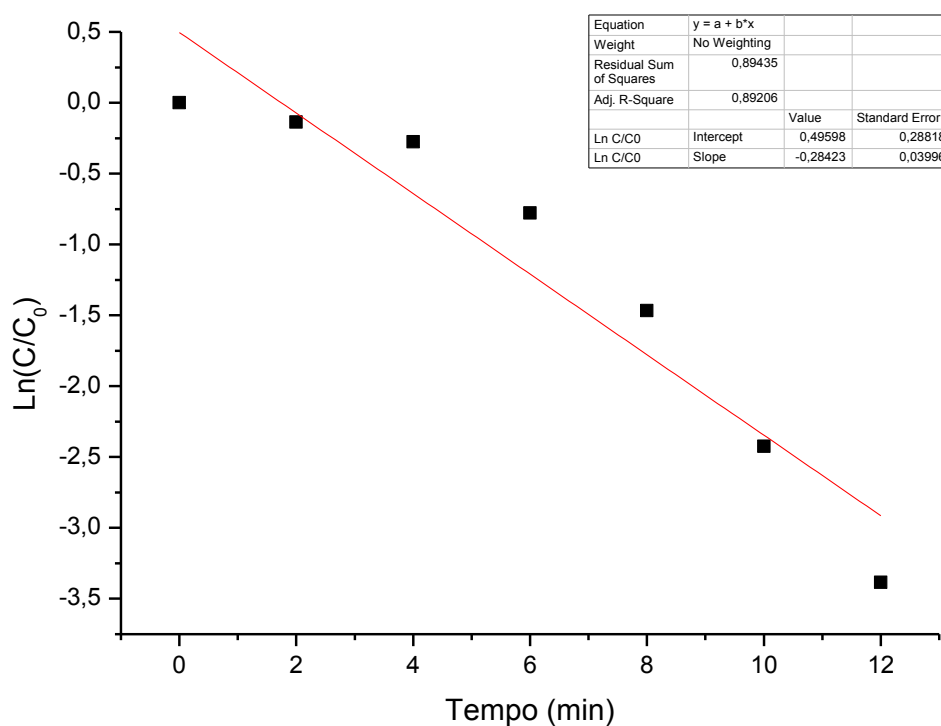
Anexo 22. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,10 %	Final = 95,87 %
1	0	3,1918	47,34204	1	1,0552E-5	-1,0552E-7	-1,0552E-7
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,0918	31,0264	0,65537	34,46332	-0,42256	-0,42256
4	6	0,6231	9,24206	0,19522	80,4781	-1,63363	-1,63363
5	8	0,1523	2,25897	0,04772	95,2284	-3,04249	-3,04249
6	10	0,0698	1,0353	0,02187	97,81315	-3,82271	--
7							



Anexo 23. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 2 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

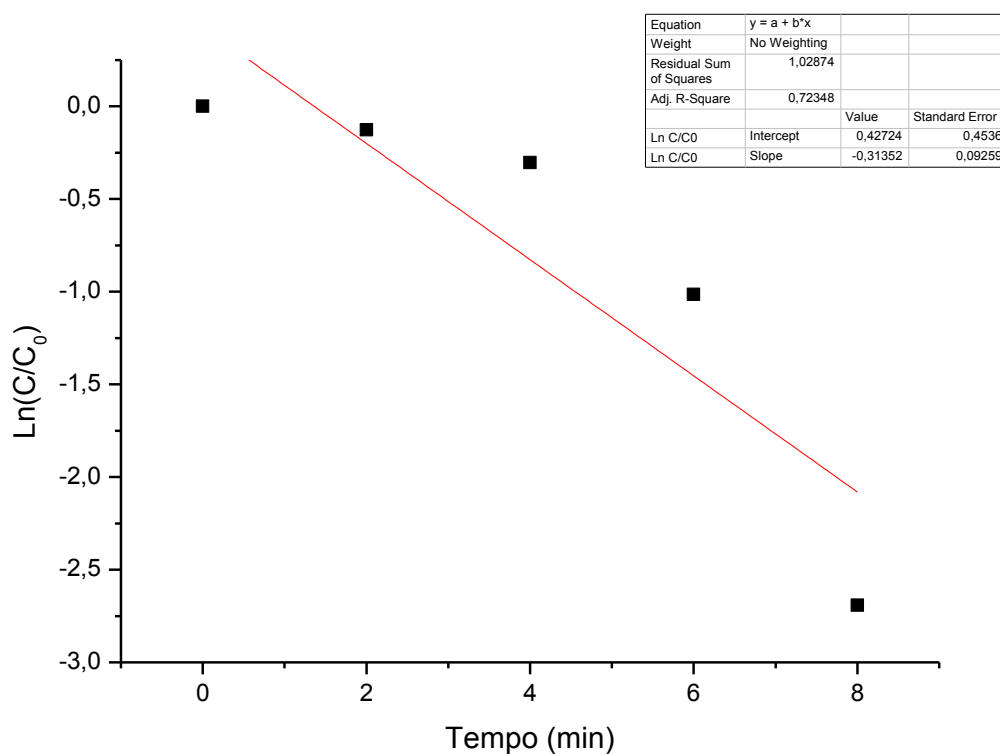
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 96,02 %	Final = 92,03 %
1	0	2,8867	42,81667	1	-3,76208E-6	-9,27134E-8	-9,27134E-8
2	2	2,5033	37,12993	0,86718	13,2816	-0,13774	-0,13774
3	4	2,0983	31,12281	0,72689	27,31146	-0,27606	-0,27606
4	6	1,228	18,21418	0,4254	57,46007	-0,77712	-0,77712
5	8	0,6969	10,3367	0,24142	75,85825	-1,46621	-1,46621
6	10	0,3765	5,5844	0,13043	86,95742	-2,42399	-2,42399
7	12	0,2298	3,40848	0,07961	92,03935	-3,38482	-3,38482
8	14	0,1522	2,25749	0,05272	94,72754	-2,94267	--
9	16	0,1147	1,70128	0,03973	96,0266	-3,22555	--
10							



Anexo 24. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 2 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

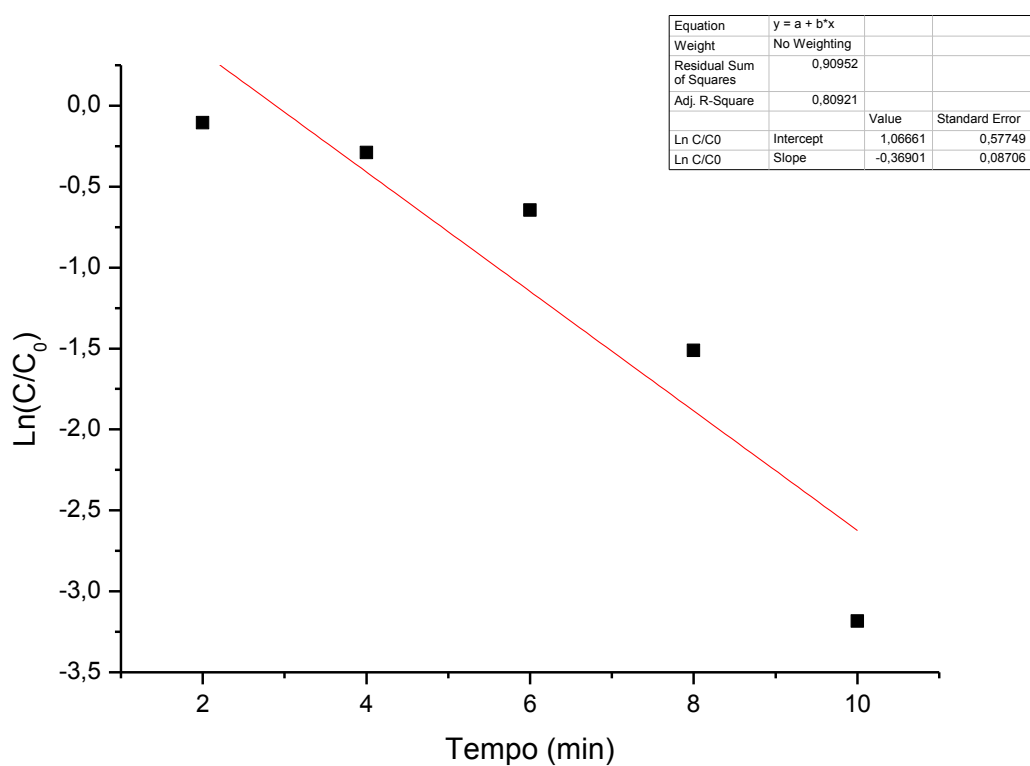


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,98 %	Final = 93,22 %
1	0	2,95	43,75556	1	-4,90847E-6	4,90847E-8	4,90847E-8
2	2	2,6	38,56422	0,88136	11,8644	-0,12629	-0,12629
3	4	2,18	32,33462	0,73898	26,10169	-0,30248	-0,30248
4	6	1,07	15,87066	0,36271	63,72881	-1,01415	-1,01415
5	8	0,2	2,96648	0,0678	93,22034	-2,69124	-2,69124
6	10	0,03	0,44497	0,01017	98,98305	-4,58836	--
7							



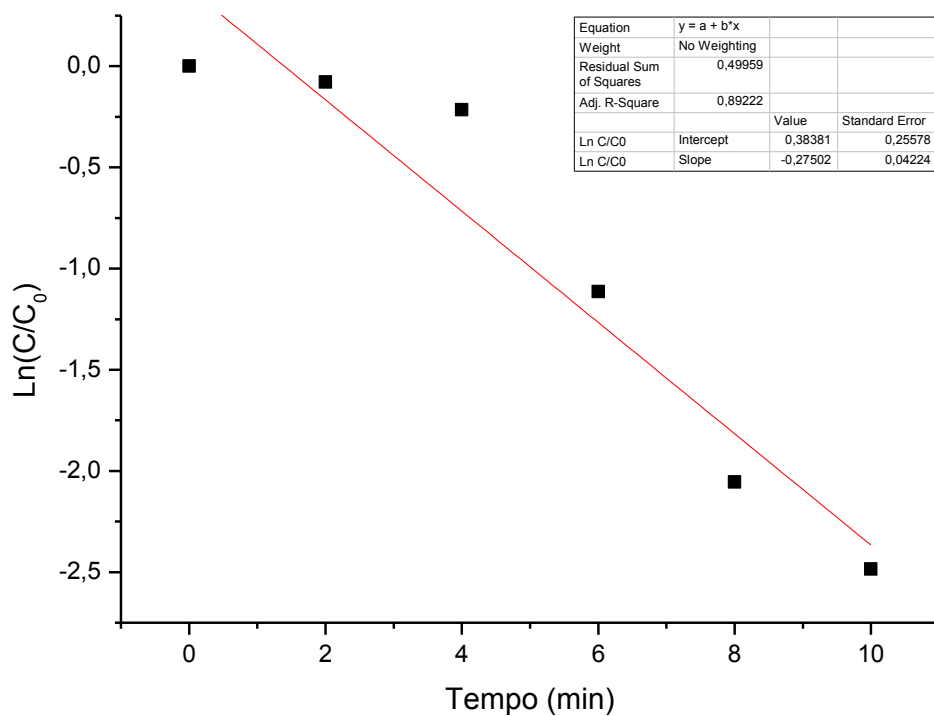
Anexo 25. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 1 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	Degradação	C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L	%		
Comments						Final = 95,86 %
1		2,9	43,01394	-5,69655E-6	1	5,69655E-8
2	2	2,61	38,71255	9,99999	0,9	-0,10536
3	4	2,17	32,18629	25,17241	0,74828	-0,28998
4	6	1,52	22,54524	47,5862	0,52414	-0,646
5	8	0,64	9,49273	77,93103	0,22069	-1,511
6	10	0,12	1,77989	95,86207	0,04138	-3,18497
7						



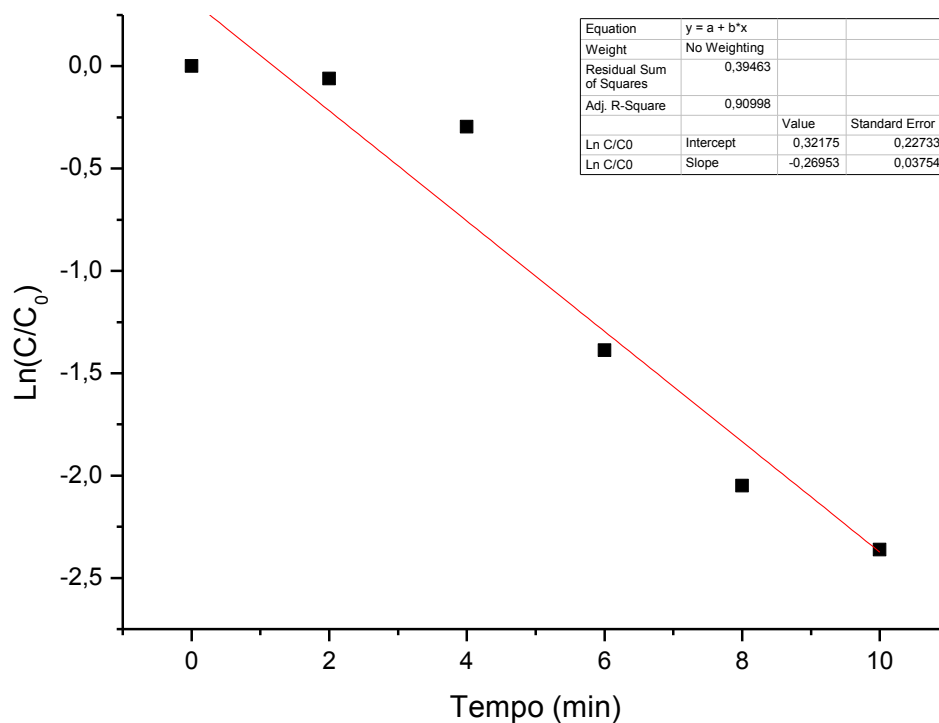
Anexo 26. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 1 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 91,66 %
1	0	2,8417	42,14921	1	-9,2128E-6	9,2128E-8
2	2	2,628	38,97953	0,9248	7,52014	-0,07818
3	4	2,2896	33,96025	0,80571	19,4285	-0,21603
4	6	0,9329	13,83714	0,32829	67,17106	-1,11386
5	8	0,3639	5,39751	0,12806	87,19428	-2,05528
6	10	0,2369	3,51379	0,08337	91,66344	-2,48452
7						



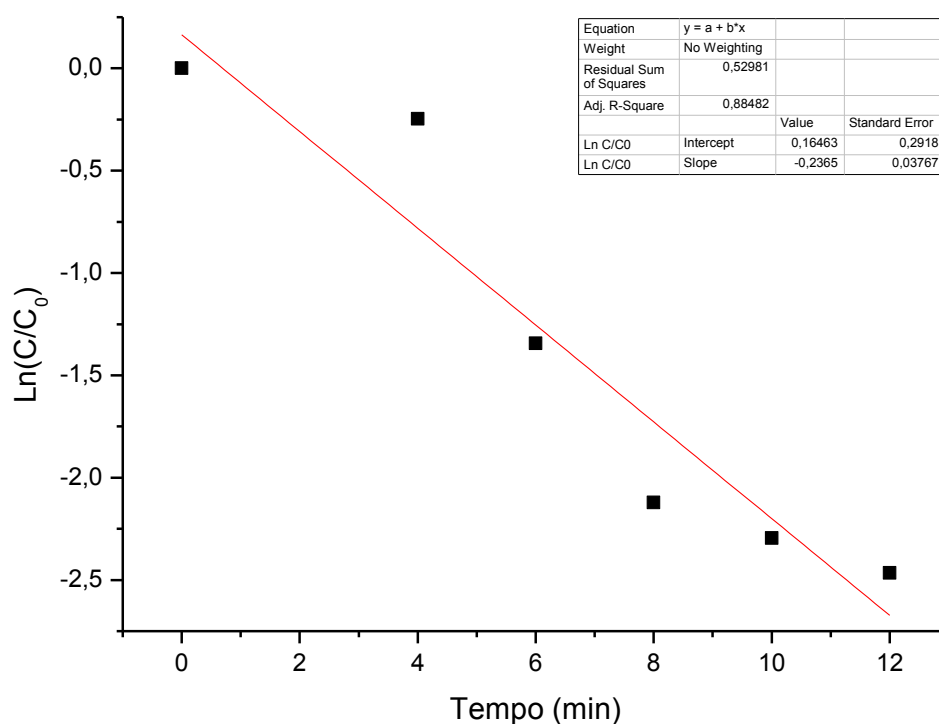
Anexo 27. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 2 mg de  $Ta_2O_5$  BMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,57 %
1	0	2,8277	41,94156	1	-8,77038E-7	8,77038E-9
2	2	2,6606	39,46307	0,94091	5,9094	-0,06091
3	4	2,1033	31,19697	0,74382	25,61799	-0,29596
4	6	0,7063	10,47612	0,24978	75,0221	-1,38718
5	8	0,3643	5,40344	0,12883	87,11674	-2,04924
6	10	0,2664	3,95135	0,09421	90,57892	-2,36222
7						



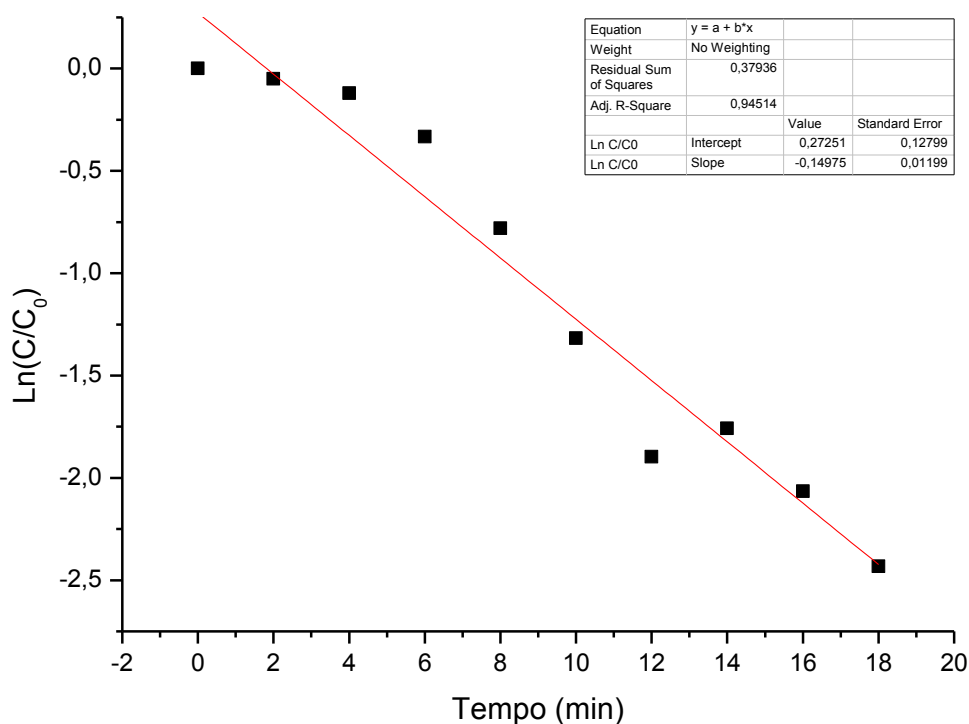
Anexo 28. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 2 mg de  $Ta_2O_5$  BMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 93,30 %	Final = 91,36 %
1	0	2,8763	44,44221	1	-5,86865E-6	5,86865E-8	5,86865E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,2491	0,14556	0,79407	20,59257	-0,24597	-0,24597
4	6	0,7498	0,04853	0,26473	73,52733	-1,34445	-1,34445
5	8	0,3446	0,0223	0,12167	87,83344	-2,12188	-2,12188
6	10	0,2899	0,01876	0,10235	89,7647	-2,29472	-2,29472
7	12	0,2445	0,01582	0,08632	91,36761	-2,46504	-2,46504
8	14	0,2053	0,01329	0,07248	92,75161	-2,63979	--
9	16	0,2002	0,01296	0,07068	92,93168	-2,66494	--
10	18	0,1895	0,01226	0,06691	93,30945	-2,71987	--
11							



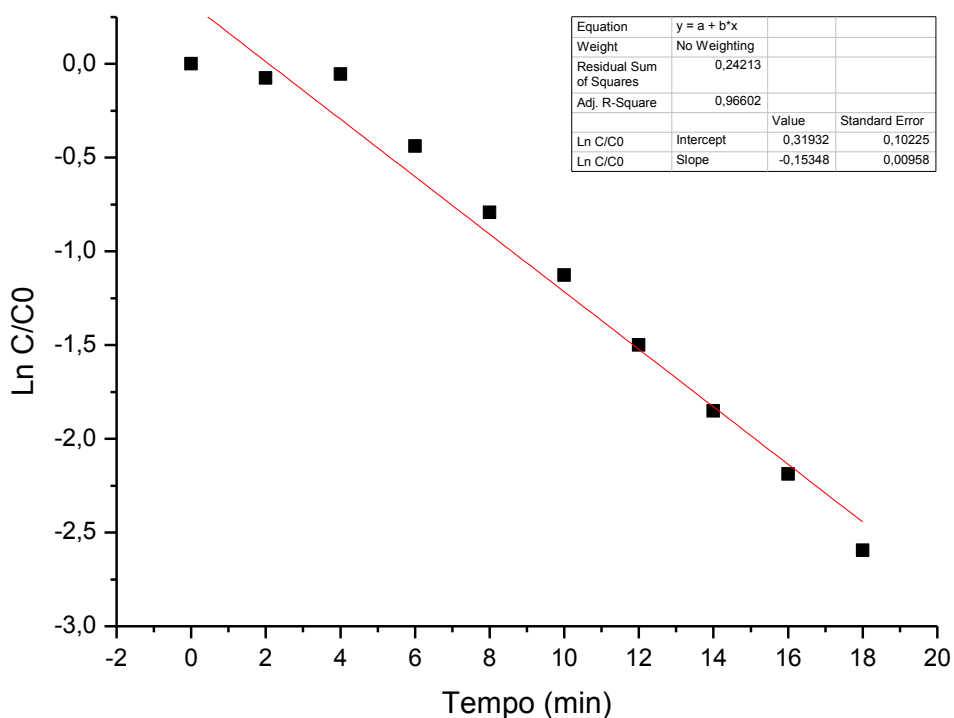
Anexo 29. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 1 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,52 %	Final = 91,21 %
1	0	2,8815	42,7332	1	-1,12441E-5	1,12441E-7	1,12441E-7
2	2	2,741	40,64956	0,95124	4,87592	-0,04999	-0,04999
3	4	2,5539	37,87483	0,88631	11,36907	-0,12069	-0,12069
4	6	2,0671	30,65549	0,71737	28,26305	-0,33216	-0,33216
5	8	1,3213	19,59514	0,45855	54,14541	-0,77969	-0,77969
6	10	0,772	11,44891	0,26792	73,2084	-1,31708	-1,31708
7	12	0,4325	6,41406	0,1501	84,99045	-1,89648	-1,89648
8	14	0,4964	7,36171	0,17227	82,77286	-1,75868	-1,75868
9	16	0,3654	5,41895	0,12681	87,3191	-2,06507	-2,06507
10	18	0,2531	3,75352	0,08784	91,21638	-2,43228	-2,43228
11	20	0,1707	2,53151	0,05924	94,076	-2,82616	--
12	22	0,129	1,9131	0,04477	95,52316	-3,10625	--
13							



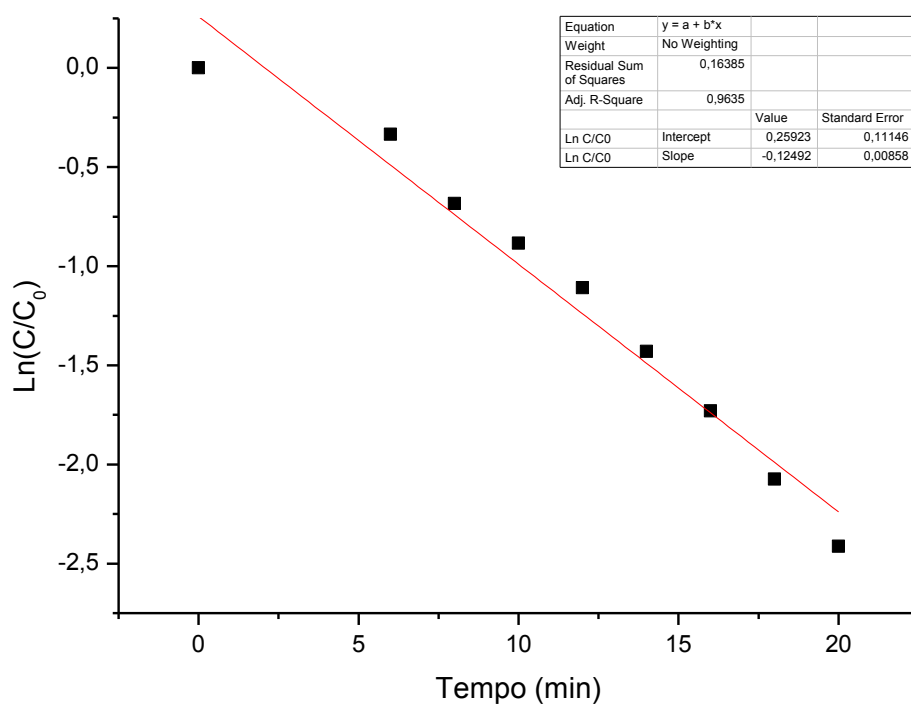
Anexo 30. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 1 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max			%		
Comments						Final = 94,54 %	Final = 92,53 %
1	0	2,9544	43,82082	1	-1,06824E-5	1,06824E-7	1,06824E-7
2	2	2,741	40,65559	0,92777	7,22311	-0,07497	-0,07497
3	4	2,7967	41,48176	0,94662	5,33779	-0,05486	-0,05486
4	6	1,9051	28,25719	0,64483	35,51651	-0,43876	-0,43876
5	8	1,3389	19,85909	0,45319	54,68115	-0,79145	-0,79145
6	10	0,9581	14,21092	0,3243	67,5704	-1,1261	-1,1261
7	12	0,6598	9,78641	0,22333	77,66721	-1,49911	-1,49911
8	14	0,4642	6,8852	0,15712	84,28784	-1,85074	-1,85074
9	16	0,3313	4,91397	0,11214	88,78622	-2,18803	-2,18803
10	18	0,2204	3,26906	0,0746	92,53994	-2,59561	-2,59561
11	20	0,1613	2,39247	0,0546	94,54035	-2,90778	--
12							



