

GUILHERME FRANCISCO PEGLER

**TiO₂/ SnO₂ MODIFICADO COM Ag₂O, PARA OBTENÇÃO DE
FOTOCATALISADORES**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antônio Perazolli

Araraquara / SP

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

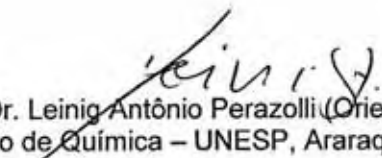
P376t	<p>Pegler, Guilherme Francisco TiO₂ / SnO₂ modificado com Ag₂O, para obtenção de fotocatalisadores / Guilherme Francisco Pegler. – Araraquara : [s.n], 2013 114 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Leinig Antônio Perazolli</p> <p>1. Fotocatálise heterogênea. 2. Dióxido de titânio. 3. Óxido de prata. 4. Dióxido de estanho. I. Título.</p>
-------	---

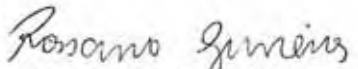
GUILHERME FRANCISCO PEGLER

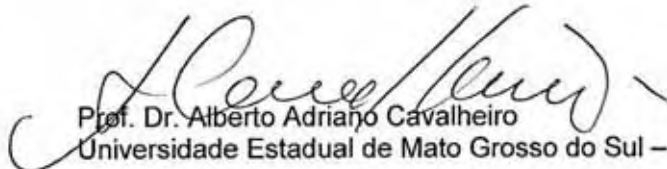
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 21 de janeiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Leinig Antônio Perazolli (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Rosano Gimenes
Universidade Federal de Itajubá– UNIFEI, Itajubá - MG


Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS, Navirai - MS

DADOS CURRICULARES

Dados pessoais

Nome: Guilherme Francisco Pegler

Sexo: Masculino

Filiação: Roberto James Pegler e Vânia Maria Haddad Francisco Pegler

Nascimento: 01/01/1983 - Araraquara/SP - Brasil

Formação acadêmica/titulação

2005 - 2009

Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Atuação profissional

2010 – Atual Vínculo: Mestrando , Enquadramento funcional: Aluno de Pós-graduação em Química, Regime: Parcial.

2008 – 2009 Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Pesquisador - Iniciação Científica, Regime: Parcial. Bolsista Pibic/CNPq

Projetos de pesquisa

2008 - 2009

TiO₂/SnO₂ modificado com Ag₂O, para a obtenção de fotocatalisadores.

Projetos de extensão

2006 - 2006

Programa de Ensino de Ciências: ProEnC (Programa Ciência na Unesp)

Descrição: Desenvolvimento de Home Page com foco no ensino de Ciências..

Situação: Concluído; Natureza: Extensão. Financiador: Universidade Júlio de Mesquita Filho – Bolsa de Apoio Acadêmico e de Extensão II.

2005 - 2005

Centro de Ciências

Descrição: Desenvolvimento de atividades de monitoramento e organização do Centro de Ciências de Araraquara (CCA).

Situação: Concluído; Natureza: Extensão. Financiador: Universidade Júlio de Mesquita Filho – Bolsa de Extensão Universitária.

Produção

Artigos completos publicados em periódicos

- PERAZOLLI, L.; NUNES, L.; SILVA, M.R.A.; PEGLER, G. F.; COSTALONGA, A.G.C.; GIMENES, R.; KONDO, M. M.; ZAGHETE, M. A. TiO₂/CuO Films Obtained by Citrate Precursor Method for Photocatalytic Application. **Materials Sciences and Applications**, v.02, p.564 - 571, 2011.
- PERAZOLLI, L.; PEGLER, G. F.; SILVA, M. R. A.; INGINO, R. A. J.; VARELA, J. A. High activity photocatalyst powder formed by three ceramic oxides. **Advances in Science and Technology**, v.65, p.184-193, 2010.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

- PERAZOLLI, L.; PEGLER, G. F.; SILVA, M. R. A.; INGINO, R. A. J.; VARELA, J. A. HIGH ACTIVITY PHOTOCATALYST POWDER FORMED BY THREE CERAMIC OXIDES In: CIIMTEC Ceramic Congress 2010, 2010, Montecatine Terme, Itália. 12th INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS PART D. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications, 2010. v.65. p.184-193.

Apresentação de trabalho

- PERAZOLLI, L.; PEGLER, G. F.; INGINO, R. A. J.; SILVA, M. R. A.; COSTALONGA, A. G. C.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E. A NEW THREE CERAMIC OXIDES PHOTOCATALYST POWDER, 2010. Local: Centro de Convenções da UFOP; Cidade: Ouro Preto; Evento: IX Encontro da SBPMat; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.
- PEGLER, G. F.; PERAZOLLI, L.; MOURA FILHO, F.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE TiO₂/SnO₂ VIA MISTURA DE ÓXIDOS, 2009. Local: IBILCE; Cidade: São José do Rio Preto; Evento: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP; Inst.promotora/financiadora: Universidade Estadual Paulista.
- PEGLER, G. F.; PERAZOLLI, L.; MOURA FILHO, F.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. TiO₂/SnO₂ VIA MISTURA DE ÓXIDOS PARA OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES, 2009. Local: Casa Grande Hotel; Cidade: Guarujá, SP; Evento: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica; Inst.promotora/financiadora: Associação Brasileira de Cerâmica.

- PEGLER, G. F.; PERAZOLLI, L.; MOURA FILHO, F.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; BUENO, P. R. DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DO SnO₂/TiO₂ OBTIDO POR MISTURA DE ÓXIDOS, 2008. Local: Parque Tecnológico; Cidade: São José dos Campos-SP; Evento: XX Congresso Iniciação Científica Unesp; Inst.promotora/financiadora: Universidade Estadual Paulista.
- PEGLER, G. F.; PERAZOLLI, L.; MOURA FILHO, F.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; BUENO, P. R. DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DO SnO₂/TiO₂ OBTIDO POR MISTURA DE ÓXIDOS, 2008. Local: Instituto de Química; Cidade: Araraquara; Evento: XXXVIII SEMANA DA QUÍMICA; Inst.promotora/financiadora: Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista.

Eventos

Apresentação de Pôster / Painel no IX Encontro SBPMat, 2010. Trabalho: A NEW THREE CERAMIC OXIDES PHOTOCATALYST POWDER.

Apresentação de Pôster / Painel no XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009. Trabalho: DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE TiO₂/SnO₂ OBTIDO VIA MISTURA DE ÓXIDOS.

Apresentação de Pôster / Painel no 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009. Trabalho: TiO₂/SnO₂ via mistura de óxidos para obtenção de fotocatalisadores.

Apresentação de Pôster / Painel no(a) XXXVIII Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara, 2008. Trabalho: DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DO SnO₂/TiO₂ OBTIDO POR MISTURA DE ÓXIDOS.

Apresentação de Pôster / Painel no(a) XX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 2008. Trabalho: DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DO SnO₂/TiO₂ OBTIDO POR MISTURA DE ÓXIDOS.

Aos meus pais, pelo amor, pelo que tenho e pelo que sou;

À minha família, por acreditar;

À minha namorada pelo companheirismo e amor;

Ao meu orientador, pela amizade e oportunidades;

Aos amigos, pelo aprendizado;

À vida por me dar tudo isso;

À Jesus, por me guiar;

À Deus, por me criar.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química, por tudo que me proporcionou, pelas oportunidades do aprendizado, por me desvendar um pouco das maravilhas do universo científico.

À todos os professores do Instituto que contribuíram e contribuem para o meu processo formativo, pela generosidade de compartilhar o que sabem.

Ao CNPq, pelo fomento durante minha Iniciação Científica e à Fapesp pelo apoio ao Laboratório de Sinterização e Fotocatálise.

Aos queridos servidores do IQ, pela amizade, paciência, cordialidade e eficiência.

Ao querido professor Leinig, pela orientação de meu trabalho, pela amizade sincera, pela generosidade de sempre e pelos conselhos que me fazem seguir em frente.

Ao conselho de Pós-graduação, pela compreensão e pela oportunidade.

À professora Helena Pezza, pela generosidade e orientação.

À minha mãe por ser tão especial, carinhosa, amiga, conselheira de todas as horas e acima de tudo, por me amar incondicionalmente.

Ao meu pai, por ser tão amigo, sincero, gentil, por me fazer sonhar e acreditar que posso e especialmente pelo amor incondicional.

Aos meus avós pelo carinho e por acreditarem em minha capacidade.

Aos meus irmãos que iluminam minha vida com as suas presenças.

À minha companheira Leianne, por me fazer melhor, mais forte, mais pronto para vida, e principalmente por me permitir amar e ser amado.

Aos amigos, pela oportunidade do crescimento e por me ensinarem a ser melhor.

À Jesus Cristo, por ser o “O Caminho, A Verdade e A Vida”.

À Deus, por criar o Universo e permitir que eu seja um de seus átomos.

“Um homem de Ciência deve pensar no que se dirá dele nos séculos futuros e não nos insultos ou elogios que recebe em vida. O verdadeiro sábio tem um só dever e uma única tarefa: procurar aquilo que existe, sem se importar com os outros.” Louis Pasteur

RESUMO

Pelo presente trabalho foram obtidos fotocatalisadores formados por composições binárias e ternárias dos óxidos comerciais TiO_2 anatase (marca Synth), SnO_2 rutilo (marca Cesbra) e Ag_2O (marca Vetec). Anteriormente à preparação dos materiais ternários houve a preparação e estudo de três composições binárias preparadas em três temperaturas distintas de calcinação (400 °C, 600 °C, 800 °C), formadas por $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ variando nas razões em porcentagem molar de 25/75, 50/50, 75/25 respectivamente. O material binário $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ (75/25 - 400 °C), assim como TiO_2 puro foram modificados pela adição de Ag_2O nas composições em porcentagem molar de 0,02; 0,1; 0,2 e 1,0. Os materiais foram obtidos pelo método de mistura de óxidos e homogeneização em moinho de bolas rotativo com posterior tratamento térmico à temperatura de 400 °C por 4 horas. Os desempenhos fotocatalíticos desses materiais foram monitorados através de ensaios de descoloração dos corantes orgânicos Rodamina B e Azul de Metileno sob iluminação de luz ultravioleta em reator fotocatalítico desenvolvido neste trabalho. Os picos de absorção molecular dos corantes foram monitorados durante os ensaios fotocatalíticos através de medidas de espectrofotometria UV-vis. Os fotocatalisadores foram caracterizados quanto às fases cristalinas por difração de Raios X, quanto à área superficial específica $S_{(\text{BET})}$ em equipamento de análise de adsorção de N_2 , quanto à morfologia dos pós por FEG-SEM e quanto à composição química superficial por análise de XPS. Os fotocatalisadores ternários apresentaram cinética reacional superior ao encontrado para o óxido comercial referência TiO_2 P25 (marca Degussa) nos ensaios com Rodamina B. Nos ensaios com Azul de Metileno foram obtidos resultados de cinética próximos do encontrado para o óxido P25, tanto para os sistemas $\text{TiO}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$, como para as composições ternárias. Também foi verificada atividade fotocatalítica dos materiais por ativação por luz solar frente a ensaios de descoloração de Azul de Metileno. Pelos resultados de caracterização e estudos fotocatalíticos foi proposto um modelo descritivo de ação sinérgica das partículas dos materiais utilizados. O modelo sugere que o aumento da atividade fotocatalítica dos materiais ternários se deve ao processo de redução de Ag_2O à prata metálica (Ag^0) no tratamento térmico aplicado, com posterior deposição de clusters de Ag/AgO na superfície das partículas. A redução da prata também favoreceu a aglomeração das partículas dos materiais e diminuição de suas áreas superficiais.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, dióxido de estanho, óxido de prata, fotocatalisador.