Anexo 31. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

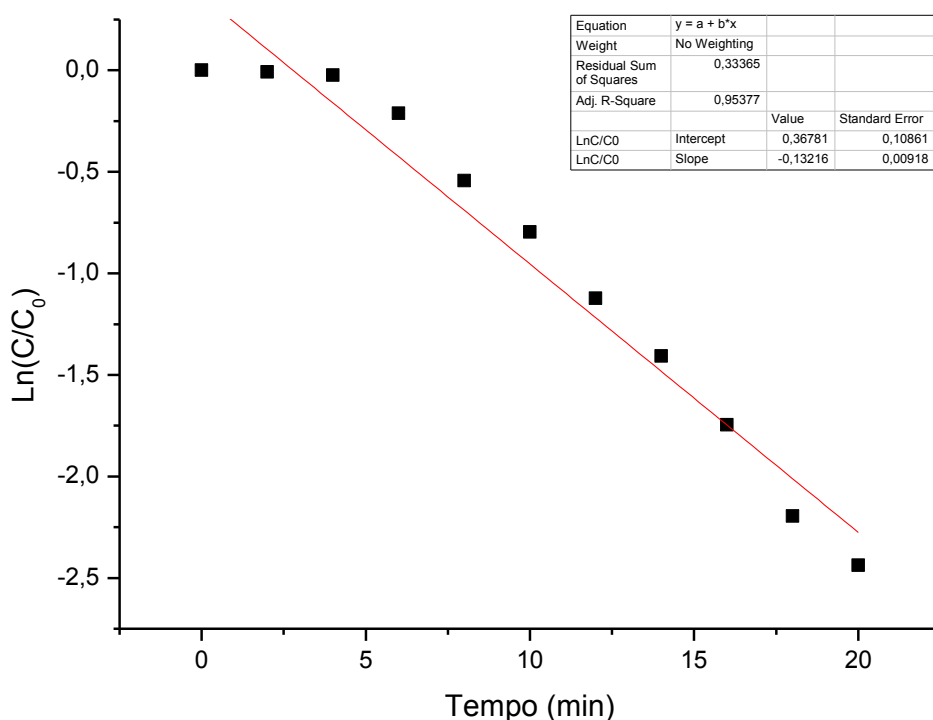
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,13 %	Final = 91,03 %
1	0	2,9082	43,13557	1	4,44949E-6	-4,44949E-8	-4,44949E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--	--
4	6	2,0813	30,87066	0,71567	28,4334	-0,33454	-0,33454
5	8	1,4673	21,76357	0,50454	49,54611	-0,68411	-0,68411
6	10	1,2012	17,81667	0,41304	58,6961	-0,88421	-0,88421
7	12	0,9593	14,22872	0,32986	67,01396	-1,10909	-1,10909
8	14	0,6966	10,33225	0,23953	76,04704	-1,42908	-1,42908
9	16	0,5151	7,64017	0,17712	82,28801	-1,73093	-1,73093
10	18	0,3653	5,41827	0,12561	87,43897	-2,07457	-2,07457
11	20	0,2606	3,86532	0,08961	91,03913	-2,4123	-2,4123
12	22	0,1693	2,51112	0,05821	94,17853	-2,84362	--
13	24	0,1416	2,10027	0,04869	95,13101	-3,02228	--
14							



Anexo 32. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

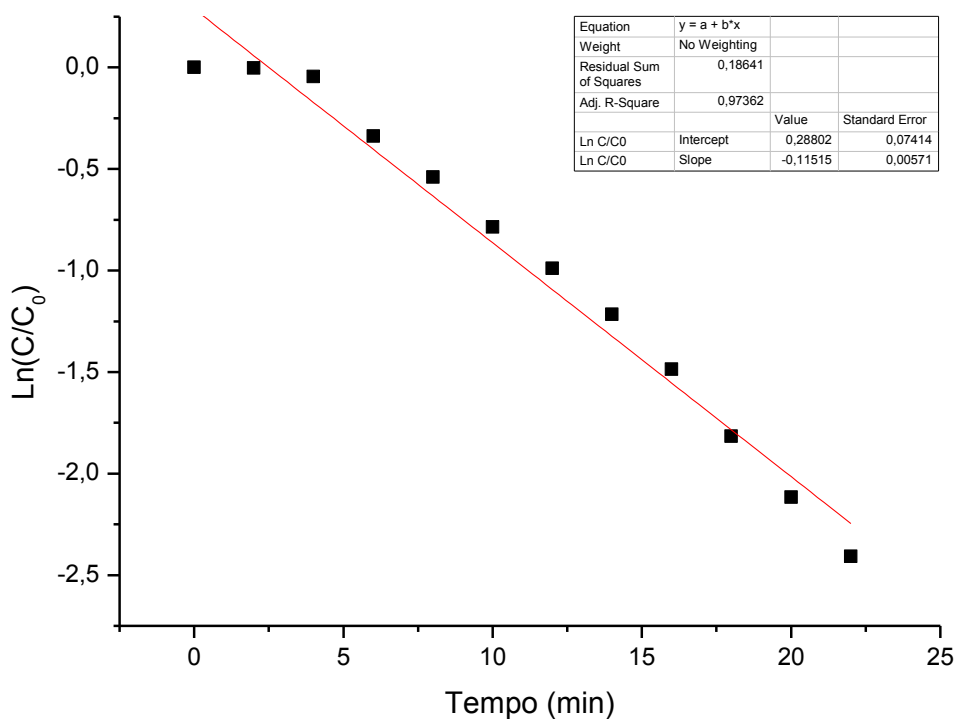


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	LnC/C0	LnC/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 94,87 %	Final = 91,25 %
1	0	2,6989	40,03115	1	4,92793E-6	-4,92793E-8	-4,92793E-8
2	2	2,6762	39,69445	0,99159	0,84109	-0,00845	-0,00845
3	4	2,6367	39,10857	0,97695	2,30465	-0,02332	-0,02332
4	6	2,1843	32,3984	0,80933	19,06703	-0,21155	-0,21155
5	8	1,5686	23,26609	0,5812	41,88003	-0,54266	-0,54266
6	10	1,2165	18,04361	0,45074	54,92608	-0,79687	-0,79687
7	12	0,8783	13,02729	0,32543	67,45711	-1,12261	-1,12261
8	14	0,6609	9,80273	0,24488	75,51225	-1,407	-1,407
9	16	0,4707	6,98161	0,1744	82,55956	-1,74638	-1,74638
10	18	0,3003	4,45417	0,11127	88,87325	-2,19582	-2,19582
11	20	0,2359	3,49896	0,08741	91,2594	-2,43719	-2,43719
12	22	0,1532	2,27232	0,05676	94,32361	-2,86886	--
13	24	0,1382	2,04984	0,05121	94,8794	-2,9719	--
14							



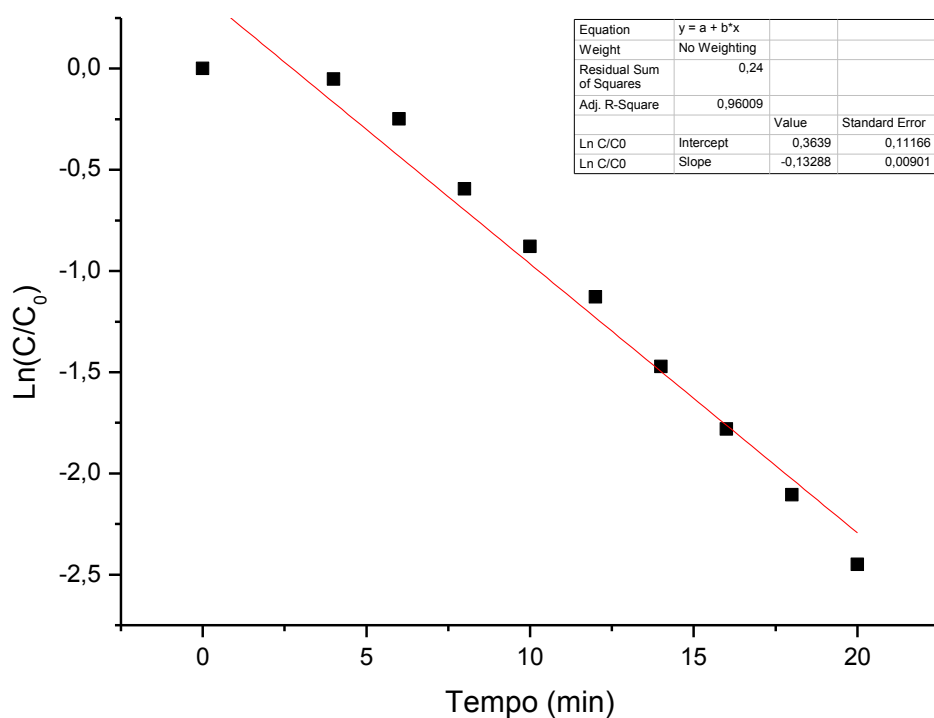
Anexo 33. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 94,91 %	Final = 90,99 %
1	0	2,7882	41,35568	1	-1,95108E-6	1,95108E-8	1,95108E-8
2	2	2,78	41,23406	0,99706	0,29409	-0,00295	-0,00295
3	4	2,6637	39,50905	0,95535	4,46524	-0,04568	-0,04568
4	6	1,9877	29,48235	0,7129	28,71028	-0,33842	-0,33842
5	8	1,6247	24,09819	0,58271	41,72943	-0,54007	-0,54007
6	10	1,2716	18,86087	0,45606	54,39351	-0,78512	-0,78512
7	12	1,0366	15,37526	0,37178	62,82189	-0,98945	-0,98945
8	14	0,8267	12,26194	0,2965	70,35005	-1,21571	-1,21571
9	16	0,6304	9,35034	0,2261	77,39043	-1,4868	-1,4868
10	18	0,4532	6,72204	0,16254	83,74579	-1,81682	-1,81682
11	20	0,3362	4,98665	0,12058	87,94204	-2,11545	-2,11545
12	22	0,251	3,72293	0,09002	90,99778	-2,4077	-2,4077
13	24	0,1915	2,8404	0,06868	93,13177	-2,67826	--
14	26	0,1419	2,10472	0,05089	94,91069	-2,97803	--
15							



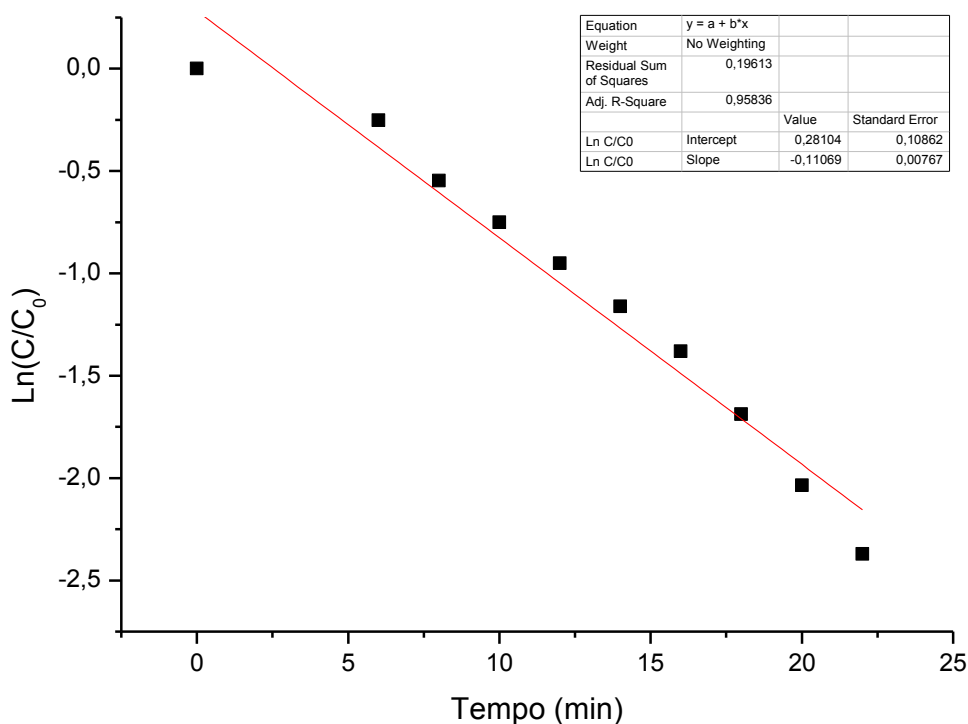
Anexo 34. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 94,53 %	Final = 91,36 %
1	0	2,7056	40,13053	1	1,2293E-5	-1,2293E-7	-1,2293E-7
2	2	2,7967	41,48176	1,03367	-3,36708	--	--
3	4	2,5688	38,10145	0,94944	5,05619	-0,05188	-0,05188
4	6	2,1092	31,28449	0,77957	22,04318	-0,24902	-0,24902
5	8	1,493	22,14476	0,55182	44,81816	-0,59454	-0,59454
6	10	1,1232	16,65974	0,41514	58,48611	-0,87914	-0,87914
7	12	0,8759	12,99169	0,32374	67,62641	-1,12783	-1,12783
8	14	0,6206	9,20498	0,22938	77,06239	-1,47239	-1,47239
9	16	0,4556	6,75764	0,16839	83,16085	-1,78146	-1,78146
10	18	0,3293	4,88431	0,12171	87,82895	-2,10611	-2,10611
11	20	0,2336	3,46485	0,08634	91,36606	-2,44947	-2,44947
12	22	0,1918	2,84485	0,07089	92,911	-2,64663	--
13	24	0,1478	2,19223	0,05463	94,53726	-2,90722	--
14							



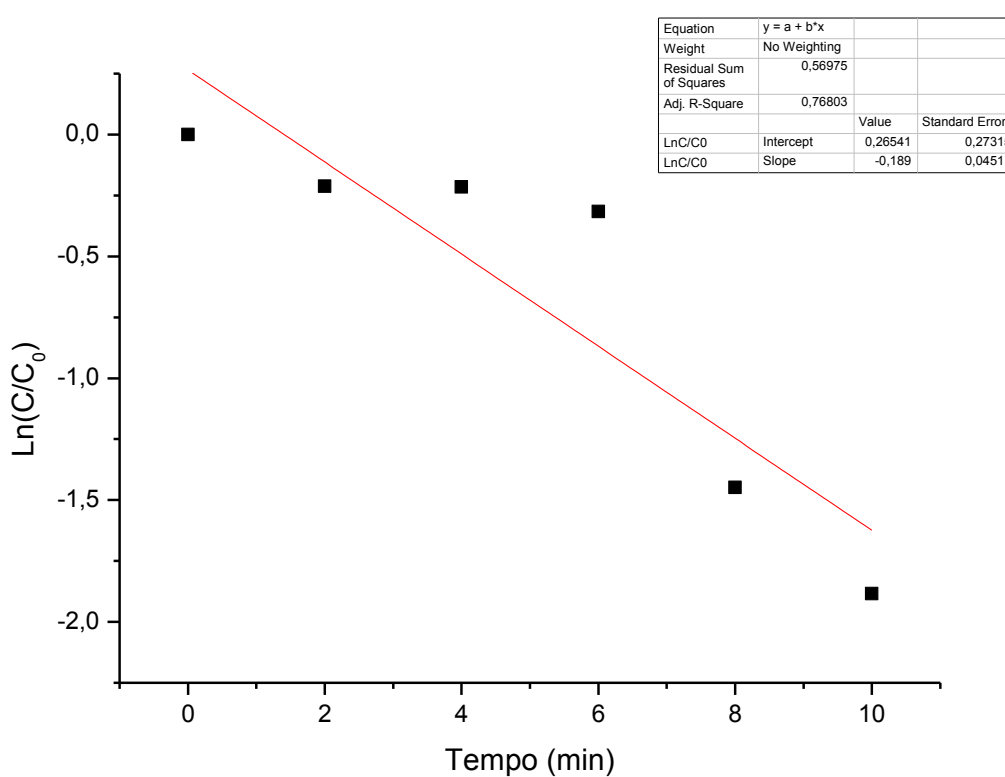
Anexo 35. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	H(Y)	I(Y)	J(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0 Normalizado	Ln C/C0	Ln C/C0 Normalizado
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%				
Comments						Final = 96,38 %	Final = 96,38 %	Final = 90,65 %	Final = 90,65 %
1	0	3,0123	44,67962	1	-6,50666E-7	6,50666E-9	1	6,50666E-9	1
2	2	--	--	--	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--	--	--	--
4	6	2,3427	34,74785	0,77771	22,22886	-0,2514	0,92426	-0,2514	0,89395
5	8	1,7437	25,86325	0,57886	42,114	-0,54669	0,83529	-0,54669	0,76939
6	10	1,4222	21,09463	0,47213	52,78691	-0,7505	0,77389	-0,7505	0,68342
7	12	1,1635	17,25749	0,38625	61,37503	-0,95127	0,7134	-0,95127	0,59874
8	14	0,9431	13,98843	0,31308	68,6917	-1,16129	0,65012	-1,16129	0,51015
9	16	0,757	11,22812	0,2513	74,8697	-1,3811	0,5839	-1,3811	0,41743
10	18	0,5571	8,26313	0,18494	81,50583	-1,68771	0,49152	-1,68771	0,28809
11	20	0,3931	5,83061	0,1305	86,95017	-2,0364	0,38646	-2,0364	0,14101
12	22	0,2814	4,17384	0,09342	90,6583	-2,37068	0,28575	-2,37068	0
13	24	0,2335	3,46336	0,07752	92,24845	-2,55728	0,22953	--	--
14	26	0,1199	1,7784	0,0398	96,01965	-3,2238	0,02872	--	--
15	28	0,109	1,61673	0,03618	96,3815	-3,31911	0	--	--
16									



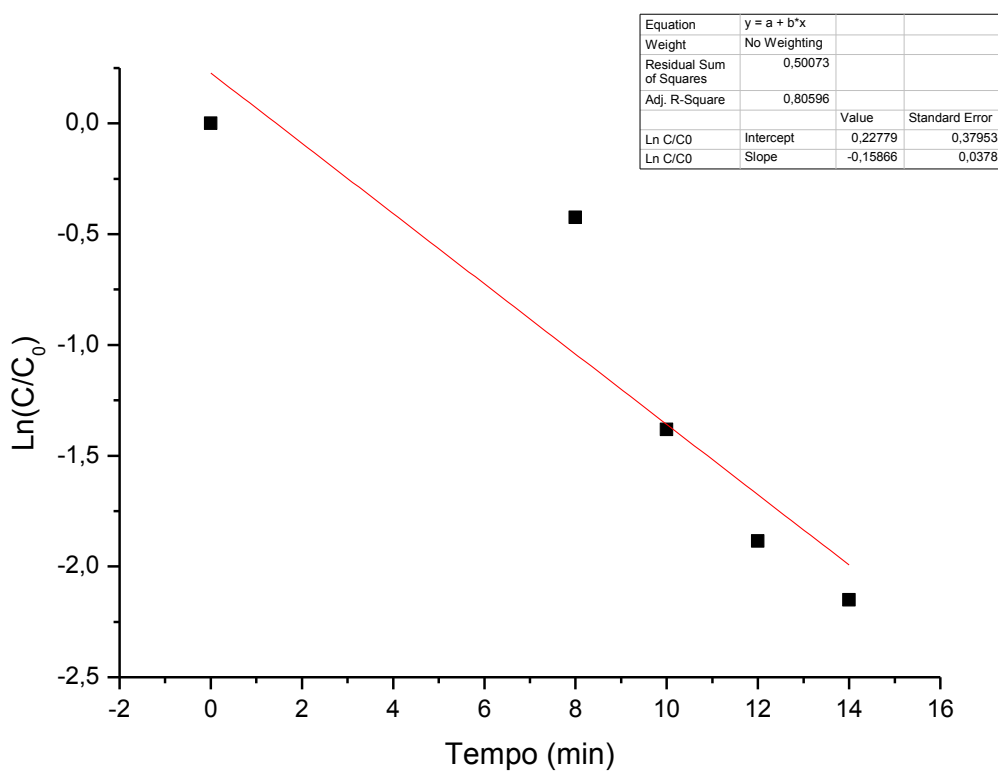
Anexo 36. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	LnC/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 84,81 %
1	0	2,8277	41,94156	1	-8,77038E-7	8,77038E-9
2	2	2,2856	33,90092	0,80829	19,17106	-0,21284
3	4	2,2791	33,80451	0,80599	19,40093	-0,21568
4	6	2,0616	30,57846	0,72907	27,09269	-0,31598
5	8	0,6644	9,85464	0,23496	76,50387	-1,44833
6	10	0,4295	6,37051	0,15189	84,81098	-1,8846
7						



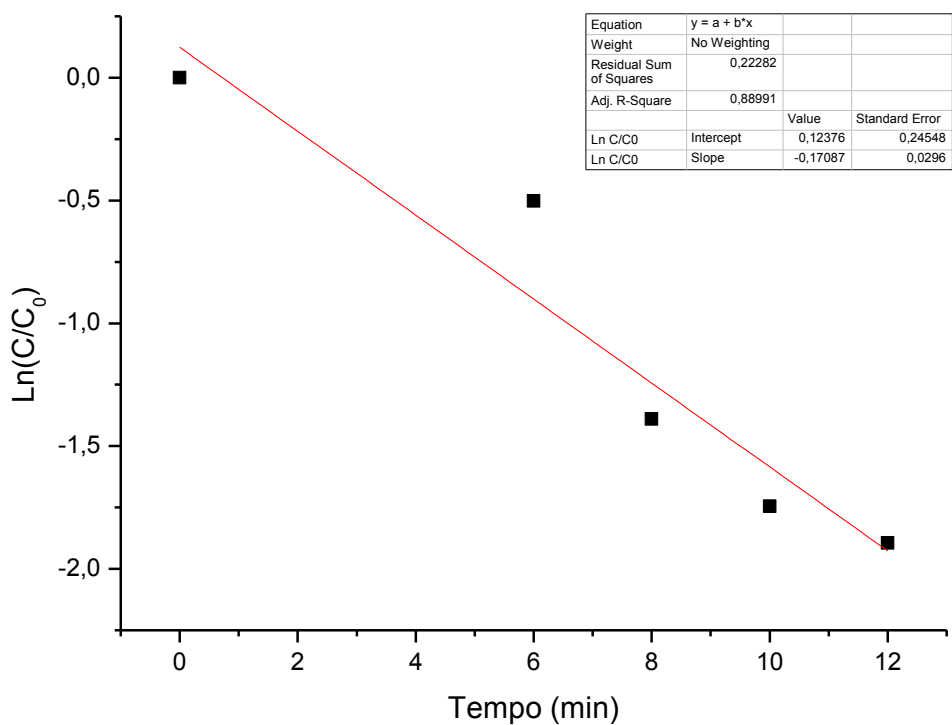
Anexo 37. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-8</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 88,35 %
1	0	2,925	43,38475	1	-5,29915E-6	5,29915E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	--	--	--	--	--
5	8	1,9123	28,36399	0,65378	34,62222	-0,42499
6	10	0,7347	10,89736	0,25118	74,88205	-1,38159
7	12	0,444	6,58558	0,15179	84,82051	-1,88523
8	14	0,3407	5,0534	0,11648	88,35214	-2,15005
9						



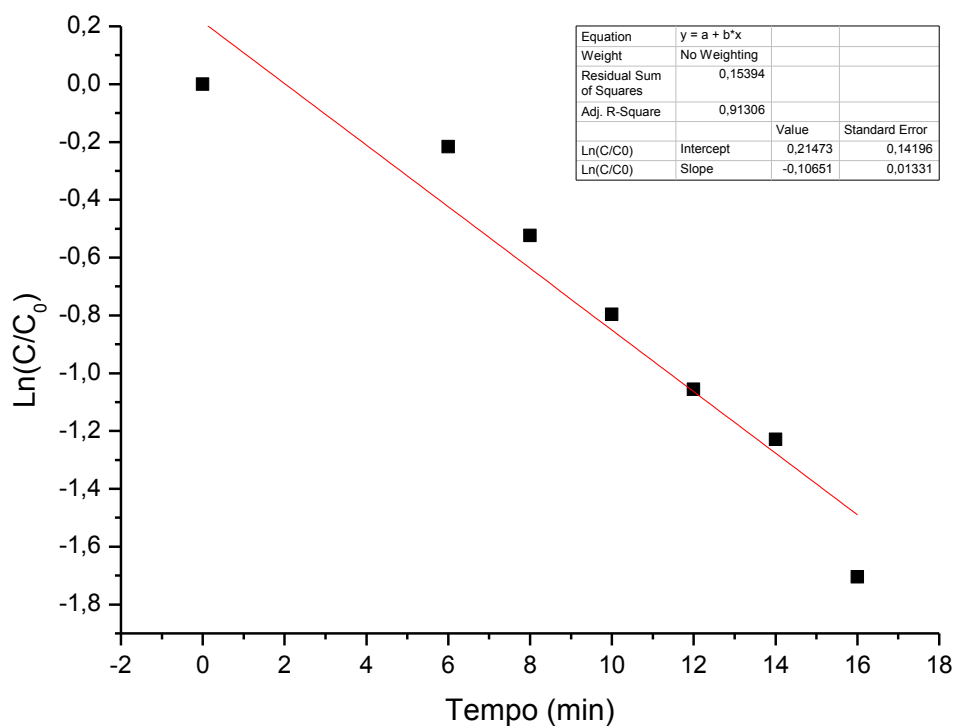
Anexo 38. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 84,95 %
1	0	2,6668	39,55503	1	4,59727E-6	-4,59727E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	1,6133	23,9291	0,60496	39,50428	-0,5026
5	8	0,6643	9,85316	0,2491	75,09	-1,3899
6	10	0,4654	6,903	0,17452	82,54837	-1,74574
7	12	0,4011	5,94927	0,1504	84,9595	-1,89442
8						



Anexo 39. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

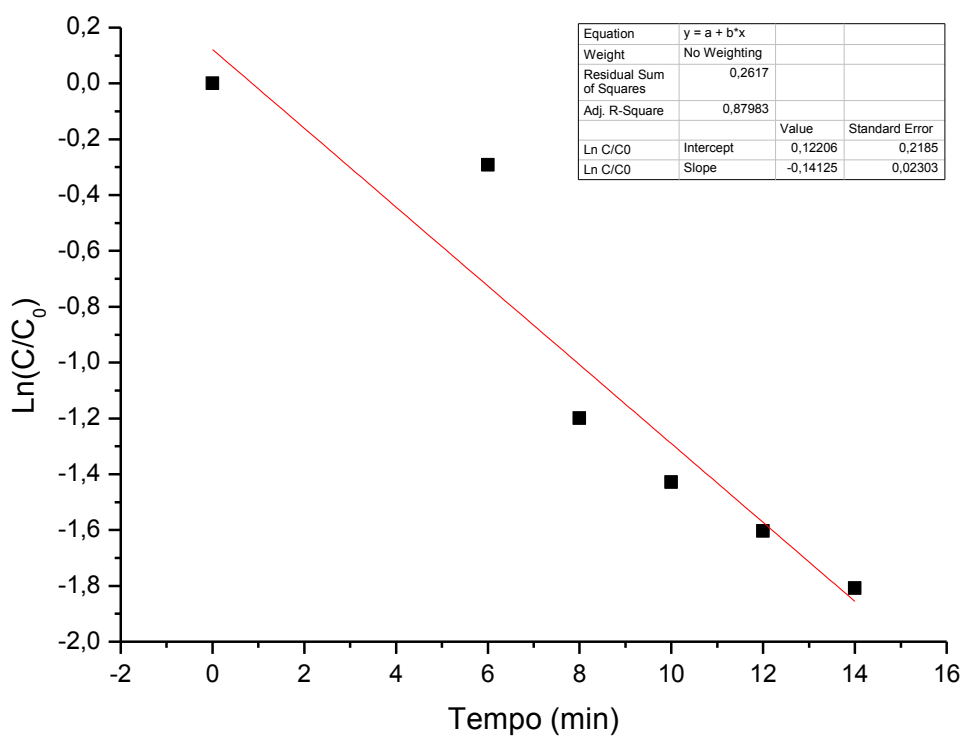
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln(C/C0)
Units	min	max	10 <sup>6</sup> mol/L		%	
Comments						Final =81,82 %
1	0	2,6956	39,9822	1	-2,81941E-6	2,81941E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	2,1701	32,18778	0,80505	19,49473	-0,21685
5	8	1,5974	23,69327	0,5926	40,74046	-0,52324
6	10	1,2154	18,02729	0,45088	54,91171	-0,79655
7	12	0,9376	13,90685	0,34783	65,21739	-1,05605
8	14	0,7888	11,69979	0,29263	70,7375	-1,22886
9	16	0,4899	7,26639	0,18174	81,82594	-1,70517
10						



Anexo 40. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\text{Ln}(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  BMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

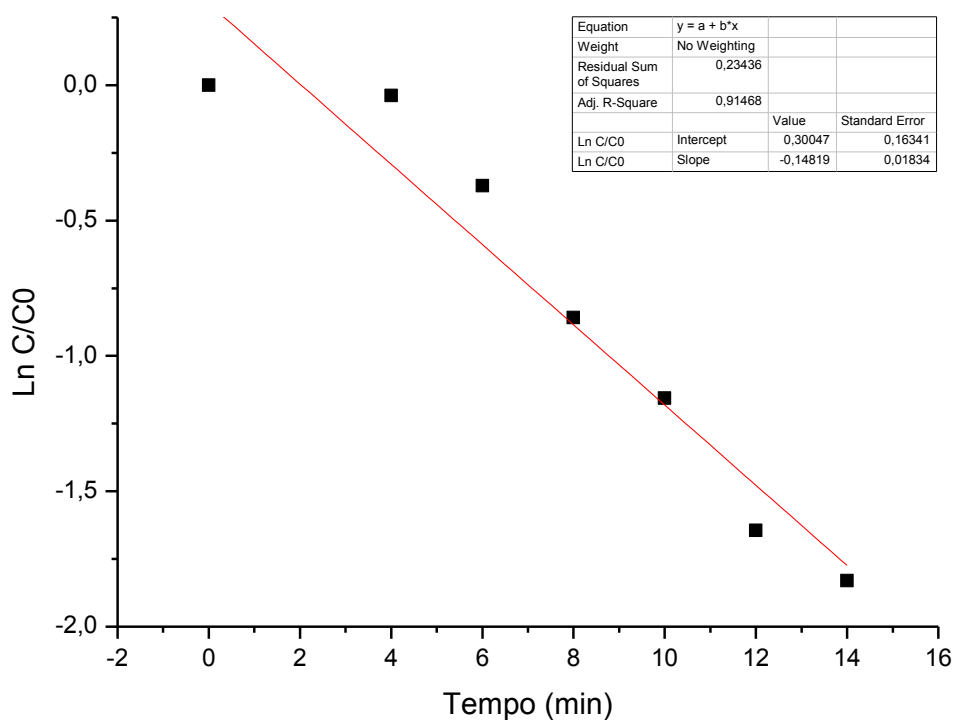


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 83,59 %
1	0	2,7194	40,33521	1	-5,21439E-6	5,21439E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	2,0311	30,12608	0,74689	25,31073	-0,29183
5	8	0,8196	12,15663	0,30139	69,861	-1,19935
6	10	0,652	9,67072	0,23976	76,02412	-1,42812
7	12	0,5474	8,11925	0,20129	79,87056	-1,60299
8	14	0,4461	6,61673	0,16404	83,59565	-1,80762
9						



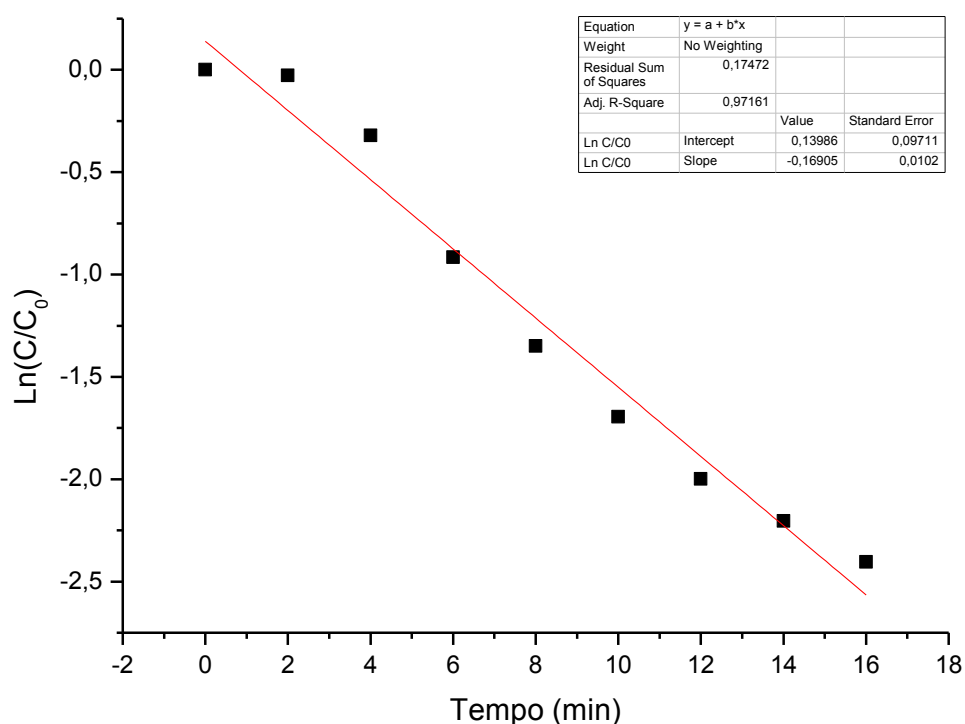
Anexo 41. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 83,96 %
1	0	2,6668	39,55503	1	4,59727E-6	-4,59727E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,5663	38,06437	0,96231	3,76857	-0,03841
4	6	1,84	27,2916	0,68997	31,00345	-0,37111
5	8	1,13	16,76061	0,42373	57,62712	-0,85866
6	10	0,8395	12,45179	0,3148	68,52033	-1,15583
7	12	0,515	7,63868	0,19312	80,68847	-1,64447
8	14	0,4276	6,34233	0,16034	83,9658	-1,83045
9						



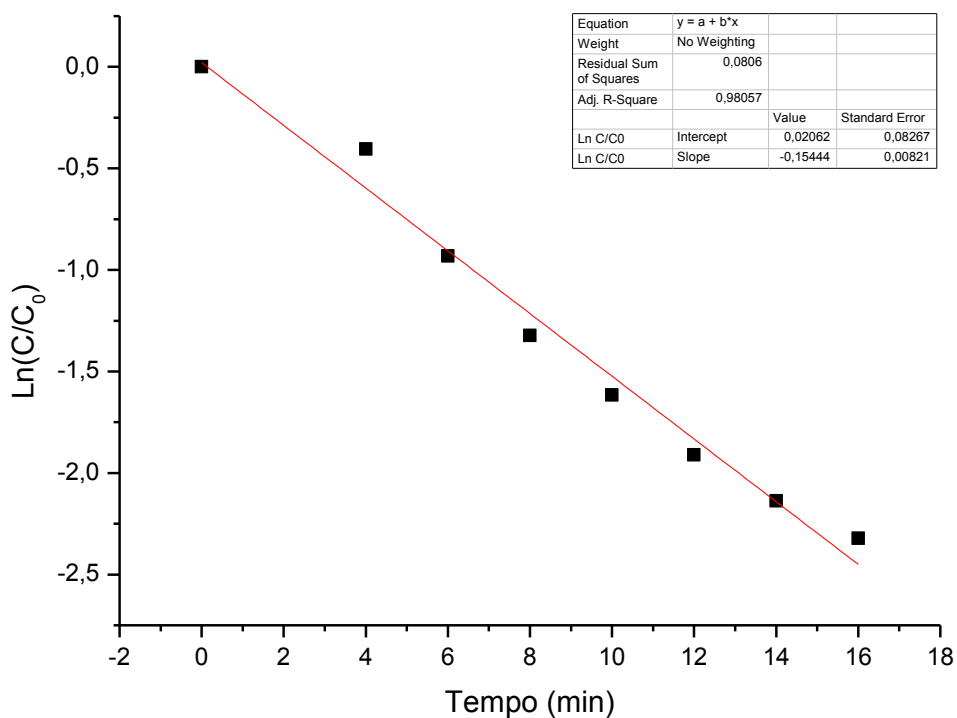
Anexo 42. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 93,98 %	Final = 90,96 %
1	0	3,0881	45,80392	1	9,27431E-6	-9,27431E-8	-9,27431E-8
2	2	3,0055	44,57876	0,97325	2,67479	-0,02711	-0,02711
3	4	2,242	33,25423	0,72601	27,39873	-0,32019	-0,32019
4	6	1,2365	18,34026	0,40041	59,9592	-0,91527	-0,91527
5	8	0,8019	11,8941	0,25967	74,03258	-1,34833	-1,34833
6	10	0,5672	8,41293	0,18367	81,63272	-1,6946	-1,6946
7	12	0,4185	6,20736	0,13552	86,44798	-1,99863	-1,99863
8	14	0,3406	5,05191	0,11029	88,97057	-2,2046	-2,2046
9	16	0,2789	4,13675	0,09031	90,96856	-2,40446	-2,40446
10	18	0,2453	3,63839	0,07943	92,05661	-2,53283	--
11	20	0,2126	3,15337	0,06884	93,11551	-2,6759	--
12	22	0,1857	2,75438	0,06013	93,98659	-2,81118	--
13							



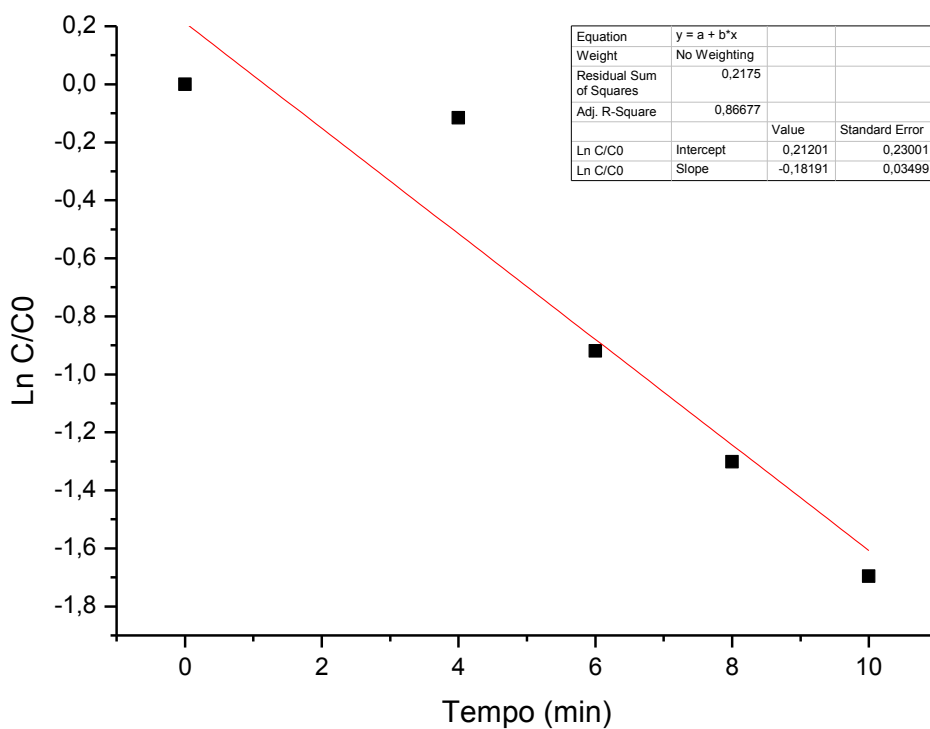
Anexo 43. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 92,93 %	Final = 90,19 %
1	0	3,0638	45,44349	1	3,12684E-6	-3,12684E-8	-3,12684E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,0428	30,29961	0,66675	33,32463	-0,40533	-0,40533
4	6	1,2077	17,91308	0,39418	60,58163	-0,93094	-0,93094
5	8	0,8163	12,10768	0,26643	73,35662	-1,32263	-1,32263
6	10	0,6083	9,02255	0,19854	80,14557	-1,61674	-1,61674
7	12	0,4534	6,72501	0,14799	85,20138	-1,91064	-1,91064
8	14	0,3614	5,36043	0,11796	88,20419	-2,13743	-2,13743
9	16	0,3004	4,45565	0,09805	90,19518	-2,3223	-2,3223
10	18	0,2377	3,52566	0,07758	92,24166	-2,5564	--
11	20	0,2164	3,20973	0,07063	92,93688	-2,65028	--
12							



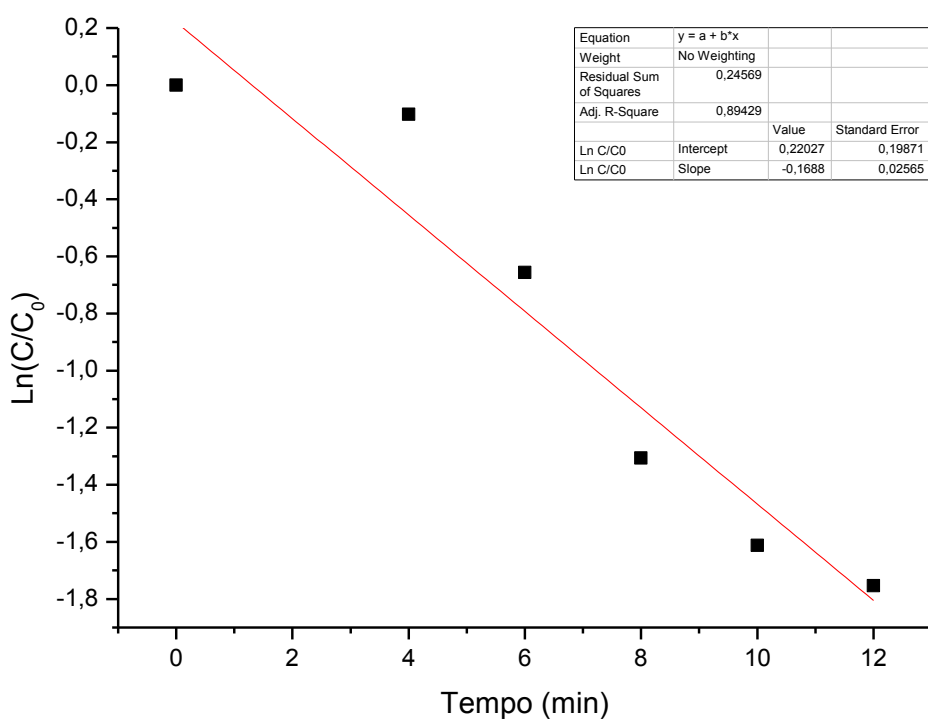
Anexo 44. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 81,65 %
1	0	2,9484	43,73183	1	-7,25817E-7	7,25817E-9
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,6251	38,93652	0,89035	10,96527	-0,11614
4	6	1,1758	17,43993	0,39879	60,12074	-0,91931
5	8	0,8018	11,89261	0,27194	72,80559	-1,30216
6	10	0,5408	8,02136	0,18342	81,65785	-1,69597
7						



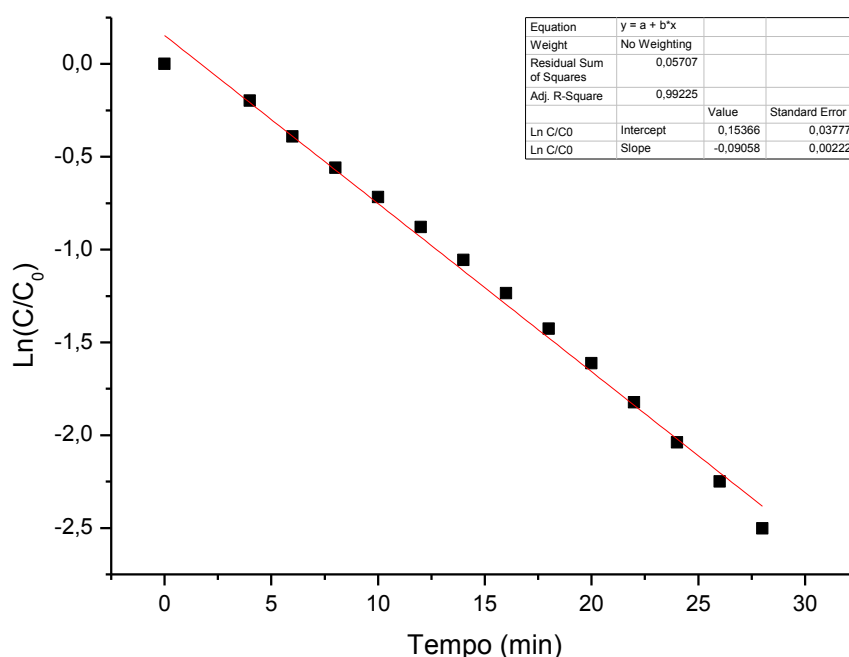
Anexo 45. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 82,68 %
1	0	2,8661	42,51112	1	-1,01043E-5	1,01043E-7
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,5868	38,36844	0,90255	9,74494	-0,10253
4	6	1,4865	22,04835	0,51865	48,13509	-0,65653
5	8	0,7764	11,51587	0,27089	72,91092	-1,30604
6	10	0,5717	8,47968	0,19947	80,05303	-1,61209
7	12	0,4964	7,3628	0,1732	82,6803	-1,75333
8						



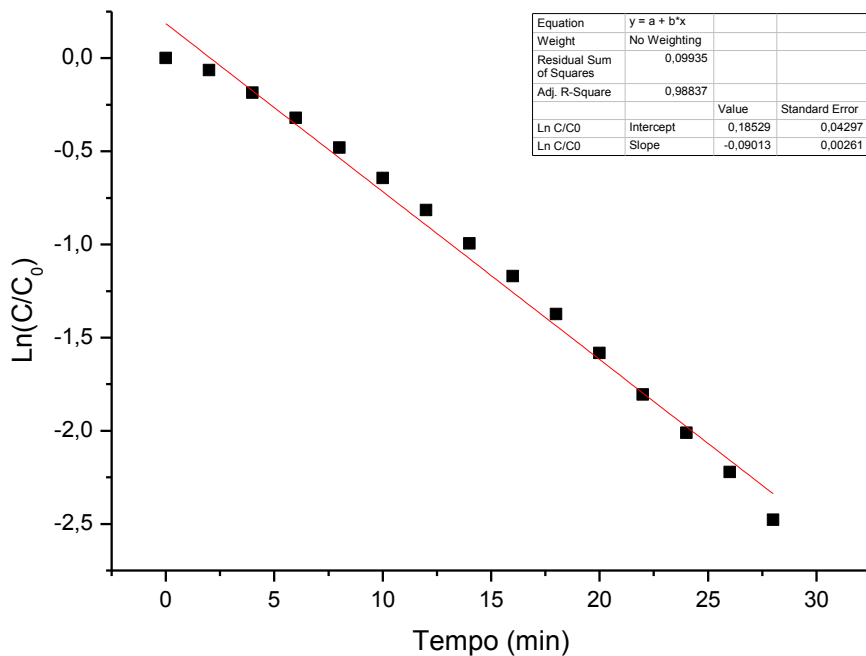
Anexo 46. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 99,36 %	Final = 91,80 %
1	0	3,2856	48,73331	1	-7,29852E-6	7,29852E-8	7,29852E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,6956	39,9822	0,82043	17,95714	-0,19793	-0,19793
4	6	2,2211	32,94423	0,67601	32,39895	-0,39155	-0,39155
5	8	1,8793	27,87452	0,57198	42,80192	-0,55865	-0,55865
6	10	1,6044	23,79709	0,48831	51,16873	-0,7168	-0,7168
7	12	1,3641	20,23287	0,41518	58,48247	-0,87905	-0,87905
8	14	1,1433	16,95788	0,34797	65,2027	-1,05563	-1,05563
9	16	0,9551	14,16642	0,29069	70,93073	-1,23549	-1,23549
10	18	0,7897	11,71314	0,24035	75,96481	-1,42565	-1,42565
11	20	0,6547	9,71077	0,19926	80,07365	-1,61313	-1,61313
12	22	0,5304	7,8671	0,16143	83,85683	-1,82367	-1,82367
13	24	0,4276	6,34233	0,13014	86,98563	-2,03912	-2,03912
14	26	0,3462	5,13497	0,10537	89,46311	-2,25029	-2,25029
15	28	0,2691	3,9914	0,0819	91,80971	-2,50222	-2,50222
16	30	0,2177	3,22901	0,06626	93,37412	-2,71419	--
17	32	0,1662	2,46514	0,05058	94,94156	-2,98411	--
18	34	0,1229	1,8229	0,03741	96,25943	-3,28593	--
19	36	0,093	1,37941	0,02831	97,16947	-3,5647	--
20	38	0,0896	1,32898	0,02727	97,27295	-3,60195	--
21	40	0,0391	0,57995	0,0119	98,80996	-4,43118	--
22	42	0,021	0,31148	0,00639	99,36085	-5,05278	--
23							



Anexo 47. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI calcinado dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