ABSTRACT

In this study were obtained photocatalysts consisting of binary and ternary compositions of the commercial oxides TiO_2 (Synth), SnO_2 (Cesbra) and Ag_2O (Vetec). Prior to the preparation of ternary materials there was the preparation and study of three binary compositions prepared in three different calcination temperatures (400 °C, 600 °C, 800 °C) formed by $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ ranging in percentage molar ratios of 75/25, 50/50, 75/25 respectively. The binary material $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ (75/25 - 400 °C), as well as pure TiO_2 , has been modified by the addition of Ag_2O in 0.02, 0.1, 0.2 and 1.0 molar percentage compositions. The materials were obtained by the oxide mixture technique and homogenization in a rotary ball mill with subsequent thermal treatment at 400 °C for four hours. The photocatalytic performances of these materials were studied by testing of Rhodamine B and Methylene Blue photobleaching under the activation of materials by ultraviolet light in photocatalysis reactor developed in this work. Molecular absorption peaks of the dyes during the tests of photobleaching were monitored by UV-vis spectrophotometry. Crystal structure patterns of the powders were examined by X-ray diffraction (XRD), BET surface area measurement were carried out by using N_2 as the adsorptive gas, the morphology analysis were performed by scanning electron microscopy (FEG-SEM) and the elemental chemical composition at the powder surfaces was analysed by XPS analysis. The kinetic analysis showed that the ternary materials had better results than commercial reference oxide TiO_2 P25 (Degussa) in the tests with Rhodamine B. When comparing the Methylene Blue performances realized with ternary and $\text{TiO}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ compositions, the kinetic for both were near the P25. It was also checked photocatalytic activation by sunlight photobleaching of Methylene Blue. By the analysis and photocatalytic studies was purposed a descriptive model of particles interaction. The present model indicate the increasing of the ternary materials photocatalytic activity is due to the reduction of Ag_2O to metallic silver (Ag^0) by the thermal treatment applied and the subsequent deposition of formed Ag/AgO clusters on the surface particles. The reduction of the silver oxide was responsible for the agglomeration of the particles and decreasing of surface area.

Keywords: Titanium dioxide, tin dioxide, silver oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mecanismo simplificado de fotoativação de uma partícula de material semicondutor	25
Figura 2 - Gráfico ilustrativo do número de publicações relacionando TiO ₂ como fotocatalisador vs ano de publicação	28
Figura 3 - Ilustração das células unitárias das fases cristalinas do TiO ₂	29
Figura 4 - Diagrama esquemático de um processo de transferência de carga em uma película de dupla camada em um filme heteroestruturado	33
Figura 5 - Esquema de migração e separação de cargas em bicamada do compósito TiO ₂ /SnO ₂	34
Figura 6 - Mecanismo da redução fotocatalítica de CO ₂ sobre a superfície de partícula de Cu/TiO ₂	36
Figura 7 - Fluxograma do procedimento de preparação das composições dos sistemas fotocatalisadores	40
Figura 8 - Fórmulas estruturais dos corantes orgânicos utilizados	44
Figura 9 - Espectros de absorção das moléculas de Rodamina B obtido em espectrofotômetro de UV-vis	46
Figura 10 - Espectros de absorção das moléculas de Azul de Metileno obtido em espectrofotômetro de UV-vis	46
Figura 11 - Disposição do aparato utilizado nos ensaios, sob incidência de luz solar, em testes realizados para a descoloração de Azul de Metileno	47
Figura 12 - Fotos da caixa externa do reator fotocatalítico	50
Figura 13 - Esquema dos componentes presentes no reator fotocatalítico utilizado nos ensaios de descoloração do corante Rodamina B	51
Figura 14 - Vista interna do reator fotocatalítico	51
Figura 15 - Suporte da lâmpada UV atacada pela solução do corante Azul de Metileno	52
Figura 16 - Proposta de arranjo em reator fotocatalítico para degradação de AM	53
Figura 17 - Comparação dos reatores; curvas de decaimento do pico de absorbância em 668 nm do AM em função do tempo	55

Figura 18 - Difratoogramas de Raios X do óxido comercial TiO_2 (Ti) e do TiO_2 (P25)	59
Figura 19 - Difratoograma de Raios X do óxido comercial SnO_2 utilizado na preparação dos sistemas fotocatalíticos estudados	59
Figura 20 - Difratoograma de Raios X do sistema binário TS-25 calcinado à 800 °C	61
Figura 21 - Difratoograma de Raios X do sistema binário TS-50 calcinado à 800 °C	61
Figura 22 - Difratoograma de Raios X do sistema binário TS*-75 calcinado à 800 °C	62
Figura 23 - Gráfico comparativo dos difratogramas de Raios X dos sistemas binários TS calcinado à 800 °C	63
Figura 24 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-0,02	64
Figura 25 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-0,1	64
Figura 26 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-0,2	65
Figura 27 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-1,0	66
Figura 28 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-2,0	66
Figura 29 - Gráfico comparativo dos difratogramas de Raios X do sistema binário TS*-75 (preparada a 800 °C) e ternários TS*A-0,02, TS*A-0,1, TS*A-0,2, TS*A-1,0 e TS*A-2,0 (preparados a 400 °C)	67
Figura 30 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02. Ampliação de 20.000 vezes	68
Figura 31 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02. Ampliação de 100.000 vezes.	69
Figura 32 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02. Ampliação de 35.000 vezes	70
Figura 33 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02. Ampliação de 75.000 vezes	71
Figura 34 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,2. Ampliação de 50.000 vezes	71
Figura 35 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,2. Ampliação de 230.000 vezes	72

Figura 36 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-2,0. Ampliação de 40.000 vezes	73
Figura 37 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-2,0. Ampliação de 40.000 vezes	74
Figura 38 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-2,0. Ampliação de 220.000 vezes	74
Figura 39 - XPS da composição TSA-1,0, energia na região da prata	76
Figura 40 - Espectros de absorção molecular de RB para diferentes tempos de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador	78
Figura 41 - Decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554$ nm) em função do tempo de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador	78
Figura 42 - Espectros de absorção molecular de AM para diferentes tempos de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador	79
Figura 43 - Decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668$ nm) em função do tempo de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador	80
Figura 44 - Espectros de absorção molecular de RB para diferentes tempos de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador	82
Figura 45 - Decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554$ nm) em função do tempo de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador	83
Figura 46 - Espectros de absorção molecular de AM para diferentes tempos de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador	84
Figura 47 - Decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668$ nm) em função do tempo de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador	84
Figura 48 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554$ nm) em função do tempo de ensaio para as composições TS-25 preparadas sob três temperaturas de tratamento 400 °C, 600 °C e 800 °C	87
Figura 49 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554$ nm) em função do tempo de ensaio para as composições TS-50 preparadas sob três temperaturas de tratamento 400 °C, 600 °C e 800 °C	88

Figura 50	Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições TS*-75 preparadas sob três temperaturas de tratamento 400 °C, 600 °C e 800 °C	89
Figura 51	Espectros de absorção molecular de RB para diferentes tempos de ensaio utilizando os sistemas: (a) P25 e (b) TS*A-1,0	91
Figura 52 -	Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições P25; Ti; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2 e TS*A-1,0	92
Figura 53	Espectros de absorção molecular de AM para diferentes tempos de ensaio utilizando os sistemas: (a) P25 e (b) TS*A-1,0	94
Figura 54 -	Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições P25; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2 e TS*A-1,0	95
Figura 55 -	Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições P25; Ti; TA-0,02; TA-0,1; TA-0,2 e TA-1,0	97
Figura 56 -	Gráfico comparativo dos T_{90} obtidos para as composições TSA e TA nos ensaios de descoloração de AM	99
Figura 57 -	Análise cinética das taxas de descoloração de Rodamina B nos ensaios fotocatalíticos das composições P25; Ti; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2 e TS*A-1,0	100
Figura 58 -	Análise cinética das taxas de descoloração de Azul de Metileno nos ensaios fotocatalíticos das composições P25; Ti; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2; TS*A-1,0	102
Figura 59 -	Análise cinética das taxas de descoloração de Azul de Metileno nos ensaios fotocatalíticos das composições P25; Ti; TS*-75, TA-0,02; TA-0,1; TA-0,2 e TA-1,0	102
Figura 60 -	Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de Azul de Metileno ($\lambda = 668 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições P25; TA-1,0; TS*A-1,0. Condições: ativação por incidência de luz solar	105
Figura 61 -	Mecanismo de oxidação fotocatalítica no sistema $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ modificado com Ag_2O ativado por radiação UV	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial de redução de algumas espécies oxidantes	22
Tabela 2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	23
Tabela 3 - Energia de band-gap e comprimento de onda de ativação de alguns semicondutores	27
Tabela 4 - Especificação dos óxidos comerciais utilizados no trabalho	38
Tabela 5 - Composições dos fotocatalisadores estudados	41
Tabela 6 - Especificação dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno	44
Tabela 7 - Tempos de decaimento de 90 % da absorbância inicial (Abs_0) do corante AM (T_{90}) nos ensaios realizados em 4 diferentes arranjos de reator fotocatalítico	54
Tabela 8 - Áreas superficiais S_{BET} obtidas para os sistemas fotocatalisadores calcinados a 400 °C	58
Tabela 9 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB para o sistema TS-25 preparado a 400 °C, 600 °C e 800 °C	87
Tabela 10 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB o sistema TS-50 preparado a 400 °C, 600 °C e 800 °C	88
Tabela 11 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB para o sistema TS*-75 preparado a 400 °C, 600 °C e 800 °C	89
Tabela 12 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB para os sistemas P25, TS*-75, TS*A-0,02, TS*A-0,1, TS*A-0,2 e TS*A-1,0	93
Tabela 13 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de AM para os sistemas P25, TS*-75, TS*A-0,02, TS*A-0,1, TS*A-0,2 e TS*A-1,0	96
Tabela 14 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de AM para os sistemas P25, TS*-75, TA-0,02, TA-0,1, TA-0,2 e TA-1,0	98
Tabela 15 - Constantes cinéticas dos ensaios fotocatalíticos de descoloração do corante RB	101
Tabela 16 - Constantes cinéticas dos ensaios fotocatalíticos de descoloração do corante AM	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivos do trabalho	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	O problema ambiental gerado pela indústria têxtil	20
2.2	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	21
2.3	A Fotocatálise Heterogênea (FH)	24
2.4	A utilização do semicondutor TiO_2 como fotocatalisador	28
2.5	A relevância do TiO_2 comercial P25 Degussa (Evonik) na área de Fotocatálise Heterogênea	30
2.6	O acoplamento do semicondutor SnO_2 à matriz TiO_2	32
2.7	O efeito da adição de Ag_2O ao TiO_2	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Preparação dos sistemas fotocatalisadores (óxidos utilizados, técnica de preparação e composições)	38
3.1.1	Óxidos comerciais utilizados	38
3.1.2	Técnicas de preparação e composições dos sistemas fotocatalisadores	39
3.2	Caracterização dos sistemas fotocatalisadores por análises de área superficial S_{BET} , difratometria de Raios X (DRX), micrografia eletrônica de varredura (FEG/SEM), espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	41
3.2.1	Área superficial S_{BET}	42
3.2.2	Difratometria de Raios X (DRX)	42
3.2.3	Micrografia eletrônica de varredura (FEG/SEM)	42
3.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	43
3.3	Ensaio fotocatalítico: corantes utilizados, metodologia adotada nos ensaios fotocatalíticos e desenvolvimento do reator fotocatalítico	43
3.3.1	Os corantes orgânicos: Rodamina B e Azul de Metileno	43
3.3.2	Metodologia adotada nos ensaios fotocatalíticos	45
3.3.2.1	Estudo da cinética reacional de descoloração dos corantes	48
3.3.3	Desenvolvimento do reator fotocatalítico	49
3.3.3.1	O reator fotocatalítico para ensaios com Rodamina B	49
3.3.3.2	Readequação do reator fotocatalítico para ensaios com Azul de Metileno	52