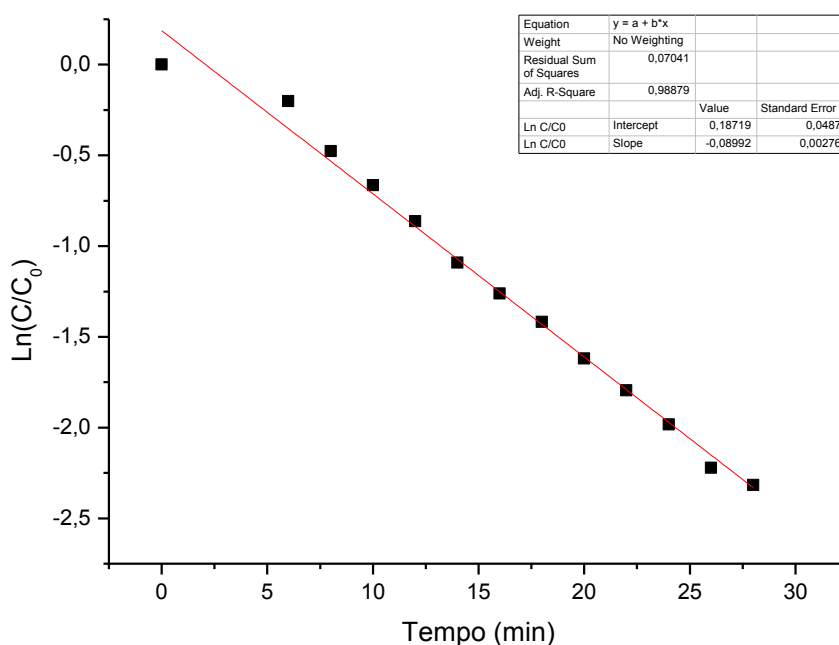
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,32 %	Final = 91,61 %
1	0	2,9308	43,47078	1	-4,23093E-7	4,23093E-9	4,23093E-9
2	2	2,7485	40,76683	0,9378	6,22014	-0,06422	-0,06422
3	4	2,4338	36,09908	0,83042	16,95783	-0,18582	-0,18582
4	6	2,1276	31,5574	0,72595	27,40549	-0,32028	-0,32028
5	8	1,8115	26,86888	0,61809	38,19094	-0,48112	-0,48112
6	10	1,5389	22,82557	0,52508	47,49215	-0,64421	-0,64421
7	12	1,2958	19,21982	0,44213	55,78682	-0,81615	-0,81615
8	14	1,0841	16,0798	0,3699	63,0101	-0,99453	-0,99453
9	16	0,91	13,49748	0,3105	68,95046	-1,16959	-1,16959
10	18	0,7422	11,0086	0,25324	74,67586	-1,37341	-1,37341
11	20	0,602	8,9291	0,2054	79,45953	-1,58277	-1,58277
12	22	0,4816	7,14328	0,16432	83,56763	-1,80592	-1,80592
13	24	0,3925	5,82171	0,13392	86,60775	-2,01049	-2,01049
14	26	0,318	4,7167	0,1085	89,14972	-2,22098	-2,22098
15	28	0,2458	3,6458	0,08387	91,61321	-2,47851	-2,47851
16	30	0,2024	3,00208	0,06906	93,09404	-2,67278	--
17	32	0,1565	2,32127	0,0534	94,66016	-2,92997	--
18	34	0,1283	1,903	0,04378	95,62236	-3,12866	--
19	36	0,0969	1,43726	0,03306	96,69374	-3,40935	--
20	38	0,0813	1,20587	0,02774	97,22601	-3,58488	--
21	40	0,0618	0,91664	0,02109	97,89136	-3,85913	--
22	42	0,049	0,72679	0,01672	98,3281	-4,09121	--
23							



Anexo 48. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\text{Ln}(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  DMI calcinado dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

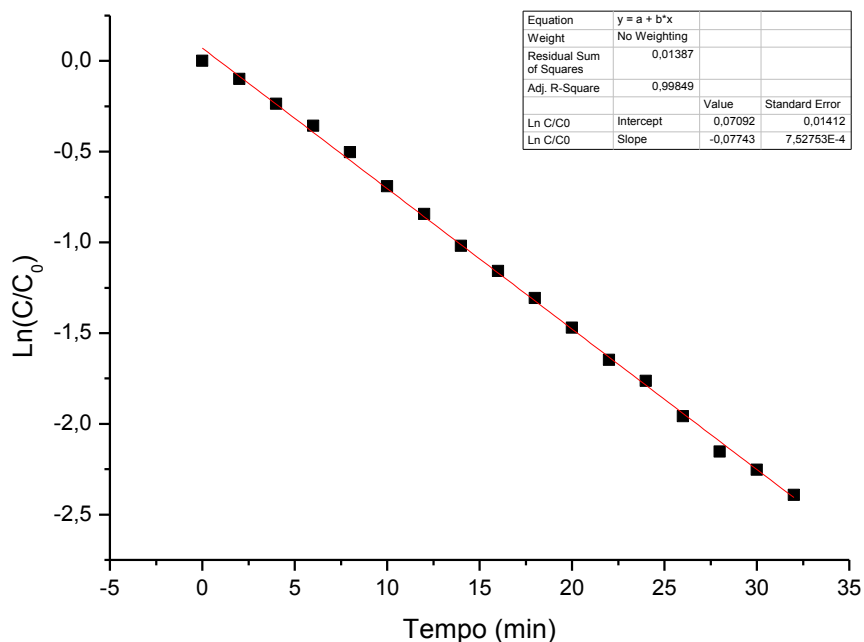


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 96,08 %	Final = 90,13 %
1	0	3,2856	48,73331	1	-7,29852E-6	7,29852E-8	7,29852E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--	--
4	6	2,6891	39,88579	0,81845	18,15497	-0,20034	-0,20034
5	8	2,0384	30,23435	0,6204	37,95958	-0,47738	-0,47738
6	10	1,6915	25,08899	0,51482	48,51777	-0,66393	-0,66393
7	12	1,3869	20,57105	0,42211	57,78853	-0,86248	-0,86248
8	14	1,1043	16,37941	0,3361	66,3897	-1,09034	-1,09034
9	16	0,9308	13,80599	0,2833	71,67032	-1,26126	-1,26126
10	18	0,7956	11,80065	0,24215	75,78524	-1,41821	-1,41821
11	20	0,6502	9,64402	0,19789	80,21061	-1,62002	-1,62002
12	22	0,5455	8,09107	0,16603	83,39725	-1,7956	-1,7956
13	24	0,4521	6,70573	0,1376	86,23996	-1,9834	-1,9834
14	26	0,3563	5,28478	0,10844	89,15571	-2,22153	-2,22153
15	28	0,3242	4,80866	0,09867	90,1327	-2,31594	-2,31594
16	30	0,2832	4,20053	0,08619	91,38057	-2,45115	--
17	32	0,2173	3,22308	0,06614	93,38629	-2,71603	--
18	34	0,1897	2,81371	0,05774	94,22632	-2,85186	--
19	36	0,1862	2,76179	0,05667	94,33285	-2,87048	--
20	38	0,128	1,89855	0,03896	96,10421	-3,24527	--
21							



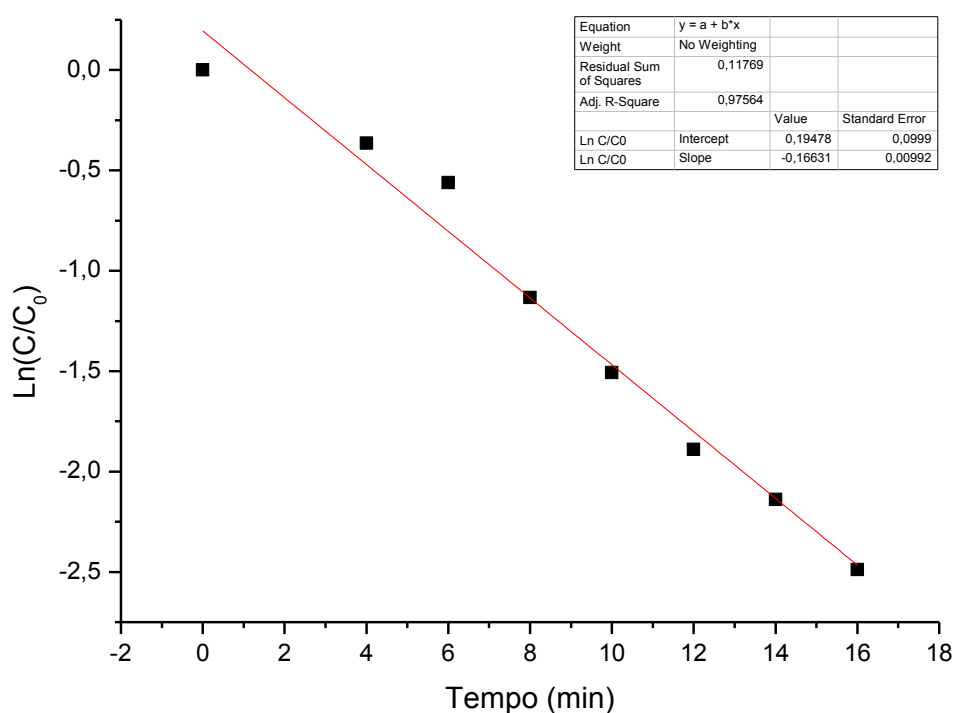
Anexo 49. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,33 %	Final = 90,85 %
1	0	2,9857	44,28508	1	3,13494E-6	-3,13494E-8	-3,13494E-8
2	2	2,7056	40,13053	0,90619	9,38139	-0,09851	-0,09851
3	4	2,3562	34,94809	0,78916	21,08384	-0,23678	-0,23678
4	6	2,0893	30,98932	0,69977	30,02311	-0,35701	-0,35701
5	8	1,8051	26,77395	0,60458	39,54182	-0,50322	-0,50322
6	10	1,4955	22,18185	0,50089	49,91125	-0,69137	-0,69137
7	12	1,2847	19,05518	0,43028	56,97157	-0,84331	-0,84331
8	14	1,0772	15,97745	0,36079	63,92136	-1,01947	-1,01947
9	16	0,9375	13,90537	0,314	68,60033	-1,15837	-1,15837
10	18	0,8081	11,98606	0,27066	72,93432	-1,3069	-1,3069
11	20	0,6859	10,17354	0,22973	77,02716	-1,47086	-1,47086
12	22	0,5748	8,52566	0,19252	80,74823	-1,64757	-1,64757
13	24	0,5117	7,58974	0,17138	82,86164	-1,76385	-1,76385
14	26	0,4215	6,25185	0,14117	85,88271	-1,95777	-1,95777
15	28	0,3465	5,13942	0,11605	88,39468	-2,15371	-2,15371
16	30	0,3138	4,65441	0,1051	89,4899	-2,25283	-2,25283
17	32	0,2729	4,04776	0,0914	90,85977	-2,39248	-2,39248
18	34	0,232	3,44112	0,0777	92,22963	-2,55485	--
19	36	0,1909	2,8315	0,06394	93,60619	-2,74984	--
20	38	0,1776	2,63423	0,05948	94,05165	-2,82206	--
21	40	0,1515	2,24711	0,05074	94,92581	-2,981	--
22	42	0,1393	2,06615	0,04666	95,33443	-3,06496	--
23							



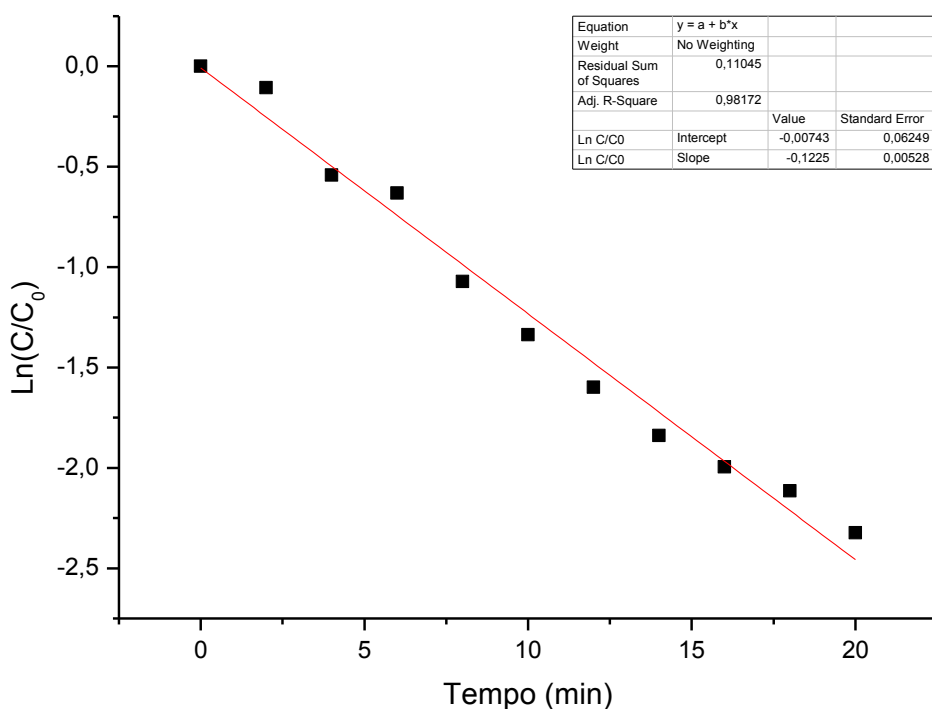
Anexo 50. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI calcinado dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 93,67 %	Final = 91,69 %
1	0	3,0638	45,44349	1	3,12684E-6	-3,12684E-8	-3,12684E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,1285	31,57075	0,69473	30,52745	-0,36424	-0,36424
4	6	1,7481	25,92851	0,57057	42,94341	-0,56113	-0,56113
5	8	0,9867	14,63512	0,32205	67,7949	-1,13305	-1,13305
6	10	0,6791	10,07268	0,22165	77,83472	-1,50664	-1,50664
7	12	0,4629	6,86592	0,15109	84,89131	-1,8899	-1,8899
8	14	0,3605	5,34708	0,11766	88,23357	-2,13992	-2,13992
9	16	0,2544	3,77336	0,08303	91,69659	-2,4885	-2,4885
10	18	0,2164	3,20973	0,07063	92,93688	-2,65028	--
11	20	0,2063	3,05992	0,06733	93,26653	-2,69808	--
12	22	0,1939	2,876	0,06329	93,67126	-2,76007	--
13							



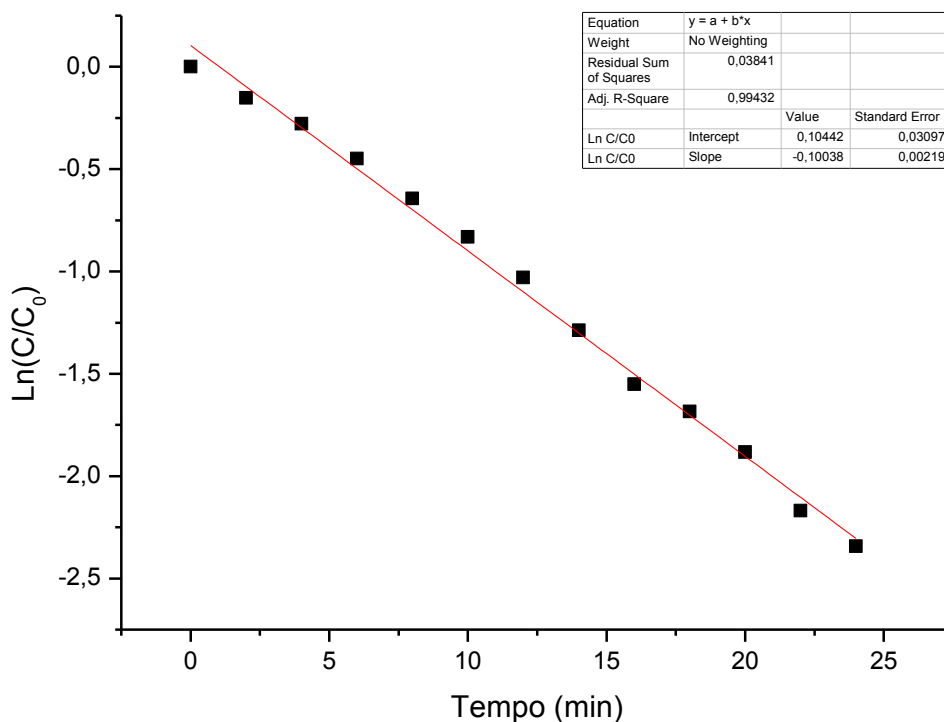
Anexo 51. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  sintetizado sem LI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,20 %
1	0	2,9605	43,9113	1	-5,20182E-6	5,20182E-8
2	2	2,6637	39,50905	0,89975	10,02533	-0,10564
3	4	1,7227	25,55177	0,58189	41,8105	-0,54147
4	6	1,5741	23,34767	0,5317	46,82992	-0,63167
5	8	1,0131	15,0267	0,34221	65,77943	-1,07234
6	10	0,7778	11,53664	0,26273	73,72741	-1,33664
7	12	0,5988	8,88164	0,20226	79,77369	-1,59819
8	14	0,4708	6,98309	0,15903	84,09728	-1,83868
9	16	0,4026	5,97152	0,13599	86,40095	-1,99517
10	18	0,3575	5,30258	0,12076	87,92434	-2,11398
11	20	0,29	4,30139	0,09796	90,20436	-2,32323
12						



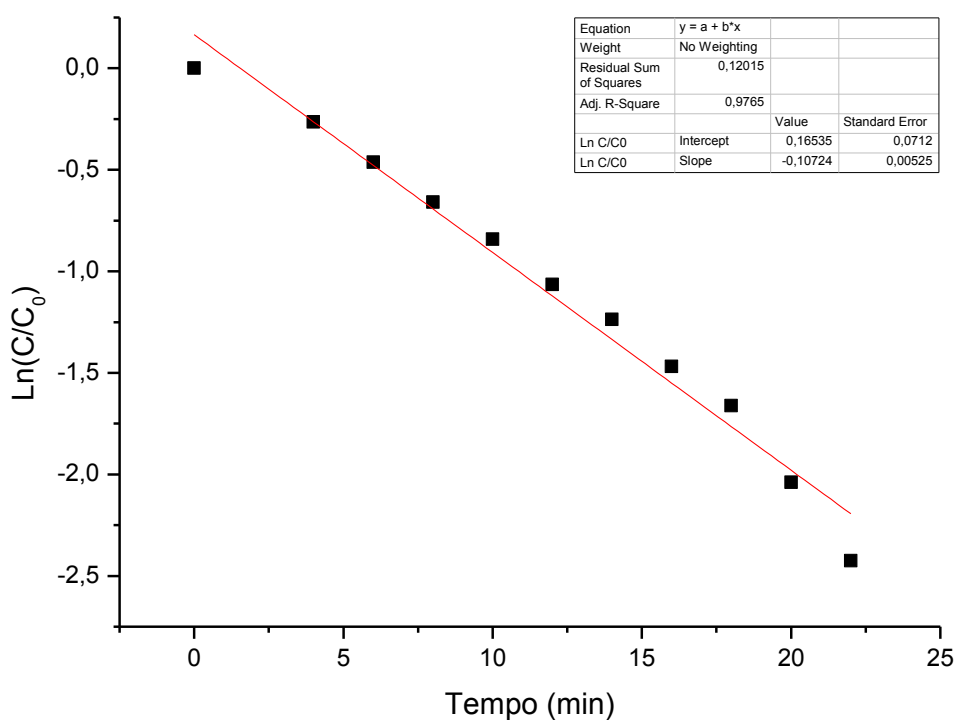
Anexo 52. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  sintetizado sem LI dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,48 %	Final = 90,39 %
1	0	2,9922	44,38149	1	1,86485E-6	-1,86485E-8	-1,86485E-8
2	2	2,5713	38,13853	0,85933	14,06657	-0,1516	-0,1516
3	4	2,2639	33,57906	0,7566	24,33995	-0,27892	-0,27892
4	6	1,9095	28,32246	0,63816	36,18408	-0,44917	-0,44917
5	8	1,5721	23,31801	0,5254	47,46006	-0,6436	-0,6436
6	10	1,3033	19,33106	0,43557	56,44342	-0,83111	-0,83111
7	12	1,0689	15,85435	0,35723	64,27712	-1,02938	-1,02938
8	14	0,825	12,23673	0,27572	72,42831	-1,28838	-1,28838
9	16	0,6347	9,41412	0,21212	78,78818	-1,55061	-1,55061
10	18	0,5554	8,23791	0,18562	81,43841	-1,68408	-1,68408
11	20	0,4551	6,75022	0,1521	84,79046	-1,88325	-1,88325
12	22	0,3417	5,06823	0,1142	88,58031	-2,16983	-2,16983
13	24	0,2875	4,26431	0,09608	90,39169	-2,34254	-2,34254
14	26	0,1847	2,73954	0,06173	93,82728	-2,78503	--
15	28	0,1204	1,78582	0,04024	95,9762	-3,21294	--
16	30	0,1001	1,48472	0,03345	96,65464	-3,39759	--
17	32	0,0452	0,67042	0,01511	98,48941	-4,19267	--
18							



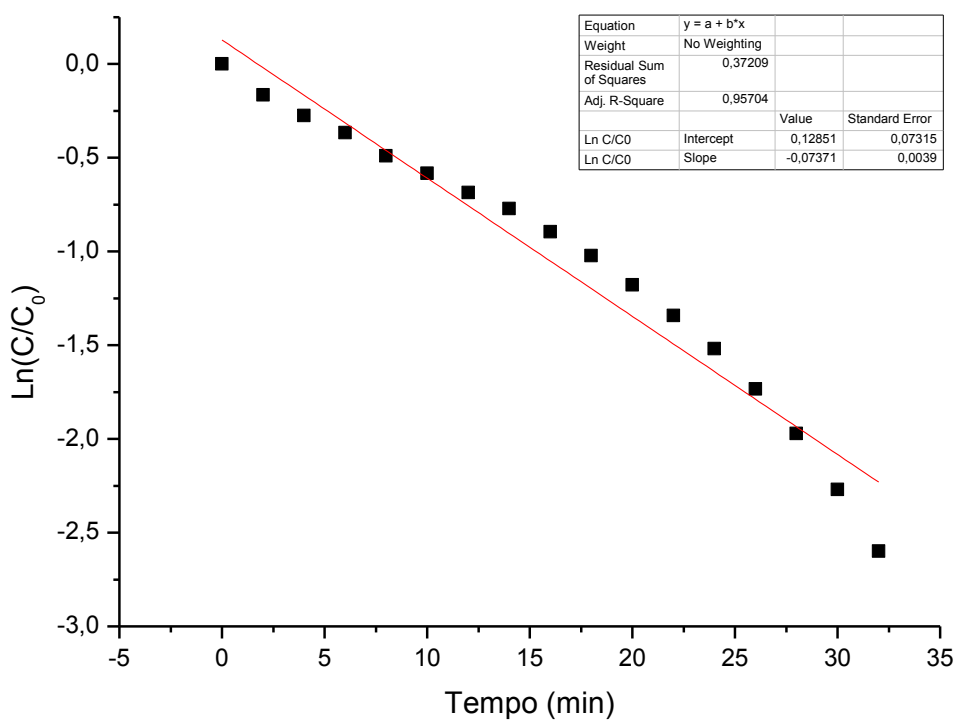
Anexo 53. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  comercial dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 99,61 %	Final = 91,14 %
1	0	3,0055	44,57876	1	-2,66179E-8	2,66179E-10	2,66179E-10
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,3071	34,21982	0,76763	23,2374	-0,26445	-0,26445
4	6	1,8928	28,07476	0,62978	37,02213	-0,46239	-0,46239
5	8	1,5556	23,07327	0,51758	48,24156	-0,65858	-0,65858
6	10	1,2945	19,20053	0,43071	56,92896	-0,84232	-0,84232
7	12	1,0363	15,37081	0,3448	65,51988	-1,06479	-1,06479
8	14	0,8726	12,94275	0,29033	70,96656	-1,23672	-1,23672
9	16	0,6921	10,2655	0,23028	76,97222	-1,46847	-1,46847
10	18	0,5706	8,46336	0,18985	81,01481	-1,66151	-1,66151
11	20	0,3915	5,80688	0,13026	86,97388	-2,03821	-2,03821
12	22	0,266	3,94542	0,0885	91,14956	-2,4247	-2,4247
13	24	0,2023	3,00059	0,06731	93,26901	-2,69845	--
14	26	0,1506	2,23376	0,05011	94,98919	-2,99357	--
15	28	0,0685	1,01602	0,02279	97,72085	-3,78137	--
16	30	0,0317	0,47019	0,01055	98,94527	-4,55188	--
17	32	0,0116	0,17206	0,00386	99,61404	-5,55719	--
18							



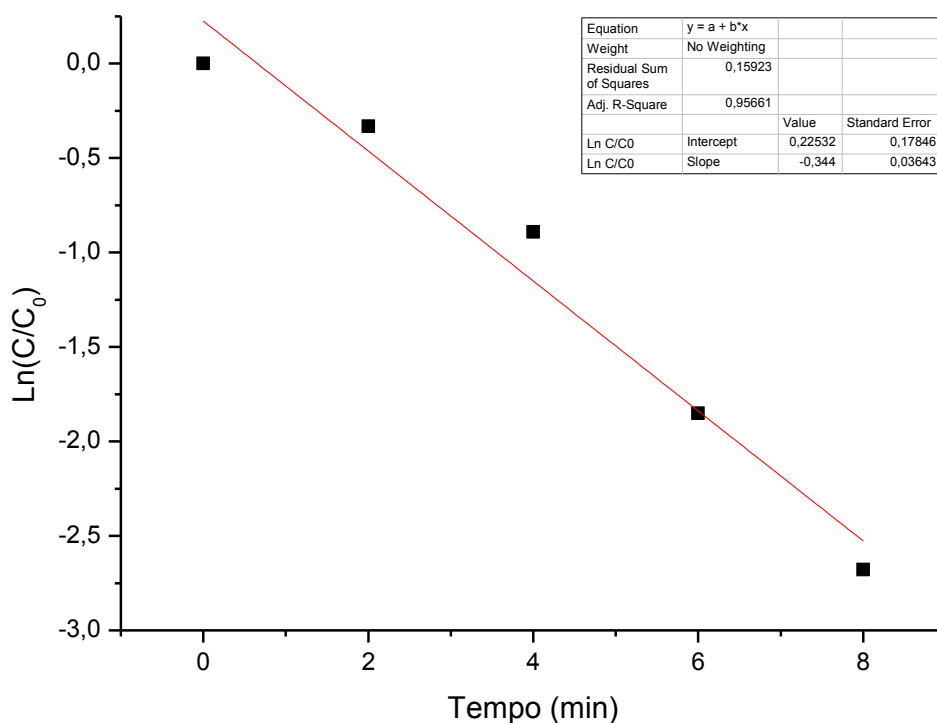
Anexo 54. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial dispersos por 5 minutos para degradação do azul de metileno e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-8</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,06 %	Final = 92,56 %
1	0	2,7719	115,59216	1	-1,15444E-7	1,15444E-9	1,15444E-9
2	2	2,3505	98,01918	0,84797	15,20257	-0,1649	-0,1649
3	4	2,1058	87,81485	0,7597	24,03045	-0,27484	-0,27484
4	6	1,9208	80,10008	0,69295	30,70457	-0,36679	-0,36679
5	8	1,6974	70,78399	0,61236	38,76402	-0,49044	-0,49044
6	10	1,5466	64,49541	0,55796	44,20434	-0,58347	-0,58347
7	12	1,3973	58,26939	0,50409	49,59053	-0,68499	-0,68499
8	14	1,2814	53,4362	0,46228	53,77178	-0,77158	-0,77158
9	16	1,1321	47,21018	0,40842	59,15798	-0,89546	-0,89546
10	18	0,9968	41,56797	0,35961	64,03911	-1,02274	-1,02274
11	20	0,853	35,57131	0,30773	69,22688	-1,17853	-1,17853
12	22	0,7251	30,2377	0,26159	73,84105	-1,34098	-1,34098
13	24	0,6074	25,32944	0,21913	78,08723	-1,5181	-1,5181
14	26	0,4899	20,42952	0,17674	82,3262	-1,73309	-1,73309
15	28	0,3863	16,10926	0,13936	86,06371	-1,97067	-1,97067
16	30	0,2865	11,94746	0,10336	89,66413	-2,26955	-2,26955
17	32	0,2062	8,59883	0,07439	92,56106	-2,59844	-2,59844
18	34	0,1368	5,70475	0,04935	95,06476	-3,00877	--
19							



Anexo 55. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação do Branco em meio ácido do alaranjado de metila e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

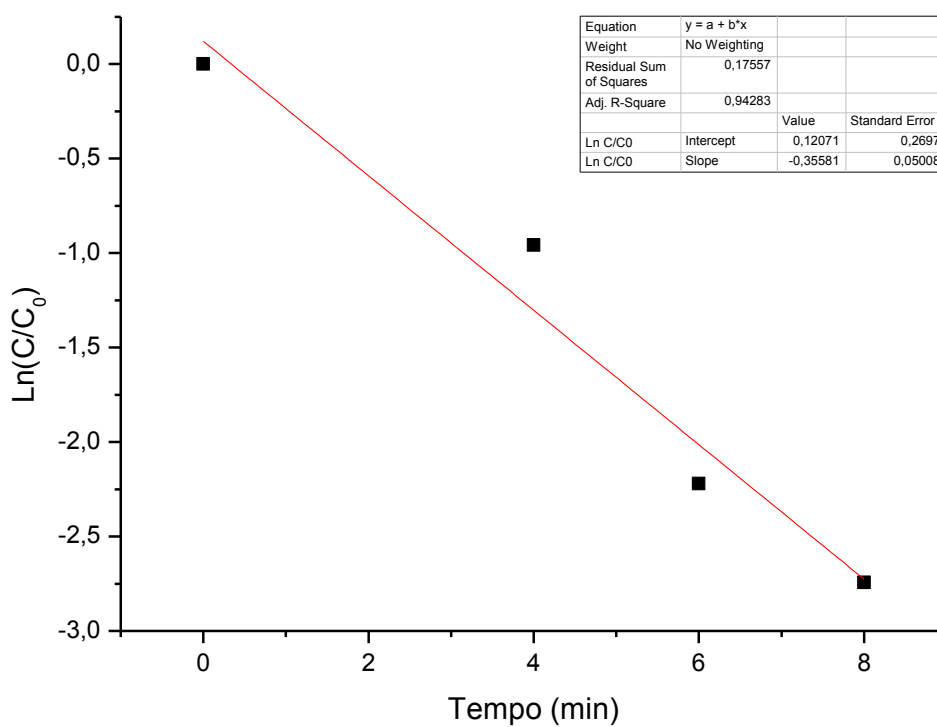
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 93,14 %
1	0	2,9857	124,50792	1	-2,62585E-6	2,62585E-8
2	2	2,144	89,40784	0,71809	28,19104	-0,33116
3	4	1,2253	51,09675	0,41039	58,96105	-0,89065
4	6	0,4685	19,53711	0,15691	84,30854	-1,85205
5	8	0,2048	8,54045	0,06859	93,14064	-2,67956
6						



Anexo 56. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

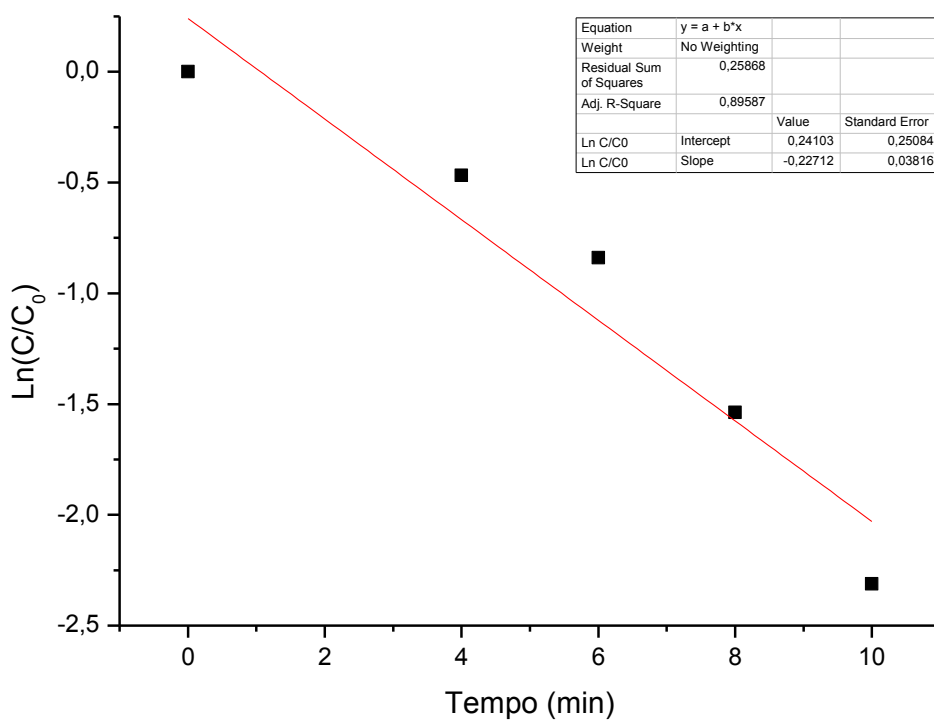


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 93,56 %
1	0	4,1022	171,06756	1	2,16469E-6	-2,16469E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	1,5733	65,60884	0,38353	61,64741	-0,95835
4	6	0,4457	18,58632	0,10865	89,1351	-2,21963
5	8	0,2639	11,005	0,06433	93,56687	-2,74371
6						



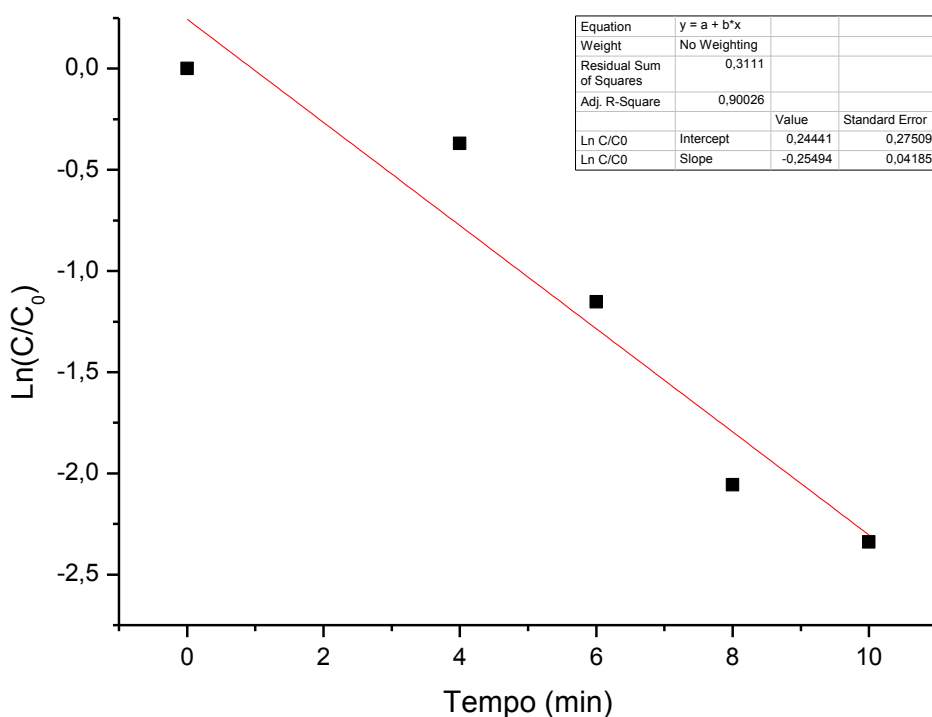
Anexo 57. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 96,22 %	Final = 90,08 %
1	0	3,5248	146,98916	1	1,61144E-6	-1,61144E-8	-1,61144E-8
2	2	--	--	--	--	--	--
3	4	2,2088	92,11009	0,62665	37,33545	-0,46737	-0,46737
4	6	1,5238	63,54462	0,43231	56,76918	-0,83862	-0,83862
5	8	0,7579	31,6055	0,21502	78,49807	-1,53703	-1,53703
6	10	0,3495	14,57465	0,09915	90,08454	-2,31108	-2,31108
7	12	0,1957	8,16097	0,05552	94,44791	-2,891	--
8	14	0,1331	5,55046	0,03776	96,2239	-3,27648	--
9							



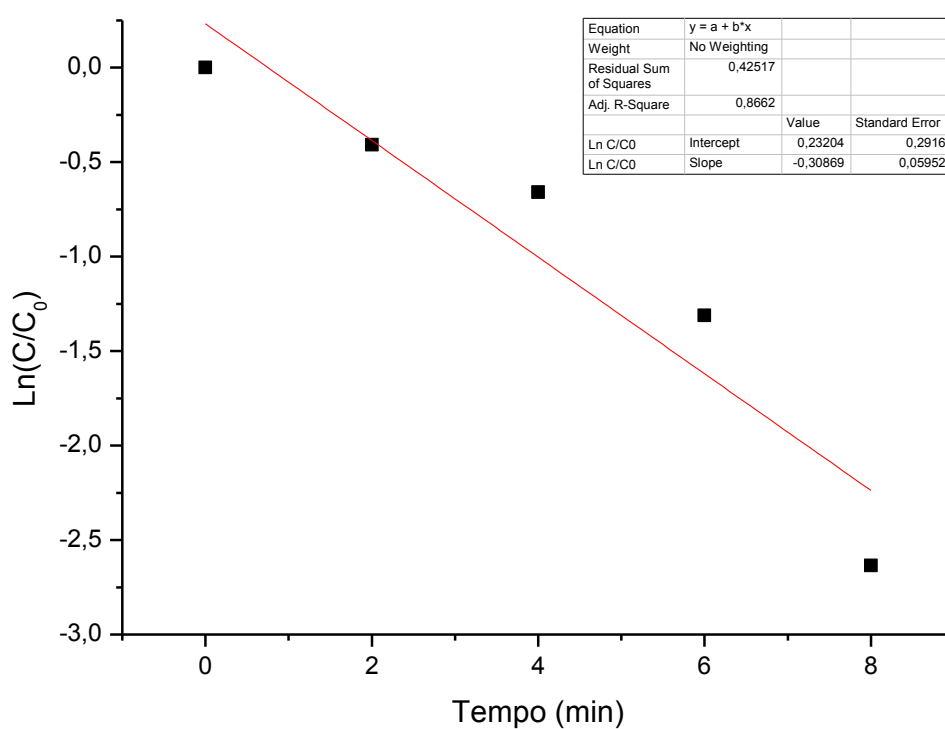
Anexo 58. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,35 %
1	0	2,9922	124,77898	1	-1,99185E-6	1,99185E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,0671	86,201	0,69083	30,91705	-0,36986
4	6	0,9456	39,43286	0,31602	68,39783	-1,15194
5	8	0,3829	15,96747	0,12797	87,2034	-2,05599
6	10	0,2887	12,0392	0,09648	90,35158	-2,33838
7						



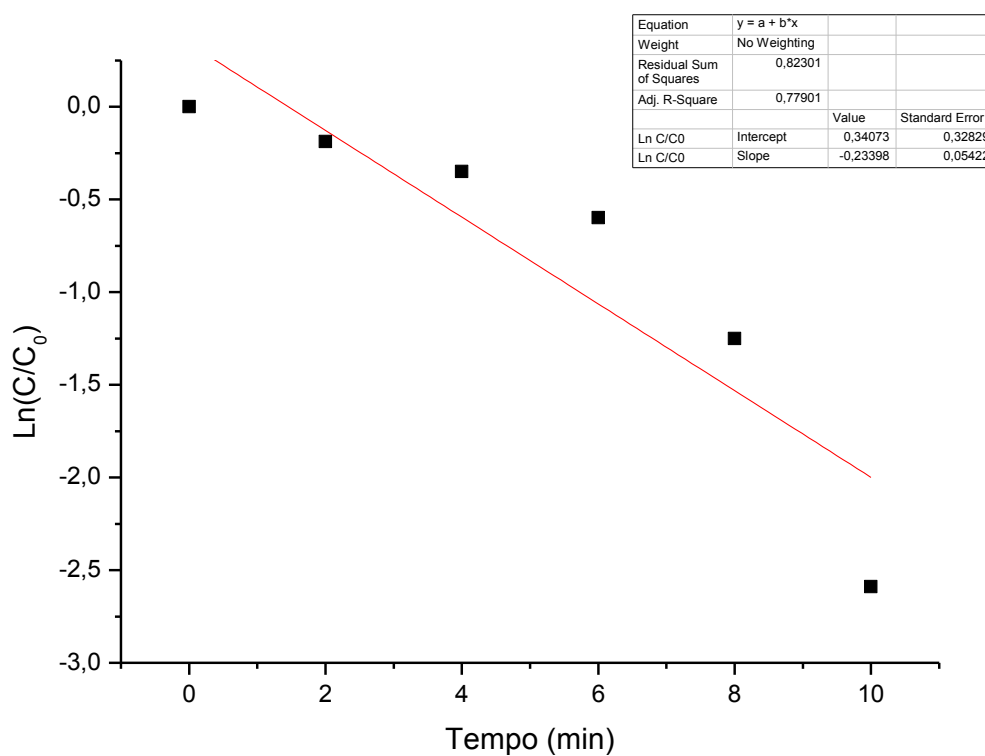
Anexo 59. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	H(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 99,65 %	Final = 92,82 %
1	0	2,8562	119,10759	1	2,87095E-7	-2,87095E-9	-2,87095E-9
2	2	1,8997	79,22018	0,66511	33,48855	-0,4078	-0,4078
3	4	1,4778	61,62636	0,5174	48,25993	-0,65894	-0,65894
4	6	0,769	32,06839	0,26924	73,07612	-1,31216	-1,31216
5	8	0,2049	8,54462	0,07174	92,82613	-2,63473	-2,63473
6	10	0,0099	0,41284	0,00347	99,65339	-5,66471	--
7							



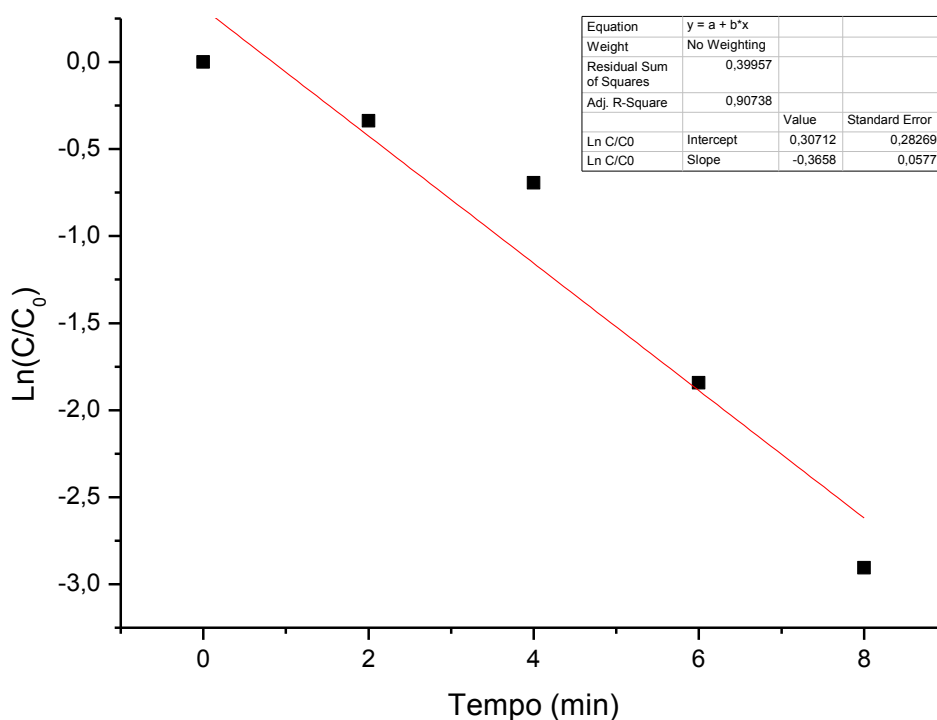
Anexo 60. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI sem dispersão para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	G(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,82 %	Final = 92,48 %
1	0	2,5613	106,80984	1	-1,43677E-6	1,43677E-8	1,43677E-8
2	2	2,1218	88,48207	0,82841	17,15925	-0,18825	-0,18825
3	4	1,8055	75,29191	0,70492	29,50845	-0,34968	-0,34968
4	6	1,4088	58,74896	0,55003	44,99668	-0,59778	-0,59778
5	8	0,7334	30,58382	0,28634	71,3661	-1,25058	-1,25058
6	10	0,1924	8,02335	0,07512	92,48819	-2,58869	-2,58869
7	12	0,1069	4,45788	0,04174	95,82634	-3,17638	--
8							



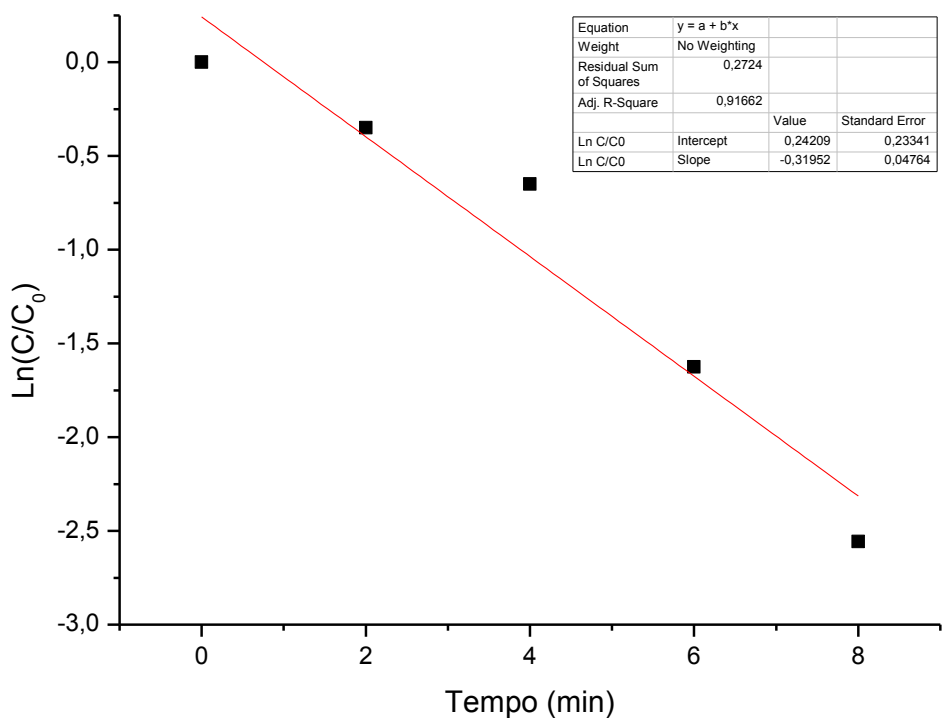
Anexo 61. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI sem dispersão para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 94,52 %
1	0	2,5255	105,31693	1	-7,36488E-7	7,36488E-9
2	2	1,8009	75,10008	0,71309	28,69135	-0,33815
3	4	1,2622	52,63553	0,49978	50,02178	-0,69358
4	6	0,3998	16,67223	0,15831	84,16947	-1,84323
5	8	0,1382	5,76314	0,05472	94,52782	-2,90549
6						



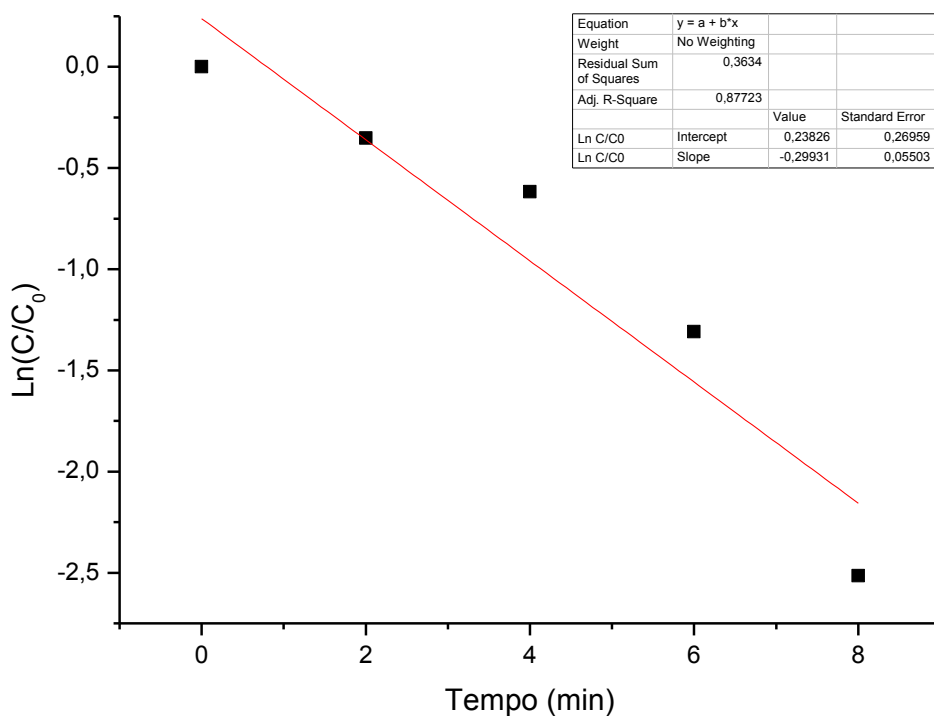
Anexo 62. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 92,24 %
1	0	2,476	103,25271	1	-5,73506E-7	5,73506E-9
2	2	1,7466	72,8357	0,70541	29,4588	-0,34897
3	4	1,2938	53,95329	0,52254	47,74636	-0,64906
4	6	0,4878	20,34195	0,19701	80,29887	-1,62449
5	8	0,1919	8,0025	0,0775	92,2496	-2,55743
6						



Anexo 63. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

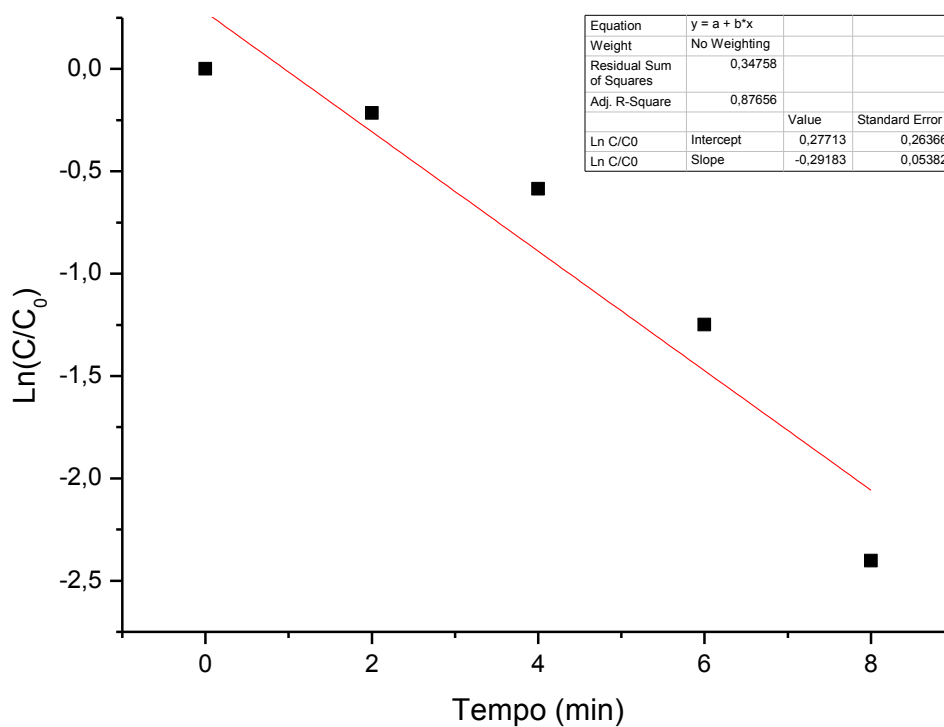
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,82 %	Final = 91,91 %
1	0	2,6138	108,99917	1	3,69577E-6	-3,69577E-8	-3,69577E-8
2	2	1,8367	76,59299	0,70269	29,73066	-0,35283	-0,35283
3	4	1,4091	58,76147	0,5391	46,08999	-0,61785	-0,61785
4	6	0,7057	29,42869	0,26999	73,001	-1,30937	-1,30937
5	8	0,2114	8,81568	0,08088	91,91216	-2,51481	-2,51481
6	10	0,109	4,54545	0,0417	95,82983	-3,17721	--
7							