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Área superficial S_{BET}	57
4.2	Difratometria de Raios X (DRX)	58
4.3	Morfologia dos sistemas ternários TS*A (FEG/SEM)	68
4.4	Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	75
4.5	Ensaio fotocatalítico	76
4.5.1	Experimentos controle	77
4.5.1.1	Ausência de luz e presença de fotocatalisador: estudo de adsorção	77
4.5.1.2	Irradiação de luz UV e ausência de fotocatalisador: estudo de fotólise direta	82
4.5.2	Ensaio fotocatalítico das composições TS, TS*A e TA sob irradiação UV	86
4.5.2.1	Ensaio da composição binária TS	86
4.5.2.2	Ensaio fotocatalítico com Rodamina B	91
4.5.2.3	Ensaio fotocatalítico com Azul de Metileno	94
4.5.3	Estudo cinético	99
4.5.4	Ensaio fotocatalítico das composições TS, TS*A e TA sob luz solar	105
4.5.5	Modelo de ação sinérgica	106
5	CONCLUSÃO	108
5.1	Proposta para trabalhos futuros	108
	REFERÊNCIAS	110

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivações do trabalho

A contaminação de mananciais por efluentes não tratados é um tema que gera grande preocupação atualmente e desperta mobilização por parte da sociedade civil, das autoridades pertinentes e em especial da comunidade científica; tal interesse no tema é notório, tendo em vista a eminente escassez dos recursos hídricos que supram a demanda de água potável para consumo presente quanto num futuro próximo. A industrialização de algumas regiões do Estado de São Paulo vem trazendo como reflexo um maior comprometimento da qualidade das águas dos rios e reservatórios, principalmente devido à maior complexidade de poluentes que estão sendo lançados no meio ambiente e à deficiência do sistema de coleta e tratamento dos esgotos gerados pela população.

A eliminação de efluentes industriais que contenham corantes orgânicos sintéticos, especialmente pelo setor industrial têxtil, pode gerar um impacto negativo no ambiente devido ao descarte de grande volume de água contaminada com resíduos orgânicos, especialmente se não houver uma etapa de descontaminação anterior ao descarte. Mesmo nos casos em que os efluentes descartados não contenham classes de corantes considerados tóxicos, o tingimento da água causado pelo efluente colorido pode desencadear um processo de bloqueio à passagem de luz solar ocasionando a diminuição, por muitas razões, da biodiversidade local. Corantes orgânicos sintéticos com potencial genotoxicidade vêm sendo amplamente estudados em virtude dos efeitos indesejados proporcionados pela exposição constante aos constituintes desses compostos que demonstram ser, por vezes, potenciais mutagênicos e carcinogênicos.

Em virtude de tais problemas, têm-se buscado cada vez mais por tecnologias que contribuam de maneira eficaz, inovadora e menos onerosa para o tratamento de efluentes domésticos e industriais.

A utilização de semicondutores, especialmente do dióxido de titânio, em processos de desinfecção de águas contaminadas, pelo método de Fotocatálise

Heterogênea, se mostra versátil pelo baixo custo do material, baixa toxicidade e elevadas taxas de mineralização aplicáveis a amplo espectro de compostos orgânicos. Diversos estudos dentro da área de POAs (Processos Oxidativos Avançados) vêm sendo realizados com objetivo de melhorar a fotoatividade da matriz dióxido de titânio, através de modificações que possibilitem a ativação deste semicondutor numa faixa de energia que abranja o espectro da luz solar, ou aumentem o desempenho fotocatalítico do material pelo aumento do tempo de recombinação do par elétron/buraco fotogerados, viabilizando esta tecnologia do ponto de vista econômico e ambiental.

Desta forma, neste trabalho foi realizado o estudo do efeito da ação dos modificadores dióxido de estanho e óxido de prata na matriz dióxido de titânio, frente a descoloração dos corantes orgânicos Rodamina B e Azul de Metileno.

1.2 Objetivos do trabalho

- Desenvolvimento de um sistema fotocatalisador ternário composto por óxidos comerciais de titânio, estanho e prata obtido pelo método de mistura de óxidos comerciais, para utilização na descoloração de soluções de Rodamina B e Azul de Metileno por Fotocatálise Heterogênea.

- Estudo dos efeitos cooperativos de diversas composições e a utilização de diferentes temperaturas no processamento dos óxidos com o intuito de aumentar o tempo de recombinação eletrônica do par elétron/buraco fotogerados no sistema catalisador, aumentando a sua fotoatividade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O problema ambiental gerado pela indústria têxtil

Um dos maiores problemas globais na atualidade é a contaminação de mananciais, tendo em vista a escassez dos recursos hídricos que supram a demanda de água potável para consumo, tanto no presente quanto num futuro próximo. A industrialização de algumas regiões do Estado de São Paulo vem trazendo como reflexo um maior comprometimento da qualidade das águas dos rios e reservatórios principalmente devido à maior complexidade de poluentes que estão sendo lançados no meio ambiente, especialmente em locais onde há deficiência do sistema de coleta e tratamento dos esgotos gerados pela população.¹

O crescimento populacional e o conseqüente desenvolvimento econômico mundial são as grandes causas atuais da geração de resíduos poluentes que alteram dia a dia o ciclo biogeoquímico do planeta. Cada vez mais constatamos os ganhos em desenvolvimento tecnológicos proporcionados por grandes esforços nas áreas de pesquisa, desenvolvimento de inovação e, contudo, a conseqüente inserção na biosfera de compostos químicos provenientes deste modelo econômico, tecnológico e social, que por sua vez, acarretam grandes impactos nos ecossistemas locais e provocam desequilíbrios ambientais e sociais, a médio e longo prazo. A maioria dos poluentes orgânicos são originários do refino de petróleo e da manufatura de produtos químicos de toda ordem, como pesticidas, corantes, óleos lubrificantes, fertilizantes, detergentes, da utilização de óleos para transporte e aquecimento, do processamento têxtil, assim como papel e celulose, lançamentos indiscriminados de rejeitos industriais perigosos, como também de derramamentos acidentais.²

A indústria têxtil, nesse aspecto, pode gerar um impacto um tanto negativo no ambiente devido ao descarte indevido de grande volume de água contaminada com resíduos orgânicos; estima-se que durante o processo de síntese e uso de corantes orgânicos, no mínimo 4 % de sua produção seja desperdiçada na forma de efluente industrial³, o que é agravado pelo fato dos efluentes líquidos das indústrias têxteis serem tipicamente coloridos e conseqüentemente provocarem o tingimento das

águas.⁴ Ainda assim, o descarte inapropriado em águas limpas de corantes considerados não tóxicos, pode vir a bloquear a passagem de luz solar para o meio aquático, ocasionando assim, a diminuição da biodiversidade local pelas implicações pertinentes à variações de pH, cor e demanda química de oxigênio (DQO).⁵ Entretanto, o maior problema na eliminação dos efluentes industriais têxteis está na presença de grupos químicos tóxicos, na sua maioria carcinogênicos e mutagênicos^{6; 7}, sendo que mais de 90 % dos 4.000 corantes testados pela Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (ETAD) apresentaram altos valores de toxicidade.⁴

Dependendo do grupo cromóforo, diferentes grupos de corantes são definidos; as diversas classes de corantes incluem os corantes acridina, os azo corantes, os arilmetano corantes, os xanteno corantes, os nitro corantes, dentre outros.⁸ Aproximadamente 70% dos corantes utilizados no mundo pertencem a família dos azo corantes (grupo azo, N=N) que juntamente com outros grupos cromóforos conferem coloração aos mesmos, sendo utilizados geralmente nos processos de tingimento de lã e algodão.^{1; 9}

Vários métodos têm sido utilizados na tentativa de remoção de corantes orgânicos como contaminantes da água, dentre eles se enquadram os de biodegradação, coagulação, adsorção, uso de membranas, Processos Oxidativos Avançados (POAs), dentre outros; todos os procedimentos utilizados e desenvolvidos até então apresentam vantagens e desvantagens, no entanto, dentre os citados, os POAs se apresentam como campo promissor na área de eliminação de poluentes orgânicos por se mostrarem efetivos na degradação de poluentes orgânicos em águas e solos.⁸

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Processos Oxidativos Avançados enquadram-se entre os métodos de tratamento de resíduos industriais pelos quais há mineralização dos contaminantes orgânicos, ou seja, não há apenas a transferência de fase do composto, mas sim, sua transformação em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de

reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente como os radicais hidroxila.² Segundo Domènech, Jardim e Litter¹⁰ estes radicais apresentam potencial de redução-oxidação de 2,8 V, menor apenas que do flúor (3,03 V), e apresentam um alta estabilidade numa ampla faixa de pH, especialmente acima de 10.⁴ Huang, Chengdi e Tang¹¹ através dos valores tabelados (Tabela 1) reportam para o radical hidroxila $E_0 = 2,33$ V e para o flúor $E_0 = 2,87$ V.

Tabela 1 - Potencial de oxidação-redução de algumas espécies oxidantes

Espécie	E^0 EPH (V, 25 °C)
$F_2 + 2 e^- = 2 F^-$	2,87
$OH\cdot + H^+ + e^- = H_2O$	2,33
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = H_3O_2^+$	1,76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3 e^- = MnO_2 + 2 H_2O$	1,68
$HClO + H^+ + 2 e^- = Cl^- + 2 H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2 e^- = 2 Cl^-$	1,36
$ClO_{2(g)} + e^- = ClO_2^-$	1,15
$Br_2 + 2 e^- = 2 Br^-$	1,07
$I_2 + 2 e^- = 2 I^-$	0,54

Fonte: Adaptado de Huang; Dong; Tang (1993, p. 363).¹¹

Segundo Teixeira e Jardim (2004)² a formação dos radicais hidroxila se dá geralmente pela reação envolvendo oxidantes fortes, como o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e pela irradiação de semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) ou óxido de zinco (ZnO) sob irradiação ultravioleta (UV), sendo os processos que se utilizam de catalisadores sólidos classificados em heterogêneos e os demais classificados como homogêneos. A Tabela 2 destaca os sistemas de POAs recorrentes reportados na literatura.

Tabela 2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Sistemas homogêneos	Sistemas heterogêneos
<i>Com irradiação</i>	
O ₃ /UV	
H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /O ₂ /UV
feixe de elétrons	
ultrasom (US)	
H ₂ O ₂ /US	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
UV/US	
<i>Sem irradiação</i>	
O ₃ /H ₂ O ₂	
O ₃ /OH ⁻	eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	

Fonte: Huang; Dong; Tang (1993, p. 363).¹¹

Dentre as principais vantagens das relacionadas à utilização destes sistemas, podemos citar: a mineralização dos poluentes e não somente as suas respectivas transferências de fase, o fato de poderem ser associados a outros sistemas de pré ou pós tratamento, forte poder oxidante com elevada cinética de reação, dispensam por muitas vezes pós tratamento, mineralização de composto orgânicos, não geração de subprodutos, melhoram as qualidades organolépticas da água tratada e em muitos casos são procedimentos de menor consumo energético quando comparados as tecnologias convencionais de tratamento permitindo o tratamento *in situ*.^{2; 10}

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos principalmente pela utilização de catalisadores, na maioria semicondutores sólidos, que favorecem a cinética reacional sem sofrerem alterações químicas. Nesta área, a Fotocatálise

Heterogênea (FH) se faz promissora em razão da utilização de semicondutores de baixo custo e que apresentam altas taxas de mineralização em grande classe de compostos orgânicos.

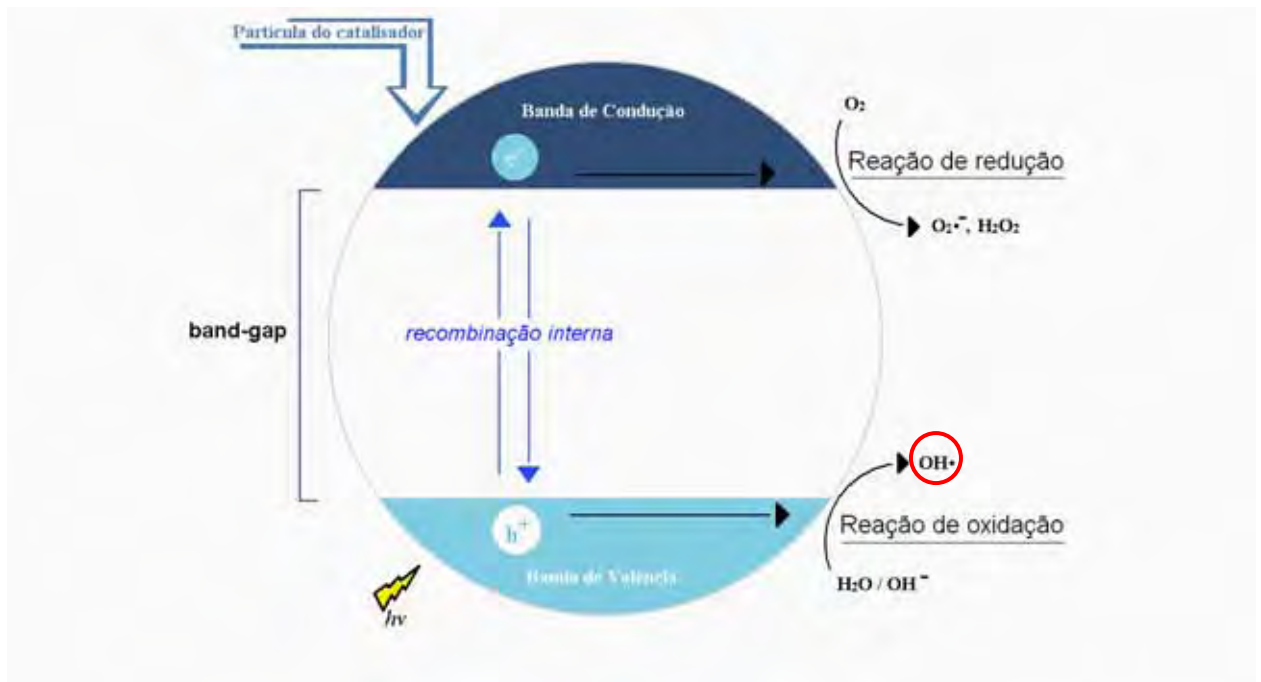
2.3 A Fotocatálise Heterogênea (FH)

A degradação fotocatalítica utilizando semicondutores é vista hoje em dia como um método promissor para a degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água. A Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 vem sendo aplicada com sucesso na destruição de algumas classes de compostos, como por exemplo, alcanos (metano, ciclo hexano), haloalcanos (mono-, di-, tri- e tetra clorometano), alcoóis alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloalcenos, aromáticos (benzeno, naftaleno), haloaromáticos, fenóis (fenol, hidroquinona), ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas (DDT), corantes (Azul de Metileno, Alaranjado de Metila, Fluoresceína, Rodamina B).¹²

A utilização de um processo de fotocatalise heterogênea foi relatada primeiramente por Pruden e Ollis (1983)^{13; 14}; por este trabalho, clorofórmio e tricloroetileno foram totalmente mineralizados pela irradiação de luz ultravioleta em presença de TiO_2 . Estudos realizados posteriormente mostraram que todo processo de fotocatalise têm como princípio a ativação por incidência de luz de um semicondutor (na maioria das vezes um óxido). Os semicondutores, assim como o dióxido de titânio, em seu estado normal, não apresentam níveis contínuos de energia, o que não lhes confere condutividade elétrica, entretanto, quando irradiados com fótons de igual ou maior energia de band-gap ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) ocorre excitação eletrônica e promoção de seus elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC) com geração dos pares elétron (e^-_{BV})/buraco (h^+_{BC}). O buraco eletrônico fotogerado pode oxidar água adsorvida na superfície do catalisador gerando radicais hidroxila, enquanto que o elétron da BC reage com o O_2 formando espécies de oxigênio reativas, como peróxido e ânions superóxidos. Este par poderá sofrer uma recombinação interna ou migrar para a superfície do óxido sofrendo recombinação externa ou participando de reações de oxirredução com H_2O , OH^- , O_2

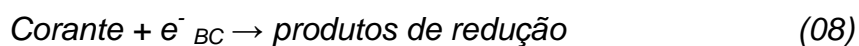
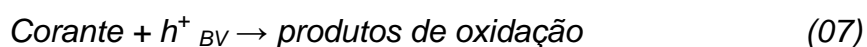
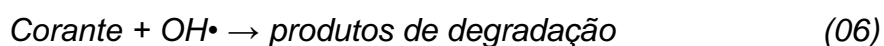
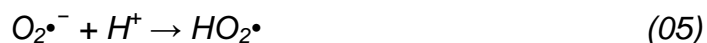
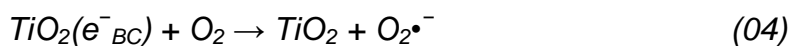
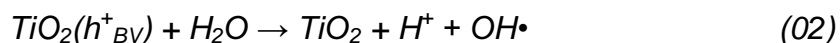
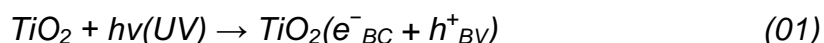
e compostos orgânicos presentes no meio², tal como o ilustrado na forma de esquema simplificado pela Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo simplificado de fotoativação de uma partícula de material semiconductor



Fonte: Adaptado de Teixeira; Jardim (2004, p. 22)².

O processo de recombinação interna dos pares elétron (e^-_{BV}) / buraco (h^+_{BC}) gerados pela ativação do semiconductor pode ocorrer após migração do par pela superfície e/ou pelo volume do semiconductor, e/ou ainda, constituir sítios superficiais efetivamente ativos, consolidando um ambiente com alto potencial de oxirredução.¹⁵ As reações relevantes que ocorrem na superfície de um semiconductor, como o TiO_2 , causando assim a degradação de um corante orgânico, podem ser representadas pelas equações seguintes (Eq. 1-9):¹⁶



Os buracos eletrônicos fotogerados demonstram potenciais bastante positivos, na faixa de + 2,0 V a + 3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado; dependendo do semicondutor e do pH; no caso do semicondutor dióxido de titânio, é evidenciado um potencial positivo de + 2,53 V medido contra um eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).^{16; 17} Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais OH• a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Eq. 1-3), os quais podem oxidar o contaminante orgânico, num processo descrito por Ziolli e Jardim (1998, p. 322)¹⁸ como mecanismo indireto de oxidação. O mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O₂•⁻, HO₂•, etc) formadas pela captura de elétrons fotogerados (Eq. 4 e 5). O radical OH• sendo um agente altamente oxidante (potencial padrão de redução + 2,8 eV) pode oxidar a maioria dos corantes com grupo azo (Eq. 6-7). A via de redução (Eq. 8) também desempenha um papel na degradação por fotocatalise de vários corantes, porém, em menor extensão que a oxidação. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação elétron (e⁻_{BV}) / buraco (h⁺_{BC}), o qual resulta na liberação de calor (Eq 9).^{16; 18}

Os catalisadores utilizados no processo de fotodegradação são óxidos de metais de transição e outros semicondutores tais como CdS, ZnO, TiO₂, ZnS, CdS e Fe₂O₃ que apresentam propriedades fotoquímicas e fotofísicas de forma que se faz necessária a irradiação dos sistemas envolvido com fonte radiativa a fim de fornecer energia que satisfaça o “gap” existente entre a banda de condução e a banda de valência do semicondutor.¹⁹ A Tabela 3 lista alguns dos semicondutores mais comuns utilizados na Fotocatálise Heterogênea, assim como apresenta as suas respectivas energias de band-gap e comprimentos de onda relacionados.