Anexo 64. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

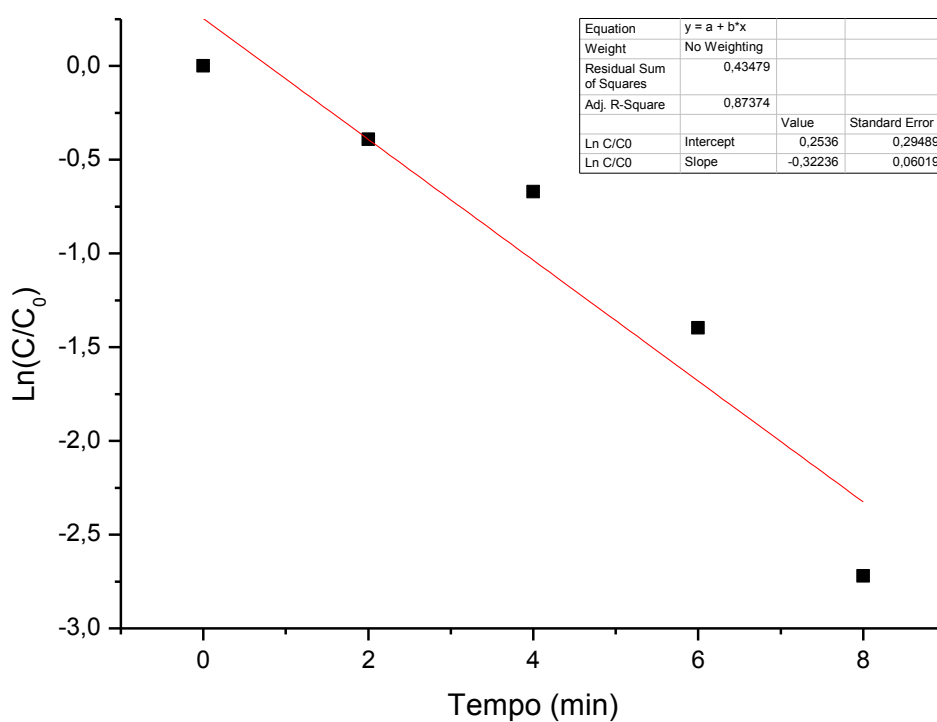


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 96,88 %	Final = 90,94 %
1	0	2,9366	122,46038	1	-2,98304E-6	2,98304E-8	2,98304E-8
2	2	2,367	98,70726	0,80603	19,39658	-0,21563	-0,21563
3	4	1,636	68,22352	0,55711	44,28931	-0,585	-0,585
4	6	0,8426	35,13761	0,28693	71,30695	-1,24852	-1,24852
5	8	0,2659	11,08841	0,09055	90,94531	-2,40189	-2,40189
6	10	0,0916	3,81985	0,03119	96,88075	-3,46758	--
7							



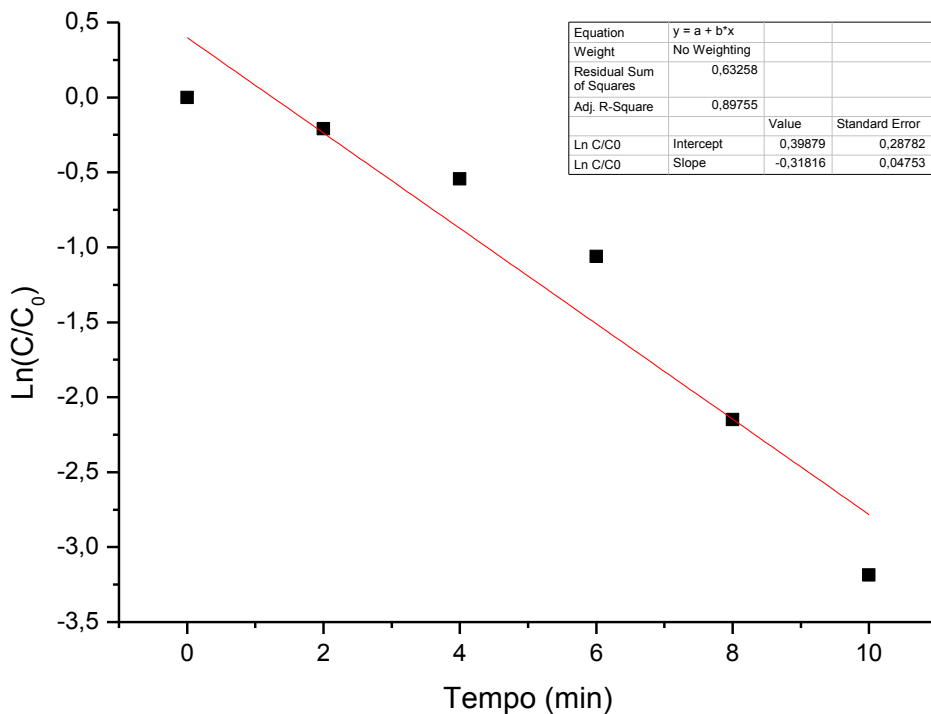
Anexo 65. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 96,32 %	Final = 93,41 %
1	0	2,6425	110,196	1	3,02744E-6	-3,02744E-8	-3,02744E-8
2	2	1,7874	74,53711	0,6764	32,35951	-0,39096	-0,39096
3	4	1,3507	56,32611	0,51114	48,88553	-0,6711	-0,6711
4	6	0,6541	27,2769	0,24753	75,24693	-1,39622	-1,39622
5	8	0,1739	7,25188	0,06581	93,41911	-2,721	-2,721
6	10	0,0971	4,04921	0,03675	96,32545	-3,30374	--
7							



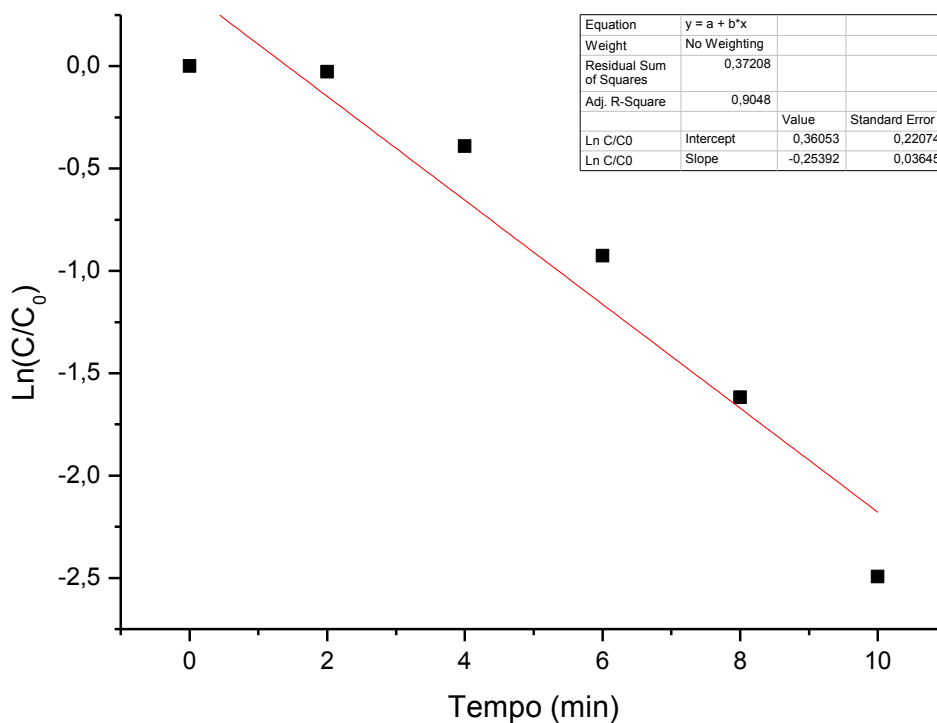
Anexo 66. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alarajado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 95,87 %
1	0	3,0123	125,61718	1	-7,83455E-7	7,83454E-9
2	2	2,443	101,87656	0,81101	18,89918	-0,20948
3	4	1,7474	72,86906	0,58009	41,99117	-0,54457
4	6	1,0417	43,44037	0,34582	65,41845	-1,06185
5	8	0,3512	14,64554	0,11659	88,34113	-2,1491
6	10	0,1244	5,18766	0,0413	95,87027	-3,18696
7						



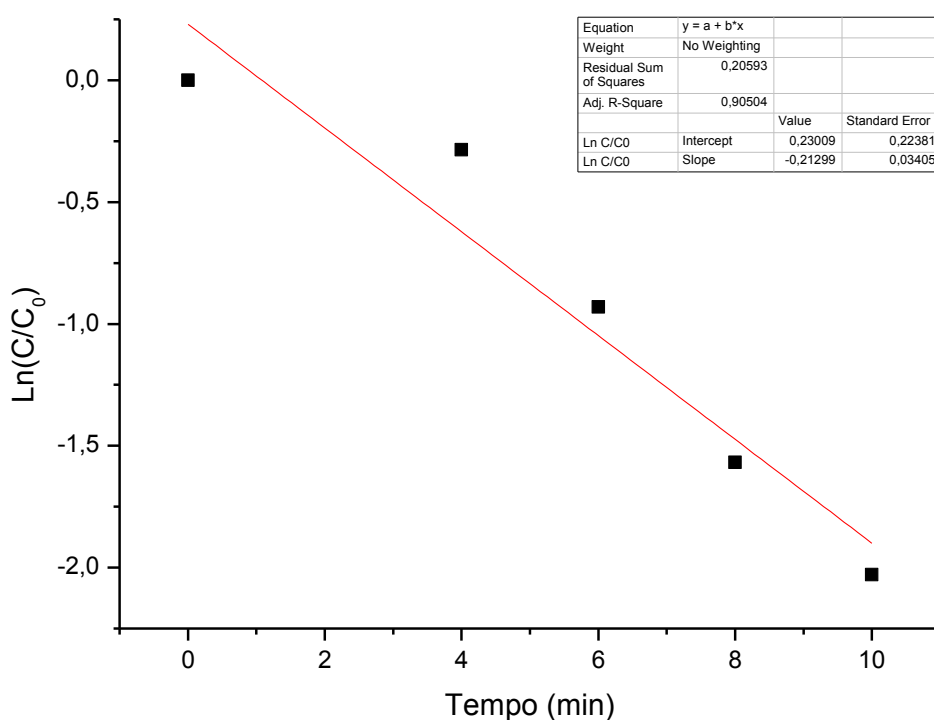
Anexo 67. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 91,73 %
1	0	2,4791	103,38198	1	-4,82433E-6	4,82433E-8
2	2	2,4143	100,67973	0,97386	2,61385	-0,02649
3	4	1,6774	69,94996	0,67662	32,33835	-0,39065
4	6	0,9813	40,9216	0,39583	60,41708	-0,92677
5	8	0,4919	20,51293	0,19842	80,15812	-1,61738
6	10	0,2049	8,54462	0,08265	91,7349	-2,49313
7						



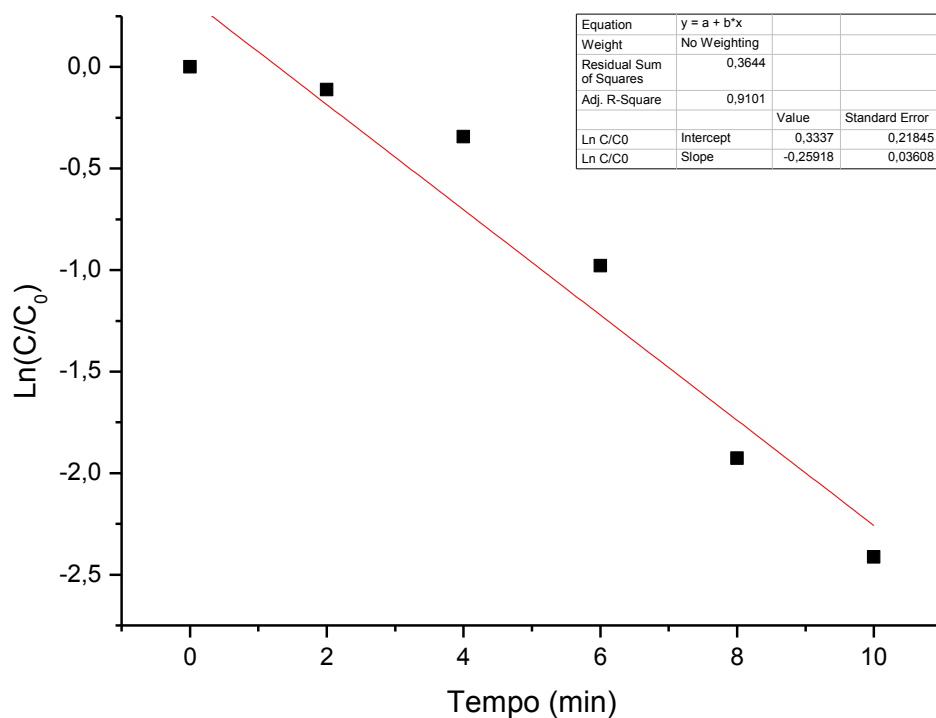
Anexo 68. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 86,85 %
1	0	2,9924	124,78732	1	-2,21895E-6	2,21895E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,2504	93,84487	0,75204	24,79615	-0,28497
4	6	1,1801	49,21184	0,39437	60,56343	-0,93048
5	8	0,6233	25,99249	0,20829	79,17056	-1,5688
6	10	0,3934	16,40534	0,13147	86,85336	-2,029
7						



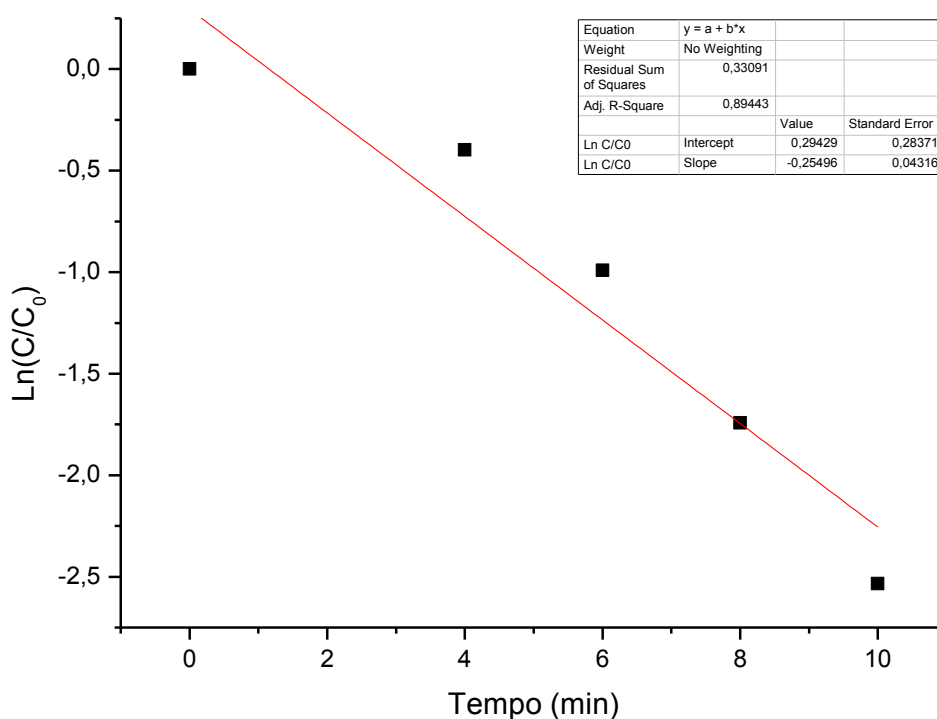
Anexo 69. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 91,04 %
1	0	2,5738	107,33111	1	6,91584E-7	-6,91584E-9
2	2	2,3002	95,9216	0,8937	10,6302	-0,11239
3	4	1,8272	76,19683	0,70992	29,00769	-0,3426
4	6	0,9673	40,33778	0,37583	62,41744	-0,97863
5	8	0,3746	15,62135	0,14554	85,44564	-1,92728
6	10	0,2306	9,61635	0,0896	91,04048	-2,41245
7						



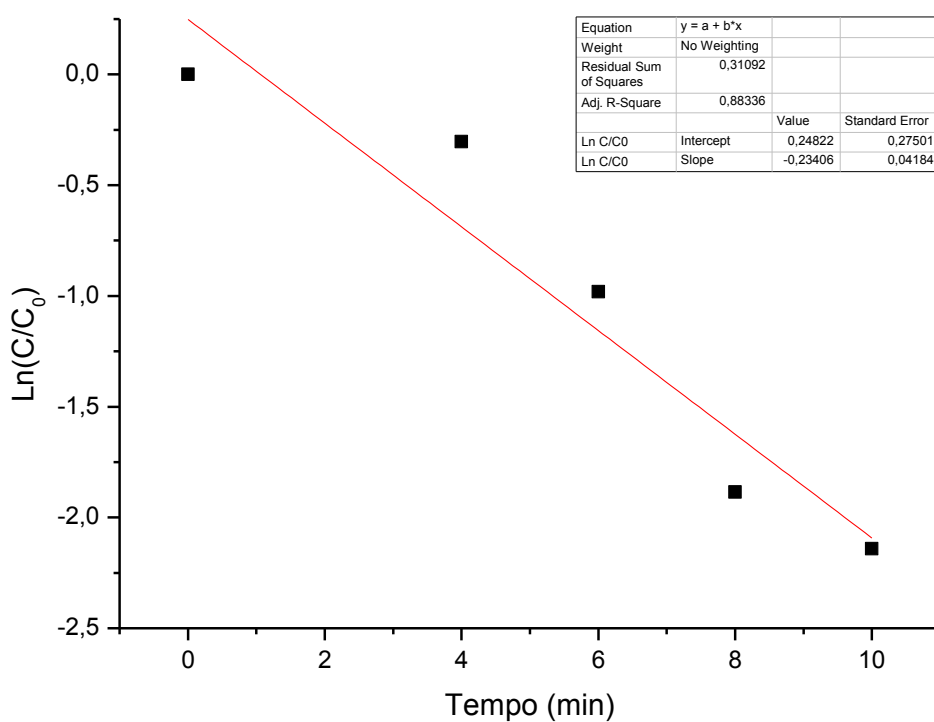
Anexo 70. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 92,06 %
1	0	3,0523	127,28524	1	1,80847E-6	-1,80847E-8
2	4	2,0495	85,46706	0,67146	32,85391	-0,3983
3	6	1,1321	47,21018	0,3709	62,90994	-0,99182
4	8	0,5341	22,27273	0,17498	82,50172	-1,74307
5	10	0,2421	10,09591	0,07932	92,06828	-2,5343
6						



Anexo 71. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (60 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

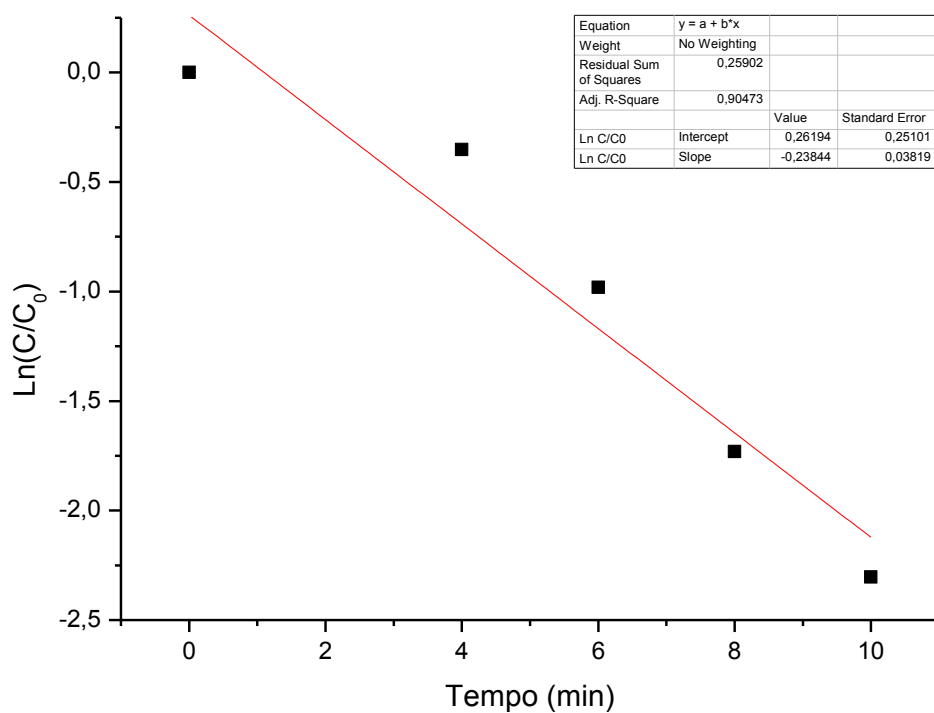
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 88,25 %
1	0	2,7337	113,99917	1	3,53367E-6	-3,53367E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,0176	84,13678	0,73805	26,19527	-0,30375
4	6	1,0249	42,73978	0,37491	62,50869	-0,98106
5	8	0,4146	17,28941	0,15166	84,83374	-1,8861
6	10	0,3211	13,39033	0,11746	88,25402	-2,14166
7						



Anexo 72. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

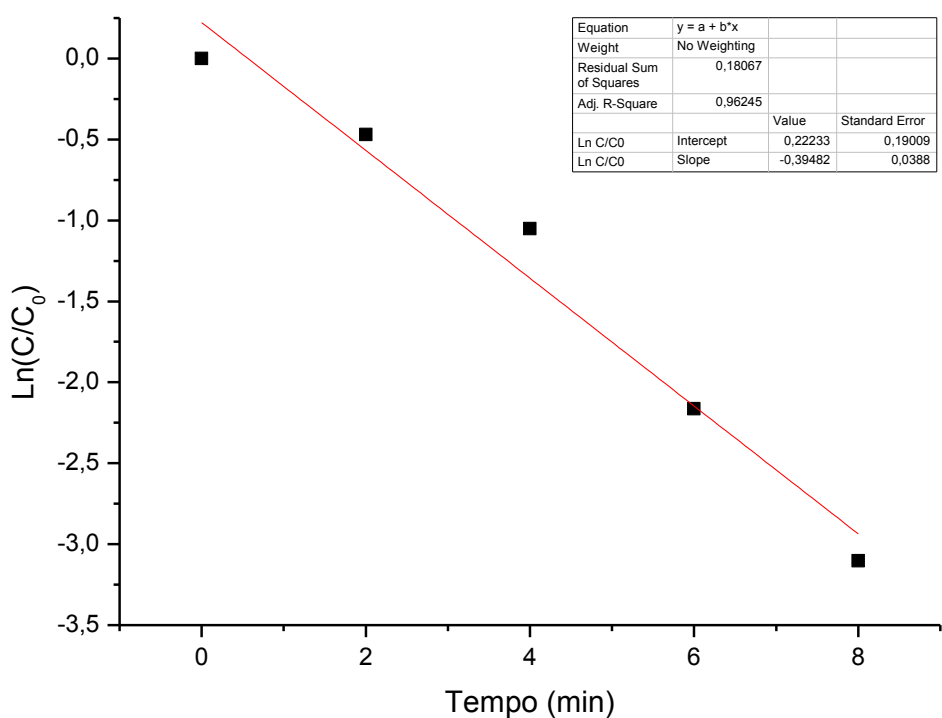


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,00 %
1	0	3,0055	125,33361	1	-1,07137E-6	1,07137E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,1131	88,11927	0,70308	29,69223	-0,35229
4	6	1,1269	46,99333	0,37495	62,50541	-0,98097
5	8	0,5328	22,21852	0,17727	82,2725	-1,73005
6	10	0,3003	12,52294	0,09992	90,00832	-2,30342
7						