Tabela 3 - Energia de band-gap e comprimento de onda de ativação de alguns semicondutores

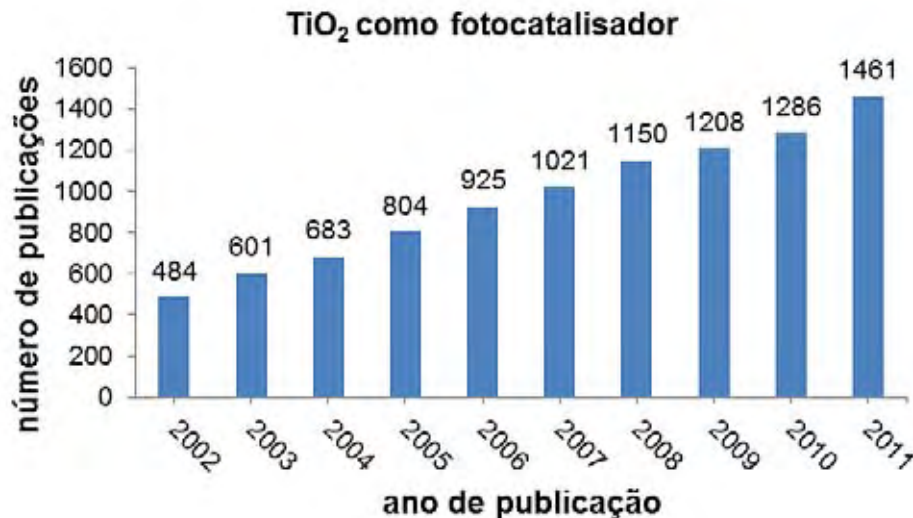
Material	Energia de band-gap / E _g (eV)	Comprimento de onda de ativação (nm)
SnO₂	3,9	318
ZnS	3,7	336
SrTiO ₃	3,4	365
BaTiO ₃	3,3	375
TiO₂	3,2	387
ZnO	3,2	390
WO ₃	2,8	443
CdS	2,5	497
GaP	2,3	540
Fe ₂ O ₃	2,2	565
CdO	2,1	590
CdSe	1,7	730
GaAs	1,4	887
Ag₂O	1,3	954

Fonte: Adaptado de Quiroz; Bandala; Martínez-Huitle (2011, p. 687)²⁰ e Zhou et al. (2010, p. 2391)²¹.

Dentre os semicondutores mais estudados dentro da área de FH, o TiO₂ é uma dos óxidos mais investigados na literatura, tendo sido publicados no ano de

2011, 1461 trabalhos tendo os termos TiO_2 e fotocatalisador intimamente relacionados; como o ilustrado pelo gráfico da Figura 2.

Figura 2 - Gráfico ilustrativo do número de publicações relacionando TiO_2 como fotocatalisador vs ano de publicação



Pesquisa realizada em novembro de 2012 via buscador científico SciFinder[®]

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se o crescente interesse pela utilização do semicondutor TiO_2 devido ao aumento ano a ano do número de publicações reportadas sobre este tema no período compreendido entre 2002 e 2011.

2.4 A utilização do semicondutor TiO_2 como fotocatalisador

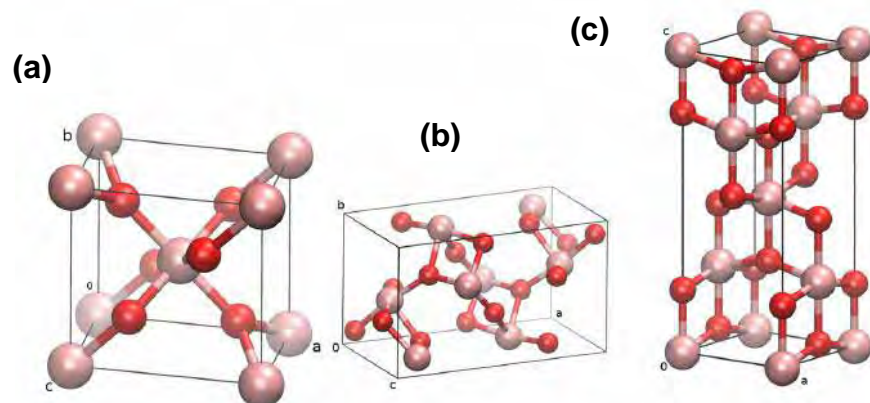
As principais razões da utilização do óxido semicondutor TiO_2 como catalisador preferido em Fotocatálise Heterogênea, especialmente no tratamento de efluentes aquáticos contaminados com corantes orgânicos, deve-se a fatores como: habilidade em gerar um par elétron (e^-_{BV})/buraco (h^+_{BC}) altamente oxidante, a sua grande estabilidade química em ampla faixa de pH, sua baixa toxicidade, baixo custo, insolubilidade em água e possibilidade de imobilização em diferentes

substratos.^{2; 22; 23} Han et al. (2009, p. 26)²² destaca a possibilidade de imobilização de TiO_2 em suportes sólidos na forma de pó ou filmes finos, de forma a evitar o problema da recuperação do semicondutor quando em suspensão aquosa.

O dióxido de titânio apresenta naturalmente a ocorrência de três fases cristalinas polimórficas: anatase, rutilo e bruquita. No entanto, Chan et al. (2011, p. 1131)⁵ descreve como sendo a fase anatase a de maior fotoatividade e a fase rutilo a mais termodinamicamente estável (1,2-2,8 Kcal mol⁻¹ mais estável que a anatase). Chatterjee e Dasgupta (2005, p. 188)²³ reportam que a temperatura de transição anatase-rutilo varia na faixa de 700-1000 °C dependendo de fatores como tamanho de cristalito e grau de impurezas presentes. Trabalhos como o de Gupta e Tripathi (2011)²⁴, Choi, Park e Hoffman (2010)²⁵, apontam para a temperatura de transição anatase-rutilo ocorrendo numa faixa de 600-700 °C.

Tanto a fase anatase quanto a fase rutilo apresentam estrutura tetraédrica, apresentando a fase bruquita estrutura ortorrômbica; entretanto, todas as fases cristalinas do TiO_2 podem ser compreendidas em termos de um octaedro (TiO_6^{2-}) que diferem quanto as distorções e conectividade das cadeias octaédricas.²⁶ A Figura 3 apresenta as três células unitárias das respectivas estruturas cristalinas.

Figura 3 - Ilustração das células unitárias das fases cristalinas do TiO_2 :
(a) rutilo, (b) bruquita, (c) anatase



Fonte: Moellmann et al. (2012, p. 6).²⁶

Tanto a fase anatase quanto a rutilo apresentam respectivamente band-gap de 3,2 eV e 3,0 eV, o que torna necessário para a respectiva ativação do fotocatalisador, energia maior que 387 nm (para a fase anatase), encontrada apenas na região do ultravioleta próximo (350-400 nm). Com isso torna-se um grande desafio na área de FH, desenvolver a partir do TiO₂, um fotocatalisador que tenha a capacidade de aproveitamento maior da energia contida na luz solar, visto que apenas aproximadamente 5 % da composição deste espectro é constituída de radiação ultravioleta.⁵

Tem sido mostrado que fatores como estrutura cristalina, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, são grandes influenciadores da atividade fotocatalítica do TiO₂, assim como de seus mecanismos de reação.¹⁸ Outros fatores como área superficial, porosidade, distribuição do tamanho de partícula também aparecem como grande contribuidores na atividade dos materiais utilizados nos POAs; dentre eles, o óxido comercial TiO₂ P25 Degussa (Evonik) aparece como referência comercial na área de FH devido à grande eficiência na mineralização de materiais orgânicos de diversas classes químicas.

2.5 A relevância do TiO₂ comercial P25 Degussa (Evonik) na área de Fotocatálise Heterogênea

Degussa (Evonik) P25 é o TiO₂ comercial mais amplamente utilizado, principalmente devido aos altos níveis de atividade em diversos sistemas reacionais, sendo atualmente difícil encontrar um fotocatalisador que apresente atividade maior que o P25. Além disso, este pó vem sendo utilizado como o padrão para fotocatalisadores de TiO₂ assim como é citado em milhares de artigos desde de 1990.²⁷ Dentre as propriedades inerentes a este óxido, as que são reportadas por influenciarem diretamente a sua alta fotoatividade catalítica são: área superficial BET de aproximadamente 50 m²/g, assim como a razão entre as fases cristalinas anatase/rutilo de aproximadamente 80/20.²⁸

Uma série de estudos tem sido efetuada no sentido de desvendar a razão da alta atividade do P25, contudo, ainda não há um consenso geral a respeito. Há muito

tempo pesquisadores argumentam que a fase rutilo seria menos fotoativa que a anatase, ou até mesmo que não possuiria atividade fotocatalítica.¹⁸ No entanto, os primeiros trabalhos a tentarem correlacionar a estrutura cristalina do P25 com a sua atividade fotocatalítica foram realizados na década de 90 e indicaram um efeito sinérgico entre as duas fases presentes no material. Estudos recentes realizados por Ohtani et al.²⁷ indicam através de estudos das propriedades estruturais e fotocatalíticas por difratometria de Raios X de P25 utilizando padrões das fases anatase e rutilo isoladamente como referências, que as fases cristalinas presentes no P25 se comportam independentemente umas das outras, sem qualquer tipo de interação entre as mesmas.

A literatura reporta a utilização de P25 ativado por radiação UV na decomposição de total de compostos como fenol, clorofenol, nitroaromáticos, aminas aromáticas, efluentes provenientes da agricultura, óleo cru presente em água, dentre outras reações. Diferentes compostos orgânicos em fase líquida e gasosa como por exemplo o 4-clorofenol (4-CP) e o ácido dicloroacético (DCA) também apresentaram mineralização completa. No caso do composto DCA houve sua mineralização completa em 240 minutos de degradação, sendo este ensaio realizado por suspensão formada por reator fotocatalítico de capacidade 1,7 L com irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio numa potência de 500 W, na concentração de 1 g L^{-1} de P25. Este óxido pode ser utilizado na decomposição de poluentes ou em tratamentos de águas, desodorização, bactericida e redução NOx. Uma das aplicações mais investigadas é a purificação fotocatalítica e tratamento de efluentes, pelo seu forte poder oxidativo e alta estabilidade química.²⁸

Trabalhos como o de Lachherbeb et al.²⁹ descreveram a utilização de suspensão de TiO_2 P25 sob irradiação UV na degradação de três espécies aromáticas de corantes azo, dentre eles Croceína Laranja G, Vermelho de Metila e Vermelho Congo, assim como o corante poliheteroaromático Azul de Metileno e o corante da classe das antraquinonas, a Alizarina S. Segundo os autores, o processo utilizando o fotocatalisador apresentou boa eficiência na descoloração e na mineralização desses poluentes, sendo constatado por análises de carbono orgânico total (COT) e de HPLC, que não houve apenas a total descoloração dos corantes, mas sim, total degradação e mineralização da parte orgânica em CO_2 e dos heteroátomos inorgânicos, como grupos sufônicos e nitrogenados, em seus

respectivos sulfatos e nitratos.²⁹ Como resultado deste trabalho fica evidenciado a total eliminação da toxicidade do ambiente aquático proporcionado pelo tratamento fotocatalítico com P25, o que por sua vez demonstra a validade de tal método na purificação e reutilização de efluentes contaminados por corantes.