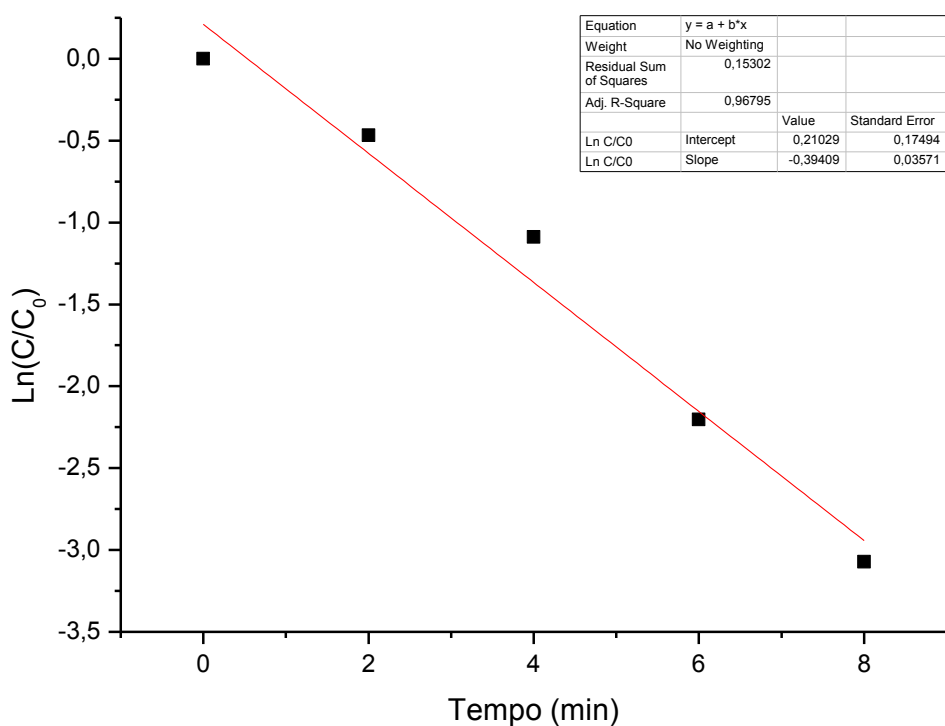
Anexo 73. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com platina (120 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 95,50 %
1	0	3,2136	134,01168	1	2,68857E-6	-2,68857E-8
2	2	2,0085	83,7573	0,625	37,5	-0,47
3	4	1,1243	46,8849	0,34986	65,01432	-1,05023
4	6	0,3696	15,41284	0,11501	88,49888	-2,16273
5	8	0,1445	6,02585	0,04497	95,50349	-3,10187
6						



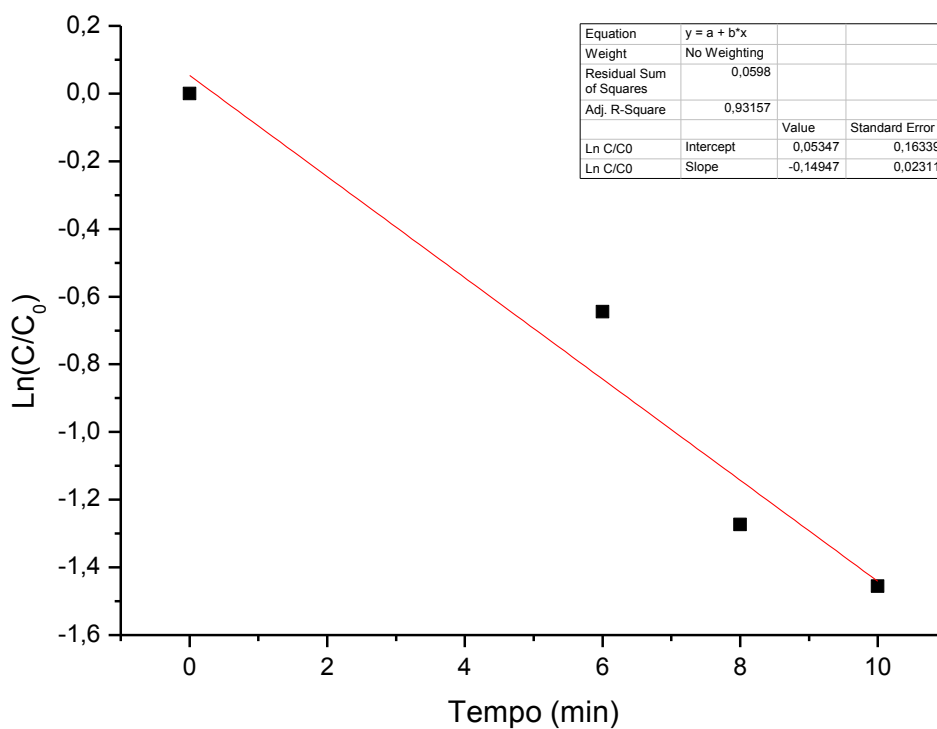
Anexo 74. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 95,37 %
1	0	3,1918	133,10259	1	3,38994E-6	-3,38994E-8
2	2	2,0017	83,47373	0,62714	37,28617	-0,46659
3	4	1,0747	44,81651	0,33671	66,32935	-1,08854
4	6	0,3529	14,71643	0,11056	88,94354	-2,20216
5	8	0,1477	6,1593	0,04627	95,37252	-3,07316
6						



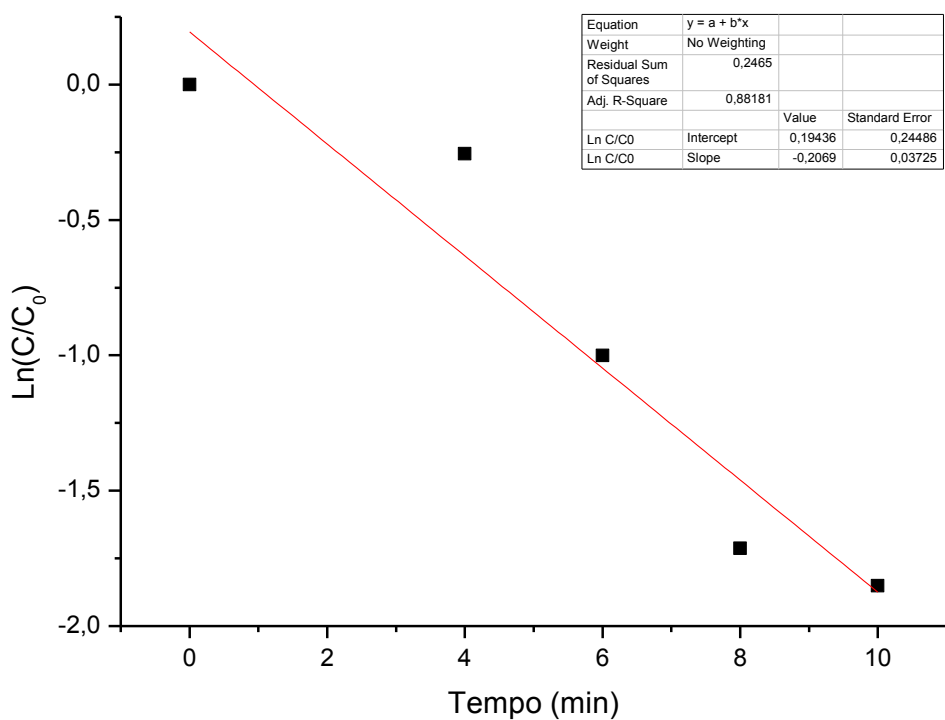
Anexo 75. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 76,68 %
1	0	3,0409	126,80984	1	-1,21017E-6	1,21017E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	--	--	--	--	--
4	6	1,5966	66,58048	0,52504	47,49581	-0,64428
5	8	0,8514	35,50459	0,27998	72,00171	-1,27303
6	10	0,709	29,56631	0,23315	76,68453	-1,45605
7						



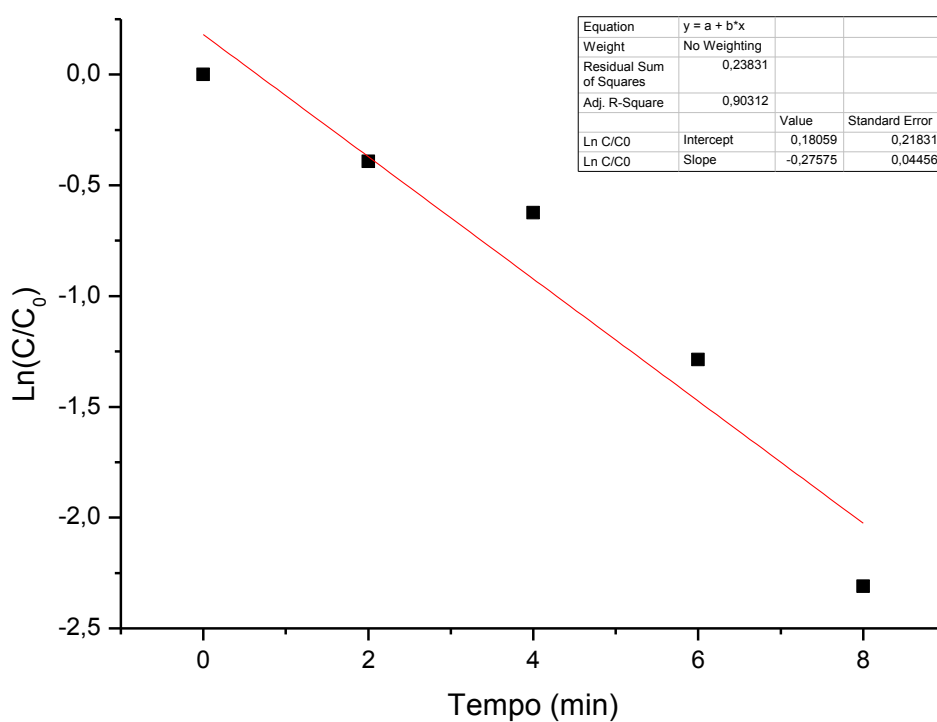
Anexo 76. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 84,29 %
1	0	2,7283	113,77398	1	1,48078E-6	-1,48078E-8
2	2	--	--	--	--	--
3	4	2,1127	88,10259	0,77436	22,5635	-0,25571
4	6	1,0023	41,79733	0,36737	63,26284	-1,00138
5	8	0,492	20,5171	0,18033	81,96679	-1,71296
6	10	0,4284	17,86489	0,15702	84,29791	-1,85138
7						



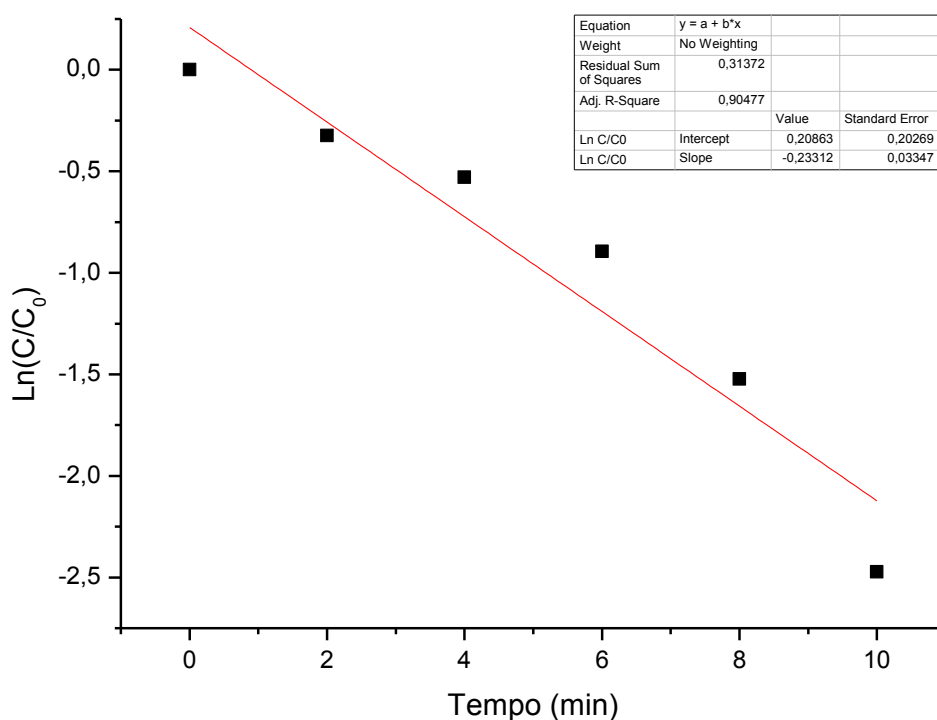
Anexo 77. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 97,23 %	Final = 90,07 %
1	0	2,7229	113,54879	1	-5,80264E-7	5,80264E-9	5,80264E-9
2	2	1,8404	76,74729	0,6759	32,4103	-0,39171	-0,39171
3	4	1,4596	60,86739	0,53605	46,39539	-0,62354	-0,62354
4	6	0,7519	31,3553	0,27614	72,38606	-1,28685	-1,28685
5	8	0,2703	11,27189	0,09927	90,07308	-2,30992	-2,30992
6	10	0,0752	3,13595	0,02762	97,23824	-3,5893	--
7							



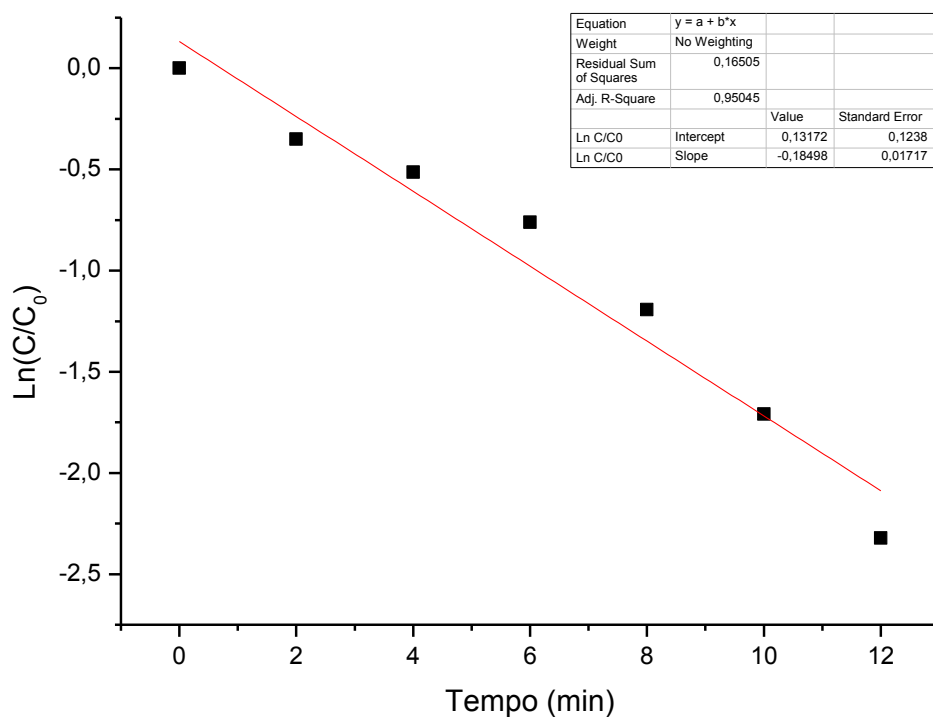
Anexo 78. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 2 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,17 %	Final = 91,55 %
1	0	2,5187	105,03336	1	-1,07992E-6	1,07992E-8	1,07992E-8
2	2	1,821	75,93828	0,72299	27,7008	-0,32436	-0,32436
3	4	1,4835	61,86405	0,58899	41,10057	-0,52934	-0,52934
4	6	1,0303	42,96497	0,40906	59,09398	-0,89389	-0,89389
5	8	0,5497	22,92327	0,21825	78,17525	-1,52213	-1,52213
6	10	0,2126	8,86572	0,08441	91,55914	-2,47209	-2,47209
7	12	0,0459	1,9141	0,01822	98,17763	-4,00503	--
8							



Anexo 79. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 2 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

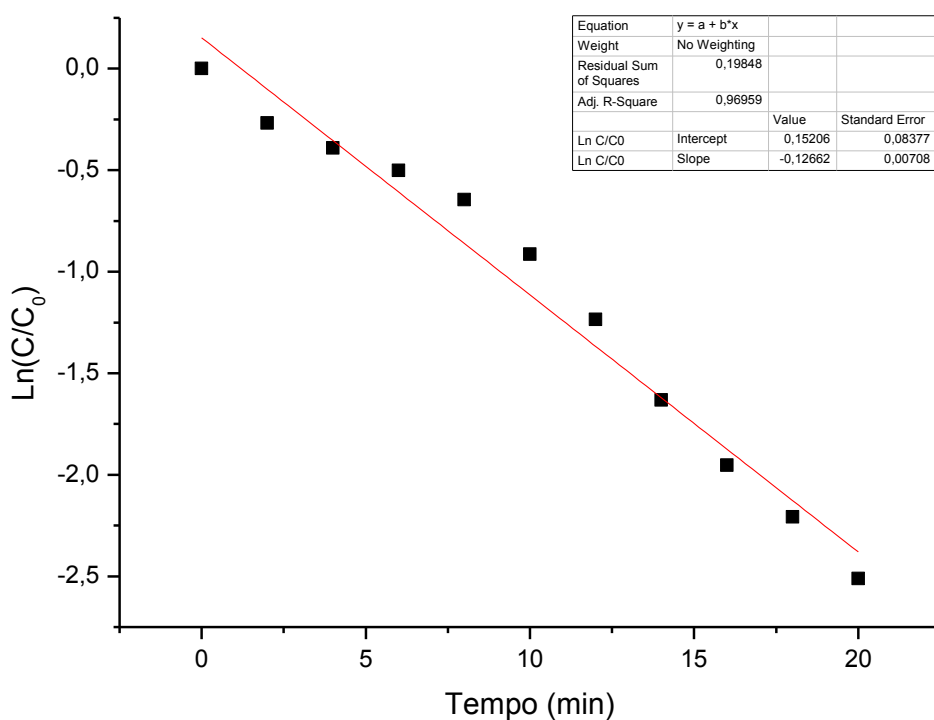
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 98,12 %	Final = 90,18 %
1	0	2,4631	102,71476	1	-2,24108E-6	2,24108E-8	2,24108E-8
2	2	1,7347	72,33945	0,70428	29,57249	-0,35059	-0,35059
3	4	1,4739	61,46372	0,59839	40,16077	-0,51351	-0,51351
4	6	1,151	47,99833	0,4673	53,27027	-0,76079	-0,76079
5	8	0,7476	31,17598	0,30352	69,648	-1,19231	-1,19231
6	10	0,4462	18,60717	0,18115	81,88462	-1,70841	-1,70841
7	12	0,2417	10,07923	0,09813	90,18716	-2,32148	-2,32148
8	14	0,1125	4,69141	0,04567	95,43258	-3,08622	
9	16	0,0462	1,92661	0,01876	98,12431	-3,9762	
10							



Anexo 80. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 1 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

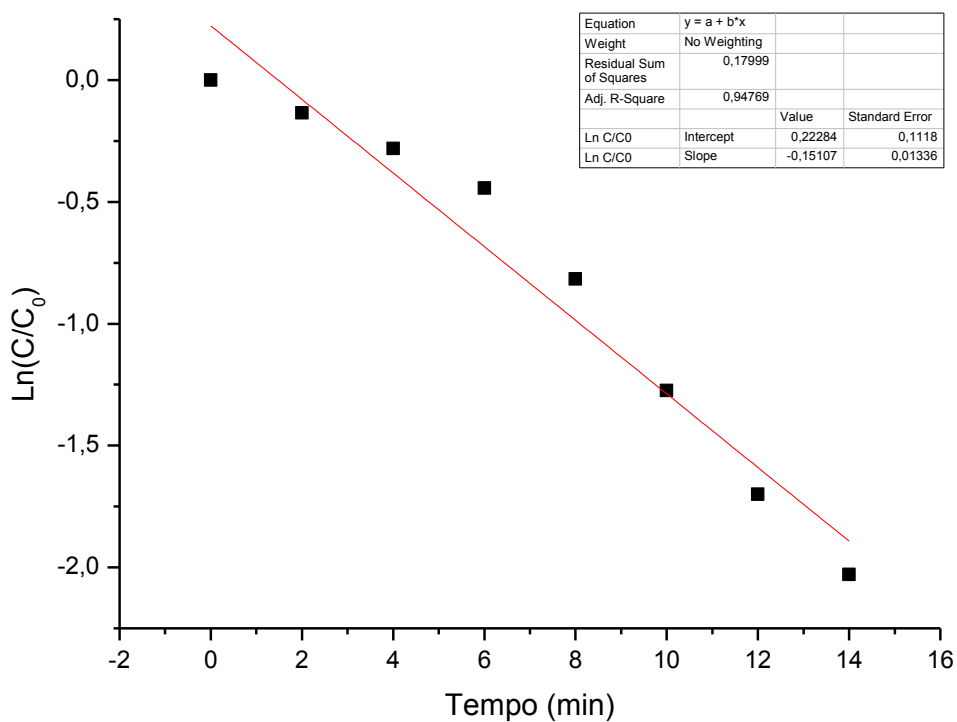


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 95,87 %	Final = 91,88 %
1	0	2,2759	94,90826	1	3,28661E-6	-3,28661E-8	-3,28661E-8
2	2	1,7411	72,60634	0,76502	23,4984	-0,26786	-0,26786
3	4	1,5404	64,23686	0,67683	32,31689	-0,39033	-0,39033
4	6	1,3787	57,49374	0,60578	39,42177	-0,50123	-0,50123
5	8	1,1947	49,82068	0,52494	47,50648	-0,64448	-0,64448
6	10	0,913	38,07339	0,40116	59,884	-0,9134	-0,9134
7	12	0,6624	27,62302	0,29105	70,89503	-1,23426	-1,23426
8	14	0,4454	18,57381	0,1957	80,42972	-1,63116	-1,63116
9	16	0,3229	13,46539	0,14188	85,81221	-1,95279	-1,95279
10	18	0,2501	10,42952	0,10989	89,01094	-2,20827	-2,20827
11	20	0,1847	7,70225	0,08115	91,88453	-2,5114	-2,5114
12	22	0,146	6,08841	0,06415	93,58496	-2,74652	--
13	24	0,0939	3,91576	0,04126	95,87416	-3,1879	--
14							



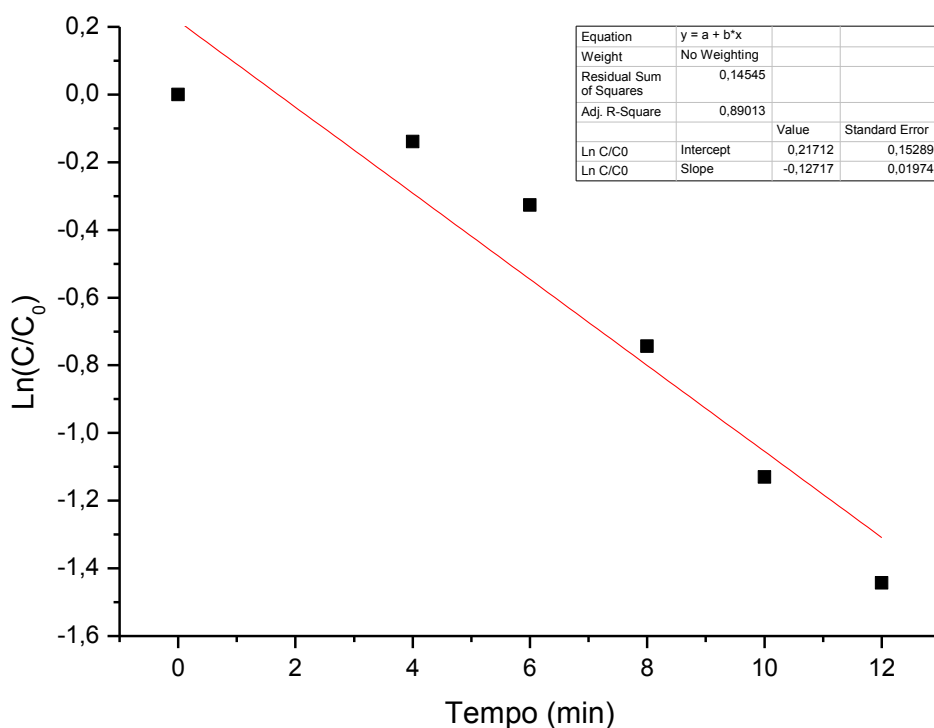
Anexo 81. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 1 mg de  $Ta_2O_5$  DMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 86,85 %
1	0	2,6779	111,67223	1	2,81564E-6	-2,81564E-8
2	2	2,3412	97,63136	0,87427	12,57329	-0,13437
3	4	2,0225	84,34112	0,75526	24,4744	-0,2807
4	6	1,7186	71,66806	0,64177	35,82285	-0,44352
5	8	1,1837	49,36197	0,44203	55,79745	-0,81639
6	10	0,7489	31,23019	0,27966	72,03406	-1,27418
7	12	0,4895	20,41284	0,18279	81,72075	-1,6994
8	14	0,3521	14,68307	0,13148	86,85164	-2,02887
9						