Óxidos semicondutores como o TiO_2 e o ZnO , por apresentarem inativação na faixa do espectro relativo a luz visível (400-700 nm), vêm sendo modificados por várias técnicas com o objetivo de torná-los capazes de absorver fótons de menor energia, de forma a se produzir ativação nesses semicondutores por irradiação de luz visível. Estas técnicas incluem modificação da superfície por materiais orgânicos (sensibilização por corantes), acoplamento de outros semicondutores, modificação do band-gap (E_g) por criação de vacâncias de oxigênio e oxigênio subestequiométrico e por dopagem com metais e não metais.³⁰

2.6 O acoplamento do semicondutor SnO_2 à matriz TiO_2

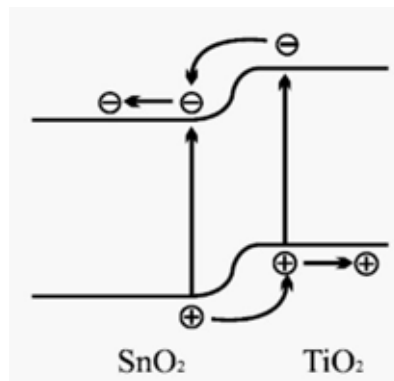
Um dos métodos estudados para o aumento da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio é através de sua modificação pelo acoplamento de outro semicondutor com diferente E_g de forma a melhorar sua eficiência de separação de cargas.³¹

Rehman et al.³⁰ reportam que semicondutores de band-gap “estreitos” como Bi_2S_3 , CdS , CdSe e V_2O_5 , com capacidade de absorção na região do visível, têm sido acoplados ao TiO_2 para ativação do mesmo por radiação solar. Por este mecanismo o semicondutor de band-gap “estrito” absorve radiação visível e injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 , estes elétrons podem migrar para a superfície da matriz e favorecer a produção das espécies oxidantes do meio reacional, especialmente pela redução de O_2 ao radical $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Quando se acopla ao TiO_2 um semicondutor com band-gap maior, como o SnO_2 , o que se verifica é o processo inverso, com o TiO_2 atuando como espécie que absorve a radiação (UV) e disponibiliza os elétrons foto gerados ao outro semicondutor; contudo, não é efetuada ativação deste material por radiação no visível.

Através de uma técnica denominada PECVD, (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), estudada por Yaan Cao et al.³², foi efetuado a preparação de uma série de filmes contendo partículas de SnO₂-TiO₂, as quais apresentaram atividade fotocatalítica mais elevada do que o TiO₂ puro e o SnO₂ puro na degradação de uma solução de fenol. De acordo com Figura 4, os elétrons no sistema SnO₂-TiO₂ acumulam no SnO₂ e com isso, deixam buracos no TiO₂ em conjunto da heterojunção formada no ponto de contato do sistema SnO₂-TiO₂, promovendo a atividade do sistema devido ao aumento do tempo de recombinação elétron (e⁻_{BV})/buraco (h⁺_{BC}).

Figura 4 - Diagrama esquemático de um processo de transferência de carga em uma película de dupla camada em um filme heteroestruturado



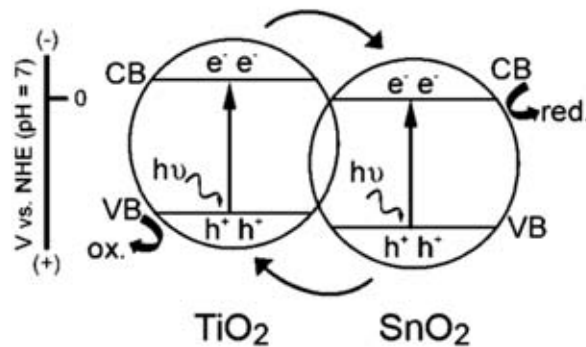
Fonte: Yaan Cao et al. (2000, p. 3445).³²

Segundo os autores, os dois componentes agem de maneira cooperativa aumentando suficientemente o grau de separação de cargas para proporcionar um aumento correlato no tempo de recombinação das mesmas, mantendo por sua vez elétrons foto gerados e buracos foto gerados por mais tempo na superfície do catalisador para formação de reações intermediárias, como por exemplo, a formação do íon radical superóxido, O₂^{•-}, pela redução de O₂ pelos elétrons foto gerados e formação do radical hidroxila, OH[•], pela oxidação de OH⁻ por buracos foto gerados, aumentando assim a eficiência de degradação fotocatalítica, comparada aquelas obtidas por filmes de TiO₂.

Shi et al.³³ em trabalho com sistema de partículas acopladas de SnO₂-TiO₂ sintetizado por técnica de precipitação homogênea obteve um resultado com maior atividade fotocatalítica para a descoloração de solução aquosa do corante X-3B, na concentração inicial de 50 mg/L sob irradiação de lâmpada UV (300 W), em relação ao TiO₂ particulado ultrafino e TiO₂ comercial.

O resultado deste trabalho aponta para um aumento na separação das cargas geradas pelo sistema binário composto por diferentes semicondutores. Sob excitação UV ocorre separação de cargas no contato entre as duas espécies de partículas, de forma que a diferença entre o potencial da BC de SnO₂ ($E_{BC} = 0$ V medido contra EPH à pH = 7) e da BC de TiO₂ ($E_{BC} = -0,5$ V medido contra EPH à pH = 7), propiciariam a atuação do SnO₂ como um acumulador de elétrons. Os buracos migrariam no sentido oposto, se acumulando nas partículas de TiO₂, de forma que o processo de recombinação seria suprimido, tornando a separação de cargas mais eficiente.³³

Figura 5 - Esquema de migração e separação de cargas em bicamada do composto TiO₂/SnO₂



Fonte: Xu et al. (2012, pag. 872).³⁴

Xu et al.³⁴ relatam que a criação de heterojunção entre as bicamadas de TiO₂/SnO₂ é resultado da posição relativa favorável das bandas de TiO₂ e SnO₂. O band-gap de SnO₂ é maior que o de TiO₂ anatase (Tabela 3), porém a banda de condução de SnO₂ é mais positiva que a de TiO₂ ($E_{BC} = 0$ V contra $E_{BC} = -0,5$ V, respectivamente, medido contra EPH à pH = 7), desta forma os elétrons foto gerados

por iluminação UV, tendem a se acumular no SnO₂ e os buracos em TiO₂, aumentando assim o tempo de recombinação do par fotogerado (Figura 5).

2.7 O efeito da adição de Ag₂O ao TiO₂

Outra técnica bastante estudada para modificação da faixa de ativação do TiO₂ é a dopagem desta matriz por metais-íons de transição (ferro, vanádio, níquel, crômio), especialmente com o objetivo de aumentar sua atividade fotocatalítica sob irradiação UV. Choi, Park e Hoffman (2010)²⁵ trabalhando com a dopagem de TiO₂ por 13 diferentes íons metálicos (Ag⁺, Rb⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, V³⁺, Ru³⁺, Fe³⁺, Os³⁺, Y³⁺, La³⁺, Pt⁴⁺, Pt²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺), verificaram que a maioria deles, a exceção de Ag⁺, Rb⁺, Y³⁺ e La³⁺, apresentaram extensão em seus respectivos espectros de absorção para a região do espectro visível, na faixa de 400-700 nm, por análises de reflectância difusa de UV-Vis, aumentando as respectivas atividades dos fotocatalisadores quando testados em ensaios de degradação do corante Azul de Metileno.

Metais de transição como Zn, Ag e lantanídeos com raios iônicos muito maiores que o de Ti⁴⁺ não podem ser incorporados nos sítios presentes na rede de TiO₂ e se distribuem homogeneamente na forma de partículas metálicas, no caso da prata, e no interior da matriz TiO₂ quando presente como dopante.^{25; 30} A prata não modifica o band-gap da matriz, mas possibilita a degradação de corantes orgânicos, como por exemplo a Rodamina 6G, quando sob irradiação de luz visível, devido, dentre outras razões, à rápida captação de elétrons fotogerados, provocando um aumento no tempo de recombinação de cargas.³⁰

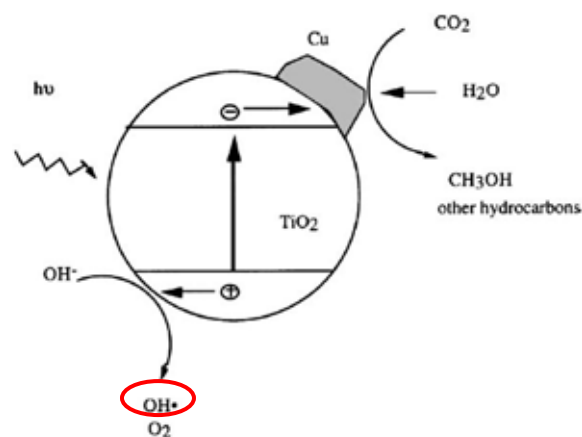
Recentemente Priya et al.³⁵ estudaram a atividade fotocatalítica de clusters de Ag/Ag₂O depositados sobre a superfície nanocristalina de TiO₂ (sintetizado via técnica de sol-gel) por técnica de redução por UV; verificaram que a atividade fotocatalítica para o sistema obtido foi duplicada em relação ao TiO₂ anatase puro para a degradação de Azul de Metileno quando irradiados por luz solar.

A eficiência fotocatalítica relativa de um metal-íon dopante depende se o mesmo funciona como um mediador de transferência de carga superficial ou como

um centro recombinador. Como no trabalho apresentado por Tseng et al.³⁶ dióxido de carbono foi reduzido fotocataliticamente a metanol em solução aquosa por irradiação UV (comprimento de onda de 254 nm) sob Cu/TiO₂ preparado via método convencional Sol-Gel. No referido trabalho, Tseng et al.³⁶ propôs o mecanismo fotocatalítico ilustrado pela Figura 6.

Pelo mecanismo proposto, os elétrons foto gerados são aprisionados pelo cluster de Cu e conduzidos até a interação com H₂O e CO₂, de forma que a redução do CO₂ e a hidrólise da água ocorrem competitivamente até a formação do metanol.

Figura 6 - Mecanismo da redução fotocatalítica de CO₂ sobre a superfície de partícula de Cu/TiO₂



Fonte: Tseng; Chang; Wu (2002, p. 46).³⁶

Muitos métodos de preparação dos fotocatalisadores à base de TiO₂ modificados por prata metálica e/ou óxidos de prata reportados na literatura apresentam primordialmente técnicas de obtenção via rota química com inserção da prata nos sistemas catalisadores através de reações como: redução de sais de prata (nitrito de prata) por agente redutor (por exemplo, hidrazina) seguido por processo Sol-Gel; redução ou fotodecomposição de sais de prata (AgNO₃, AgF) por irradiação de UV do material obtido via Sol-Gel para redução dos íons Ag⁺ à Ag⁰ e também por síntese do material via processo sol-gel e calcinação direta para decomposição de AgNO₃ à Ag.^{37; 38; 39}

No entanto, não é comum a obtenção dos fotocatalizadores à partir da prata proveniente diretamente de óxidos, como o proposto neste trabalho. Zhou et al.²¹ aumentou a atividade fotocatalítica de TiO_2 por modificação com Ag_2O formando material heteroestruturado $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ com alta atividade tanto à luz visível quanto no ultravioleta, contudo o material foi preparado por método de coprecipitação.

De forma geral, os efeitos positivos da deposição de metais nobres como a prata sobre TiO_2 são muitos, dentre eles podemos destacar o aumento da separação do par elétron (e^-_{BV})/buraco (h^+_{BC}) pelo aprisionamento de elétrons foto gerados, acelerando o processo de formação de radicais superóxidos, assim como a modificação das propriedades de adsorção da superfície do fotocatalisador, além da modificação da faixa de absorção de TiO_2 para a região do visível devido a efeito conhecido por Surface Plasmon Resonance (SPR).^{40; 41}

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente seção é apresentada toda a metodologia de trabalho utilizada na preparação das composições dos sistemas fotocatalisadores, assim como descrição e composição dos materiais utilizados. Em subseção específica são listadas as técnicas empregadas na caracterização dos materiais preparados, assim como os equipamentos e respectivas especificações das análises empregadas no método. Na sequência são apresentadas as metodologias utilizadas nos ensaios de descoloração das soluções aquosas dos corantes orgânicos para estudo cinético das reações de decomposição utilizando os fotocatalisadores preparados, bem como as respectivas descrições dos materiais utilizados, desenvolvimento e adequação do reator fotocatalítico.

3.1 Preparação dos sistemas fotocatalisadores (óxidos utilizados, técnica de preparação e composições)

3.1.1 Óxidos comerciais utilizados

Os óxidos utilizados na preparação dos pós fotocatalíticos e suas respectivas especificações e procedências comerciais são listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificação dos óxidos comerciais utilizados no trabalho

Fórmula	P.M. (g mol ⁻¹)	Pureza (%)	Estado de oxidação do metal	Principal impureza
SnO ₂ - rutilo	150,69	99.0	4+	0,004 % de Pb, Bi, Fe, Sb
TiO ₂ - anatase	79,90	99.9	4+	≤ 0,1ppm de As
Ag ₂ O	231,74	99.0	1+	0,01 % de Na
TiO ₂ - P25	79,90	99.5	4+	≤ 5000 ppm traço de metais

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2 Técnicas de preparação e composições dos sistemas fotocatalisadores

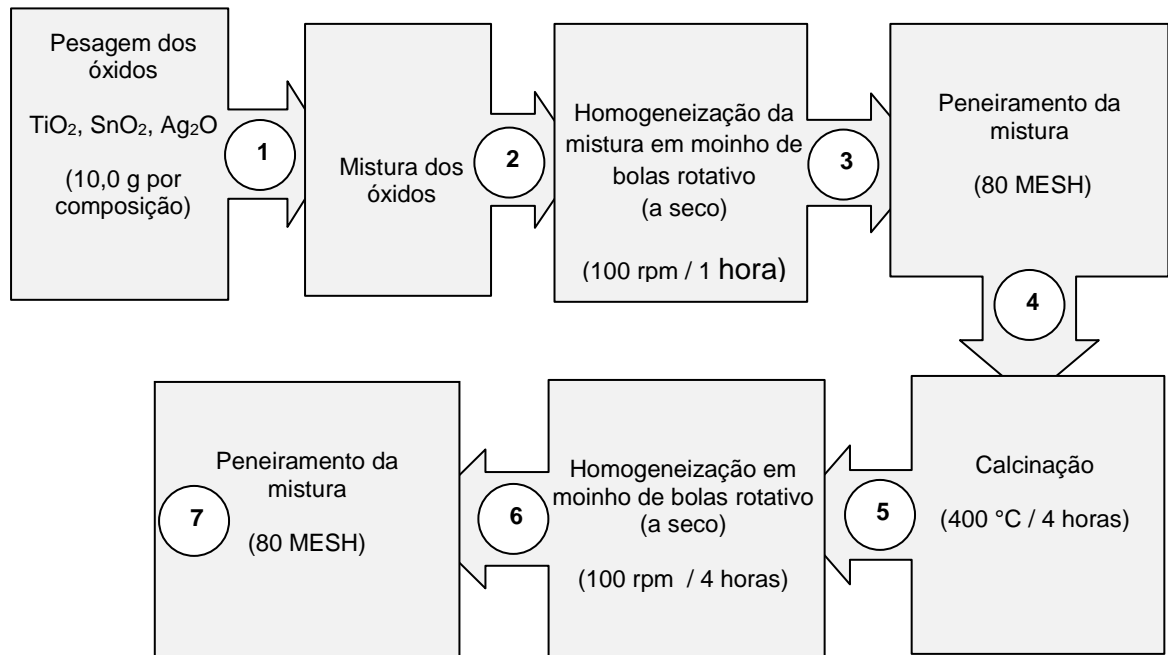
Para a preparação das composições dos sistemas fotocatalisadores foi utilizada técnica de mistura de óxidos, partindo-se dos óxidos comerciais listados na Tabela 4. A respectiva técnica consiste na pesagem das massas dos respectivos materiais em balança analítica de forma que se estabeleça, a partir das respectivas massas molares dos óxidos da composição, relação direta entre a massa do material e sua respectiva porcentagem molar na composição da mistura requerida.

Ao todo neste trabalho foram preparados três tipos de composição de óxidos, os quais são denominados sistemas fotocatalisadores: $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ (TS), $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ (TSA) e $\text{TiO}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ (TA). Para todas as composições ternárias do estudo foram utilizadas uma composição estoque dos óxidos do sistema binário $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$, sendo acrescentada a este estoque massas distintas de Ag_2O , de forma a se obter as requeridas composições em porcentagem molar dos três óxidos componentes dos sistemas. Na Figura 7 é apresentado o fluxograma de preparação das composições utilizadas.

O método de mistura de óxidos empregado no trabalho consistiu em 7 etapas consecutivas: 1- Pesagem dos óxidos nas proporções estequiométricas desejadas; 2- Mistura dos óxidos; 3- Homogeneização da mistura em moinho de bolas rotativo por 1 hora sob rotação de 100 rpm; 4- Peneiramento da mistura homogeneizada em peneira de granulometria 80 MESH; 5- Calcinação por 4 horas à 400 °C em cadinho de alumina; 6- Homogeneização por 4 horas sob rotação de 100 rpm em moinho de bolas; 7- Peneiramento do pó moído em peneira de granulometria 80 MESH.

Foram utilizados os seguintes equipamentos nesta etapa de trabalho: forno refratário da marca EDGON 3P modelo 1800 localizado no Laboratório de Sinterização a Microondas e Fotocatálise do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e moinho de bolas da marca MA modelo 500/CF/1, contendo bolas de óxido de zircônio, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC-Unesp Araraquara).

Figura 7 - Fluxograma do procedimento de preparação das composições dos sistemas fotocatalisadores



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na primeira fase de trabalho, não houve nenhuma preparação prévia do material comercial utilizado, sendo os mesmos acondicionados em dessecador e na ausência de luz. Todos os cálculos das porcentagens de óxidos presentes em cada sistema preparado, sejam eles binários ou ternários, foram efetuados com base num total de 10,0 g por composição, de forma que houvesse material suficiente para realização dos ensaios fotocatalíticos de descoloração dos corantes, assim como para as análises de caracterização. As composições obtidas e as respectivas porcentagens molares dos óxidos estão listadas na Tabela 5.

Tanto a composição binária escolhida para se efetuar a modificação com o óxido de prata (75 % TiO_2 + 25 % SnO_2 (TS*-75)), assim como a temperatura de tratamento térmico adotado no processamento dos sistemas preparados (400 °C), correspondem aos resultados obtidos por estudos prévios do desempenho comparativos das atividades de descoloração do corante Rodamina B frente a três composições distintas dos sistemas binários TiO_2 + SnO_2 preparados em três temperaturas de tratamento térmico distintos: 75 % TiO_2 + 25 % SnO_2 (TS*-75)

(400 °C, 600 °C, 800 °C) ; 50 % TiO₂ + 50 % SnO₂ (TS-50) (400 °C, 600 °C, 800 °C); 25 % TiO₂ + 75 % SnO₂ (TS-25) (400 °C, 600 °C, 800 °C).

Tabela 5 - Composições dos fotocatalisadores estudados

Sistema	Composição	SnO ₂ (mol %)	TiO ₂ (mol %)	Ag ₂ O (mol %)
P25	TiO ₂	0,00	100,00	0,00
Sn	SnO ₂	100,00	0,00	0,00
Ti	TiO ₂	0,00	100,00	0,00
TS*-75	TiO ₂ + SnO ₂	25,00	75,00	0,00
TS-50	TiO ₂ + SnO ₂	50,00	50,00	0,00
TS-25	TiO ₂ + SnO ₂	75,00	25,00	0,00
TS*A-0,02	TiO ₂ + SnO ₂ + Ag ₂ O	24,99	74,98	0,02
TS*A-0,1	TiO ₂ + SnO ₂ + Ag ₂ O	24,97	74,92	0,11
TS*A-0,2	TiO ₂ + SnO ₂ + Ag ₂ O	24,95	74,84	0,21
TS*A-1,0	TiO ₂ + SnO ₂ + Ag ₂ O	24,73	74,18	1,10
TA-0,02	TiO ₂ + Ag ₂ O	0,00	99,98	0,02
TA-0,1	TiO ₂ + Ag ₂ O	0,00	99,91	0,09
TA-0,2	TiO ₂ + Ag ₂ O	0,00	99,83	0,17
TA-1,0	TiO ₂ + Ag ₂ O	0,00	99,12	0,88

Composições ternárias TS*A foram preparadas a partir do sistema TS*-75

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Caracterização dos sistemas fotocatalisadores por análises de área superficial S_{BET} , difratometria de Raios X (DRX), micrografia eletrônica de varredura (FEG/SEM) e espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

Após a fase de preparação dos sistemas fotocatalisadores foram realizadas as seguintes caracterizações dos mesmos. A seguir são descritas as técnicas empregadas, assim como os respectivos equipamentos e laboratórios utilizados nesta etapa.

3.2.1 Área superficial S_{BET}

Na determinação da área superficial específica (S_{BET}) foi utilizada a técnica BET, pela qual informações da área superficial específica foram obtidas a partir de experimentos de adsorção-dessorção de N_2 realizados em equipamento ASAP-MICROMERITICS-Model 2010 de propriedade do Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas (LabCACC) coordenado pelo professor Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos.