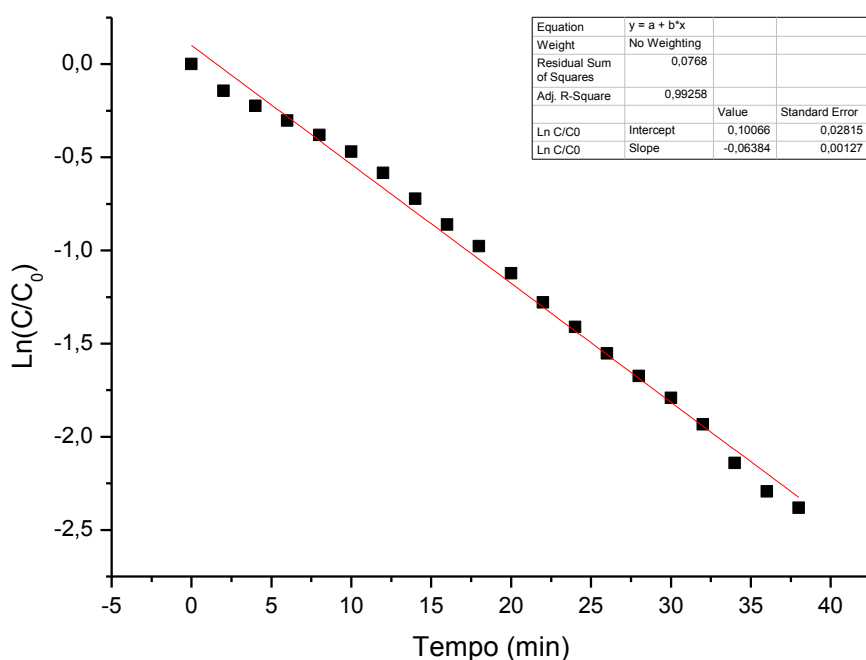
Anexo 82. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 2 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 76,38 %
1	0	2,5764	107,43953	1	-2,74026E-6	2,74026E-8
2	4	2,2408	93,44454	0,86974	13,02593	-0,13956
3	6	1,8589	77,51877	0,72151	27,84893	-0,32641
4	8	1,2244	51,05922	0,47524	52,47632	-0,74394
5	10	0,8317	34,68307	0,32281	67,71852	-1,13068
6	12	0,6084	25,37114	0,23614	76,38565	-1,44332
7						



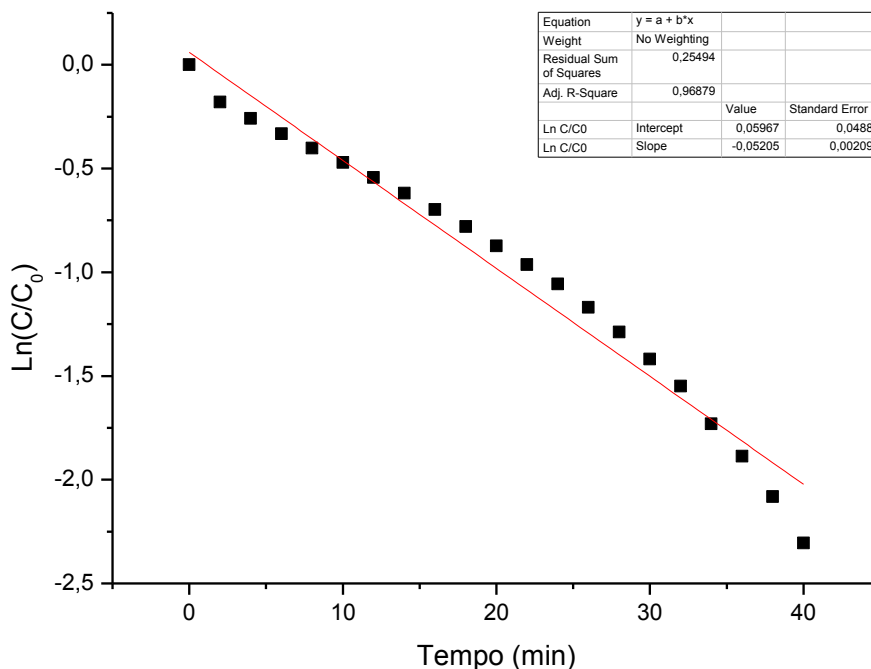
Anexo 83. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação de duplicata utilizando 2 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,76 %
1	0	2,2443	93,59049	1	-2,21895E-6	2,21895E-8
2	2	1,9462	81,1593	0,86717	13,28254	-0,14251
3	4	1,7939	74,80817	0,79931	20,06862	-0,224
4	6	1,6591	69,18682	0,73925	26,07494	-0,30212
5	8	1,5357	64,04087	0,68427	31,57332	-0,37941
6	10	1,4032	58,51543	0,62523	37,47716	-0,46964
7	12	1,252	52,21018	0,55786	44,21423	-0,58365
8	14	1,0898	45,44621	0,48559	51,44143	-0,7224
9	16	0,9492	39,58299	0,42294	57,70619	-0,86053
10	18	0,8444	35,21268	0,37624	62,3758	-0,97752
11	20	0,7298	30,43369	0,32518	67,48206	-1,12338
12	22	0,6241	26,02585	0,27808	72,19177	-1,27984
13	24	0,5472	22,81902	0,24382	75,61823	-1,41133
14	26	0,4752	19,81651	0,21174	78,82636	-1,55241
15	28	0,4205	17,53545	0,18736	81,26365	-1,6747
16	30	0,3739	15,59216	0,1666	83,34002	-1,79216
17	32	0,3247	13,54045	0,14468	85,53224	-1,93325
18	34	0,2637	10,99666	0,1175	88,25023	-2,14134
19	36	0,2263	9,43703	0,10083	89,91668	-2,29429
20	38	0,2073	8,6447	0,09237	90,76327	-2,38198
21						



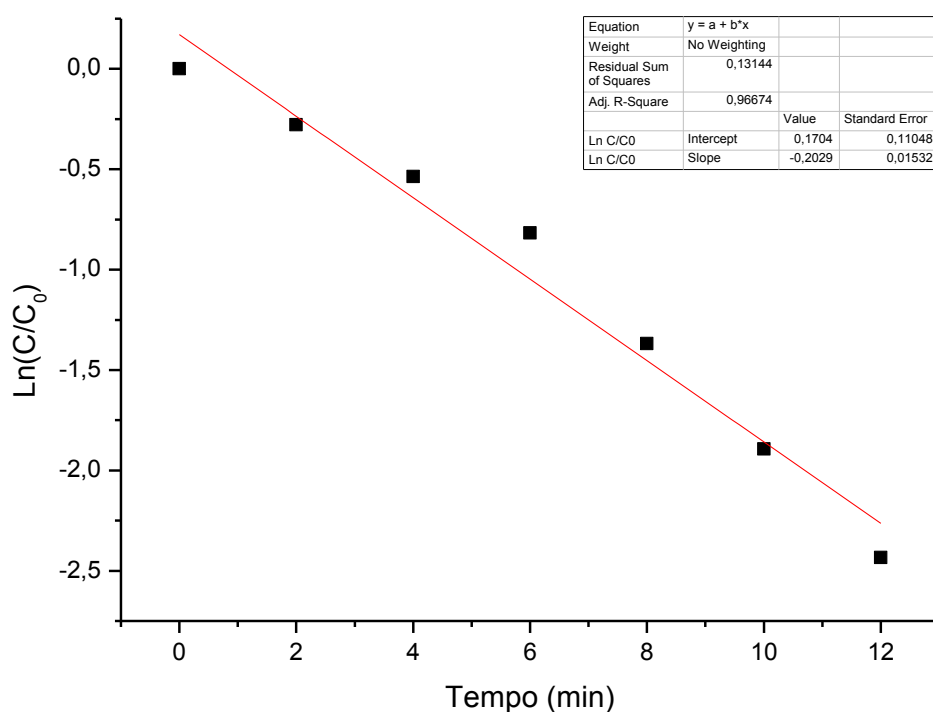
Anexo 84. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de C/C<sub>0</sub>, percentual de degradação e Ln(C/C<sub>0</sub>) referentes a reação utilizando 1 mg de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de Ln(C/C<sub>0</sub>) pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 90,02 %
1	0	2,1948	91,52627	1	1,0719E-4	-1,0719E-6
2	2	1,834	76,4804	0,83561	16,43895	-0,17959
3	4	1,6954	70,70058	0,77246	22,75386	-0,25817
4	6	1,5745	65,65888	0,71738	28,26233	-0,33215
5	8	1,4687	61,24687	0,66917	33,08281	-0,40171
6	10	1,3705	57,15179	0,62443	37,55702	-0,47092
7	12	1,2749	53,16514	0,58087	41,91277	-0,54322
8	14	1,1819	49,28691	0,5385	46,15005	-0,61897
9	16	1,0923	45,55046	0,49768	50,23242	-0,69781
10	18	1,0061	41,9558	0,4584	54,15988	-0,78001
11	20	0,9164	38,21518	0,41753	58,24681	-0,87339
12	22	0,8376	34,92911	0,38163	61,83711	-0,96331
13	24	0,7625	31,79733	0,34741	65,25883	-1,05724
14	26	0,682	28,44037	0,31073	68,92659	-1,16882
15	28	0,605	25,22936	0,27565	72,43488	-1,28862
16	30	0,5316	22,16847	0,24221	75,77914	-1,41796
17	32	0,4664	19,44954	0,2125	78,74979	-1,5488
18	34	0,3887	16,20934	0,1771	82,28998	-1,73104
19	36	0,3325	13,86572	0,15149	84,85057	-1,88721
20	38	0,2736	11,40951	0,12466	87,53419	-2,08218
21	40	0,2189	9,12844	0,09974	90,02644	-2,30523
22						



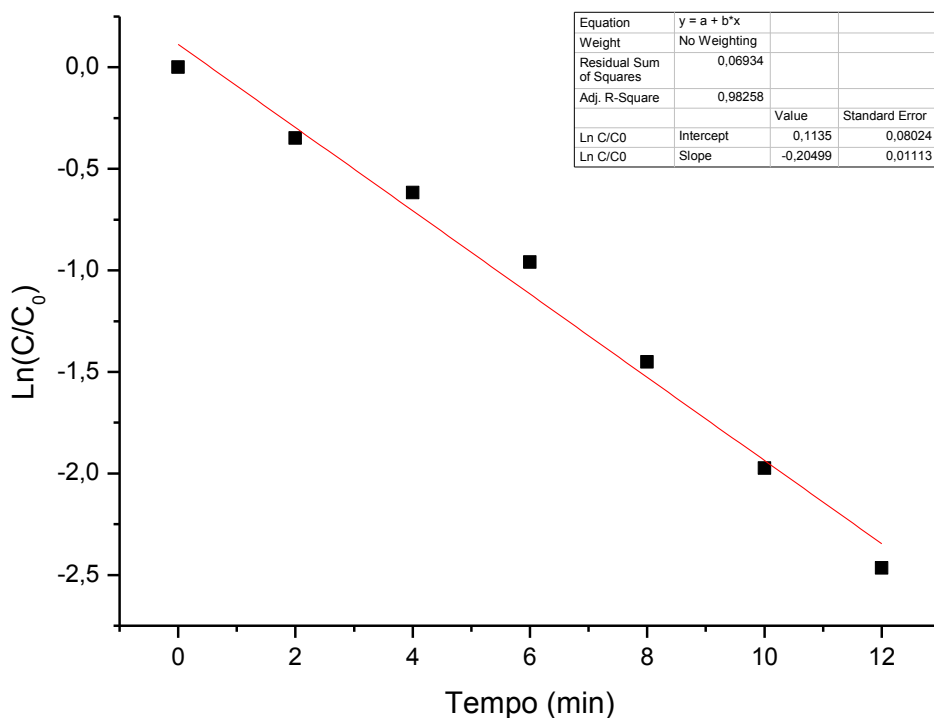
Anexo 85. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 1 mg de  $Ta_2O_5$  BMI decorado com níquel (30 segundos) dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	H(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 94,80 %	Final = 91,23 %
1	0	2,7561	114,93328	1	1,9738E-6	-1,9738E-8	-1,9738E-8
2	2	2,0857	86,97665	0,75676	24,32423	-0,27871	-0,27871
3	4	1,611	67,18098	0,58452	41,54784	-0,53696	-0,53696
4	6	1,2165	50,72977	0,44138	55,86154	-0,81784	-0,81784
5	8	0,7018	29,26606	0,25464	74,53648	-1,36792	-1,36792
6	10	0,4149	17,30192	0,15054	84,94612	-1,89353	-1,89353
7	12	0,2417	10,07923	0,0877	91,23036	-2,43387	-2,43387
8	14	0,1432	5,97164	0,05196	94,80425	-2,95733	--
9							



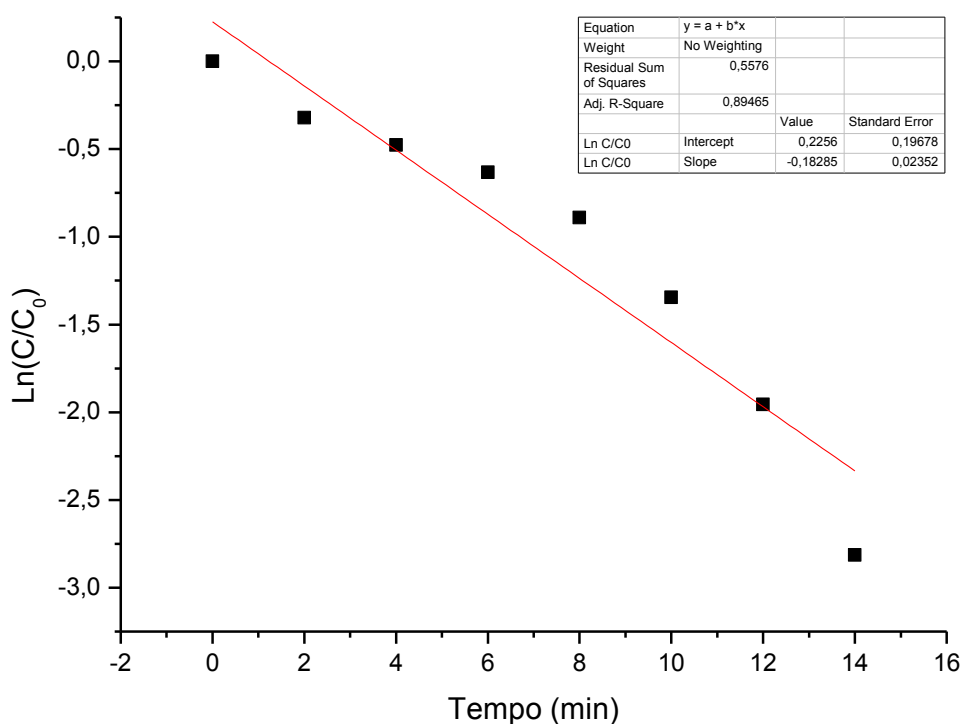
Anexo 86. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  sintetizado sem LI dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	I(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 94,68 %	Final = 91,49 %
1	0	2,7639	115,25855	1	1,04924E-6	-1,04924E-8	-1,04924E-8
2	2	1,9511	81,36364	0,70592	29,40772	-0,34825	-0,34825
3	4	1,49	62,13511	0,53909	46,09067	-0,61787	-0,61787
4	6	1,0596	44,18682	0,38337	61,66287	-0,95875	-0,95875
5	8	0,6474	26,9975	0,23423	76,57658	-1,45143	-1,45143
6	10	0,3839	16,00917	0,1389	86,11021	-1,97402	-1,97402
7	12	0,235	9,79983	0,08502	91,49752	-2,46481	-2,46481
8	14	0,1469	6,12594	0,05315	94,68505	-2,93465	--
9							



Anexo 87. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\text{Ln}(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sintetizado sem LI dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

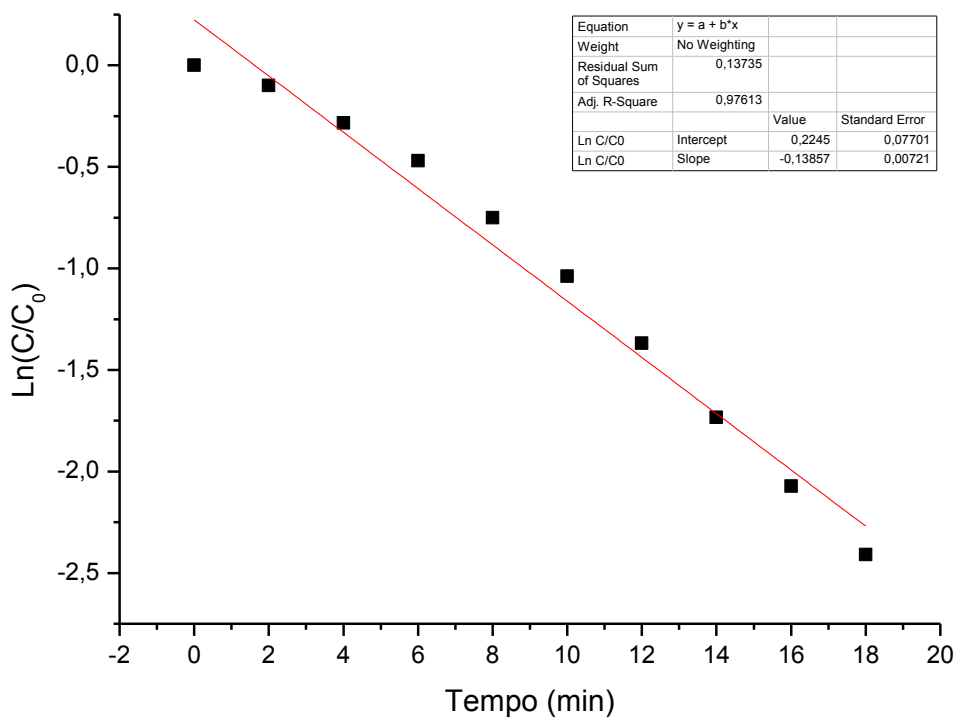
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-5</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 96,39 %	Final = 93,99 %
1	0	3,1866	132,88574	1	1,41844E-6	-1,41844E-8	-1,41844E-8
2	2	2,3091	96,29274	0,72463	27,53719	-0,3221	-0,3221
3	4	1,9783	82,49791	0,62082	37,91816	-0,47672	-0,47672
4	6	1,6939	70,63803	0,53157	46,84303	-0,63192	-0,63192
5	8	1,3071	54,50792	0,41019	58,98136	-0,89114	-0,89114
6	10	0,83	34,61218	0,26047	73,95343	-1,34528	-1,34528
7	12	0,4511	18,81151	0,14156	85,84385	-1,95502	-1,95502
8	14	0,1913	7,97748	0,06003	93,99674	-2,81287	-2,81287
9	16	0,1149	4,79149	0,03606	96,39428	-3,32265	--
10							



Anexo 88. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  sintetizado sem LI com a adição de 1 gota da solução de 5% de  $DMI.Cl$ , dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

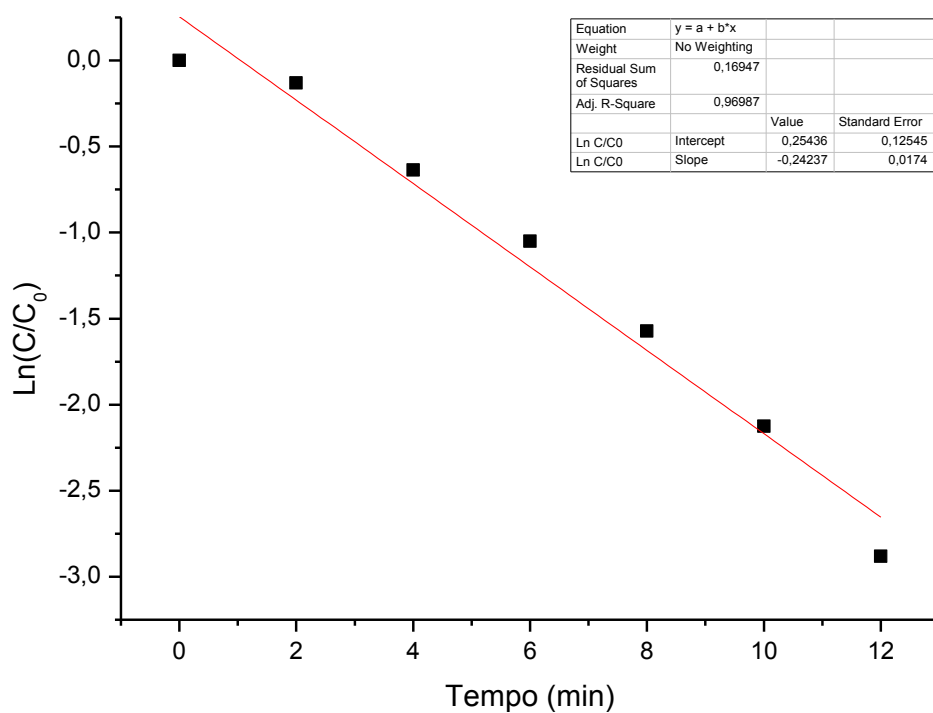


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>6</sup> mol/L		%	
Comments						Final = 91,01 %
1	0	3,123	130,23353	1	1,58181E-6	-1,58181E-8
2	2	2,8277	117,9191	0,90544	9,45565	-0,09933
3	4	2,3501	98,0025	0,75251	24,74864	-0,28434
4	6	1,9538	81,47623	0,62562	37,43836	-0,46902
5	8	1,4743	61,4804	0,47208	52,79219	-0,75061
6	10	1,1051	46,08424	0,35386	64,61415	-1,03886
7	12	0,7942	33,11927	0,25431	74,56932	-1,36921
8	14	0,5518	23,01084	0,17669	82,33109	-1,73336
9	16	0,3934	16,40534	0,12597	87,40314	-2,07172
10	18	0,2806	11,70142	0,08985	91,01505	-2,40962
11						



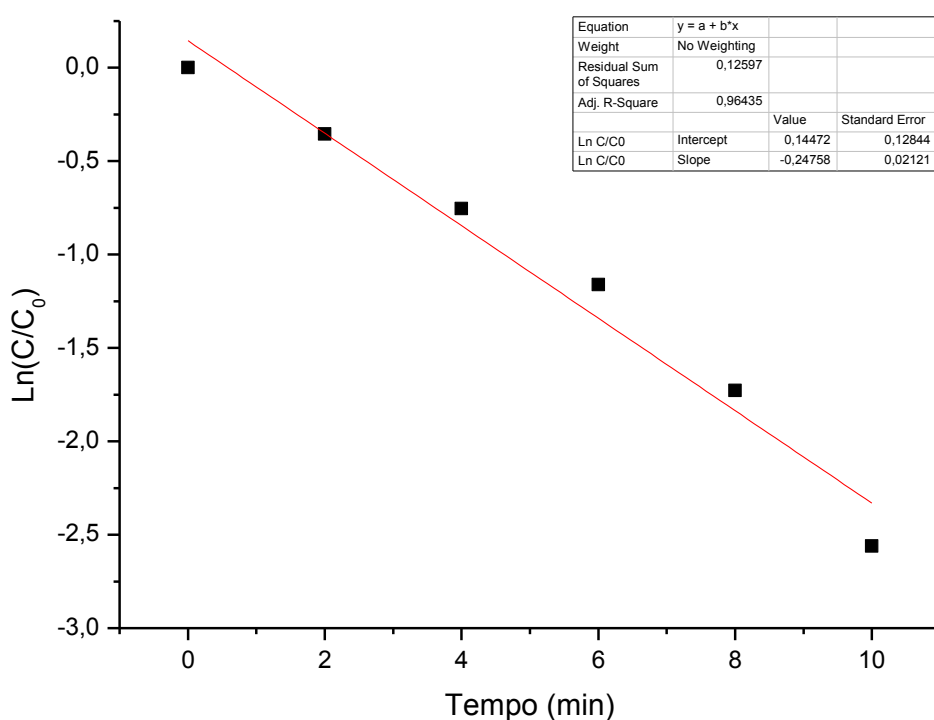
Anexo 89. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\ln(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $Ta_2O_5$  sintetizado sem LI com a adição de 1 gota da solução de 5% de  $BMI.Cl$ , dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\ln(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 99,72 %	Final = 94,39 %
1	0	2,3546	98,19016	1	1,5629E-6	-1,5629E-8	-1,5629E-8
2	2	2,0658	86,14679	0,87735	12,26535	-0,13085	-0,13085
3	4	1,2454	51,93495	0,52892	47,10779	-0,63691	-0,63691
4	6	0,8238	34,35363	0,34987	65,01317	-1,0502	-1,0502
5	8	0,4885	20,37114	0,20747	79,25338	-1,57279	-1,57279
6	10	0,2809	11,71393	0,1193	88,07016	-2,12613	-2,12613
7	12	0,1319	5,50042	0,05602	94,3982	-2,88208	-2,88208
8	14	0,0709	2,95663	0,03011	96,98887	-3,50286	--
9	16	0,0064	0,26689	0,00272	99,72819	-5,90783	--
10							



Anexo 90. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\text{Ln}(C/C_0)$  referentes a reação utilizando 4 mg de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  comercial em meio ácido, dispersos por 5 minutos para degradação do alarajado de metila e seu gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  pelo tempo de reação.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Tempo	A	C	C/C0	Degradação	Ln C/C0	Ln C/C0
Units	min	max	10 <sup>-6</sup> mol/L		%		
Comments						Final = 99,68 %	Final = 92,27 %
1	0	3,0484	127,1226	1	-1,70581E-6	1,70581E-8	1,70581E-8
2	2	2,1375	89,13678	0,70119	29,88125	-0,35498	-0,35498
3	4	1,4341	59,804	0,47044	52,95565	-0,75408	-0,75408
4	6	0,9548	39,81651	0,31321	68,67865	-1,16087	-1,16087
5	8	0,5413	22,57298	0,17757	82,24314	-1,7284	-1,7284
6	10	0,2355	9,82068	0,07725	92,27464	-2,56066	-2,56066
7	12	0,0096	0,40033	0,00315	99,68508	-5,76061	--
8							



Anexo 91. Tabela dos valores de tempo, absorvância, cálculo de  $C/C_0$ , percentual de degradação e  $\text{Ln}(C/C_0)$  referentes a reação de duplicata utilizando 4 mg de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  comercial em meio ácido, dispersos por 5 minutos para degradação do alaranjado de metila e seu gráfico de  $\text{Ln}(C/C_0)$  pelo tempo de reação.