3.2.2 Difratomia de Raios X (DRX)

As composições foram submetidas a análises de difratometria de Raios X (DRX) para a determinação das fases cristalinas presentes. O equipamento utilizado foi um DRX-RIGAKU-Modelo ULTRAX-18 localizado no LabCACC, sob coordenação do professor Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos. Para esta análise foi utilizada fonte de emissão com linha de emissão do cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) com tensão de 42 KV e corrente de 120 mA, com modo de varredura 2θ e variando de 20° - 80° , com passo de $0,02^\circ$. Esta análise foi realizada para identificação e confirmação das fases cristalinas presentes tanto nos óxidos comerciais puros utilizados no preparo dos fotocatalisadores (TiO_2 marca Synth, SnO_2 marca Cesbra), assim como identificação das fases presentes nos sistemas binários (TS) e ternários (TSA), utilizando a base de dados de perfil de difração JCPDS (2004).

3.2.3 Micrografia eletrônica de varredura (FEG/SEM)

Os pós também foram caracterizados quanto à morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura num equipamento FEG-SEM-JEOL-Model JSM7500F localizado no CMDMC-LIEC/IQ Unesp Araraquara, com capacidade de ampliação de 10^6 vezes. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 2,00 KV nas análises dos sistemas ternários (TSA) de forma a verificarmos a morfologia das composições, presença de aglomerados, tamanho e forma das partículas, sendo o

diâmetro médio das partículas calculado por aproximação do método dos interceptos.

3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

O sistema ternário de maior composição em modificador Ag_2O (TA-1,0) foi levado a análise de XPS no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) do IQ/Unesp Araraquara, utilizando-se um espectrômetro (UNI-SPECS UHV) com intenção de verificar as alterações na composição química superficial do material em função do modificador Ag_2O . A pressão base do sistema foi menor que 10^{-6} Pa. A linha $\text{Mg K}\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1253.6$ eV) e a energia de passo do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de caroço C 1s, O 1s, Ti 2p, Sn 3d, Ag 3d e do pico Auger MVV foi subtraído utilizando o método de Shirley. As energias de ligação do espectro foram corrigidas usando um componente hidrocarboneto do polímero fixado em 285,0 eV. A composição da camada da superfície foi determinada pelas proporções das áreas de pico relativas, corrigidas pelos fatores de sensibilidade (Scofield) dos elementos correspondentes.

3.3 Ensaios fotocatalíticos: corantes utilizados, metodologia adotada nos ensaios fotocatalíticos e desenvolvimento do reator fotocatalítico

3.3.1 Os corantes orgânicos: Rodamina B e Azul de Metileno

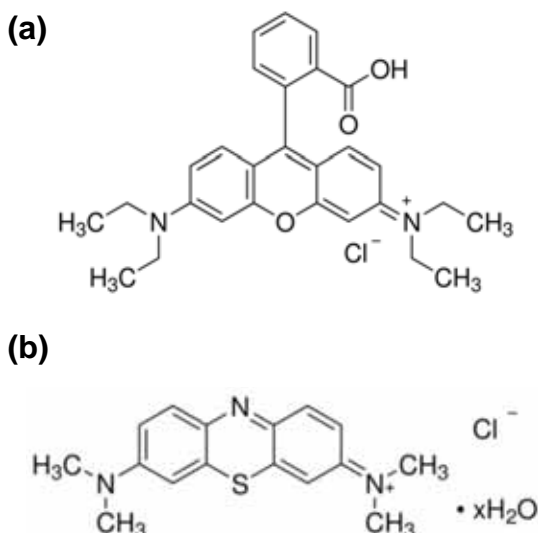
Os materiais utilizados como parâmetro para o desempenho dos pós desenvolvidos neste trabalho são duas espécies de corantes orgânicos: Rodamina B (RB) e Azul de Metileno (AM).

A Rodamina B, pertencente família dos corantes chamados fluoronas, é um corante fluorescente de coloração vermelha, utilizado extensivamente na composição de laser de corante pulsátil devido a sua alta fotoestabilidade, assim como corante fluorescente em tingimento citológico e fibra celulósica. Por apresentar

alta fotoestabilidade, a Rodamina B é um bom parâmetro para os estudos de desempenho fotocatalítico (descoloração do corante) dos fotocatalisadores estudados. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 8 e sua fórmula molecular, peso molecular e procedência, são apresentados na Tabela 6.

O corante Azul de Metileno é um corante básico poliheteroaromático que em meio aquoso libera cátions, podendo ser considerado um corante catiônico. Pertence à classe das fenotiazinas usado em aplicações como indicador redox e corante bacteriológico.⁴⁴ Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 8, sua fórmula molecular, peso molecular e procedência, também são apresentados na Tabela 6.

Figura 8 - Fórmulas estruturais dos corantes orgânicos utilizados: (a) Rodamina B, (b) Azul de Metileno



Fonte: Sigma-Aldrich.^{42; 43}

Tabela 6 - Especificação dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno

Fórmula	Procedência	P.M.(g mol ⁻¹)
Rodamina B (C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃)	Synth®	479,00
Azul de Metileno (C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.xH ₂ O)	Vetec	319,86.xH ₂ O

Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.2 Metodologia adotada nos ensaios fotocatalíticos

Todos os ensaios realizados foram obtidos irradiando as suspensões dos pós em solução aquosa do corante ensaiado com lâmpada germicida de emissão na região do ultravioleta ($\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$). Foi realizado o monitoramento das medidas de absorvância dos picos máximos do espectro de absorção dos corantes RB e AM, pela retirada de alíquotas de 5,0 mL nos seguintes intervalos de tempo: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 45 min e 60 min; contudo, dependendo da cinética reacional de cada sistema ensaiado, esses tempos de retirada de alíquota foram adequados as necessidades de utilização em intervalos de tempo maiores ou menores. Para evitar o efeito de espalhamento de luz, as alíquotas de suspensão foram centrifugadas (Centrífuga Fanem - Modelo 206 BL) antes das medidas de absorvância, utilizando um espectrofotômetro de varredura UV-vis (Femto Cirrus 80 PR).

Os testes foram realizados em triplicata e os resultados comparados com o desempenho do fotocatalisador comercial P25. Os desempenhos dos sistemas fotocatalisadores nos ensaios de descoloração foram todos comparados com relação ao tempo para descoloração de 90 % da absorvância inicial (T_{90}).

O reator fotocatalítico utilizado foi construído no laboratório de Sinterização a Microondas e Fotocatálise, sendo utilizado para os ensaios de descoloração do corante RB um arranjo específico diferente do arranjo adequado para os ensaios de descoloração do corante AM. O meio reacional foi oxigenado de forma a favorecer a formação do ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) pela redução do oxigênio dissolvido no meio e a oxidação das hidroxilas a radicais hidroxilas (OH^{\cdot}), formando assim o par redox essencial para o sucesso da fotocatalise heterogênea.

A concentração de corante adotada nos ensaios, assim como a massa de pó fixada no preparo das suspensões, foram respectivamente de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} , sem ajuste prévio nem controle de pH, sendo a concentração milimolar adotada devido aos corantes utilizados serem altamente detectáveis à olho nu mesmo em concentrações tão baixas da ordem de ppm (mg L^{-1}).

Nas Figuras 9 e 10, respectivamente, são apresentados os espectros de absorção dos corantes RB e AM numa varredura de comprimentos de onda na faixa

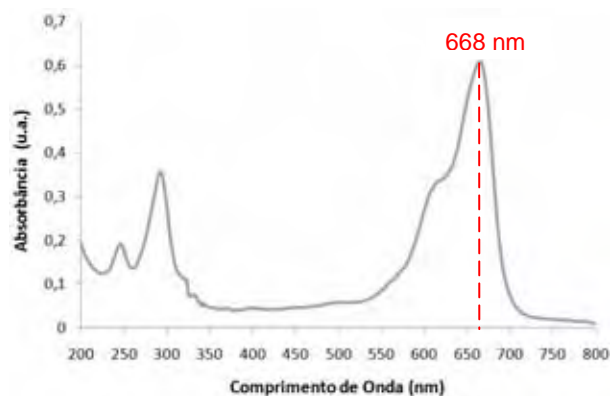
de 300-700 nm e 200-800 nm respectivamente, com passo óptico de 0,5 nm. Observa-se um pico de absorbância intenso em 554 nm para a RB e 668 nm para o AM.

Figura 9 - Espectros de absorção das moléculas de Rodamina B obtido em espectrofotômetro de UV-vis ($C_{RB\text{ inicial}} = 0,01\text{ mmol L}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 10 - Espectros de absorção das moléculas de Azul de Metileno obtido em espectrofotômetro de UV-vis ($C_{AM\text{ inicial}} = 0,01\text{ mmol L}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo autor

Também foram realizados ensaios de descoloração dos corantes frente à ativação por luz solar utilizando alguns dos sistemas preparados que apresentaram melhor desempenho na descoloração por ativação de UV. Os ensaios dos sistemas TA-1,0; P25 e sem fotocatalisador, foram realizados simultaneamente às 16:00 horas do dia 31/10/2010. O ensaio do sistema TS*A-1,0 foi realizado no dia

01/11/2010, para comparação das condições utilizadas no dia anterior, como a posição do aparato utilizado em relação sol, mesmas condições de agitação e borbulhamento.

Os ensaios foram realizados com incidência direta de luz solar sobre as suspensões, sendo tomado o cuidado para que o meio reacional não recebesse luz antes que a tomada de tempo fosse iniciada. Foram coletadas alíquotas referentes ao tempo zero de reação (T_0), assim como o realizado em todos os outros ensaios de descoloração. A disposição dos sistemas é ilustrada pela Figura 11.

Figura 11 - Disposição do aparato utilizado nos ensaios sob incidência de luz solar, em testes realizados para a descoloração do corante Azul de Metileno. Na foto: ensaios realizados no dia 31/10/2010 às 16:00 hrs



Fonte: Elaborado pelo autor

Os ensaios foram realizados em dias de alta luminosidade e na ausência de penumbra durante os 60 minutos de experimento. Para esses ensaios foram coletadas alíquotas das soluções nos seguintes intervalos de tempo: 0 min, 15min, 30 min, 45 min, 60 min.

3.3.2.1 Estudo da cinética reacional de descoloração dos corantes

O estudo cinético dos experimentos de descoloração dos corante RB e AM realizados sob ativação dos sistemas fotocatalizadores foram ajustados pelo modelo Langmuir-Hinshelwood (modelo L-H).

Pelo modelo cinético L-H, quando a concentração inicial (C_0) do corante é uma concentração milimolar, a Equação 10 pode ser simplificada em uma equação de pseudo-primeira ordem (Eq. 13), pelo qual r representa a taxa de oxidação do corante, C representa a concentração do corante, t o tempo de irradiação UV, k a constante de velocidade da reação, K a constante de adsorção, A a absorvância em tempo t , A_0 a absorvância inicial do corante e K' a constante cinética de pseudo primeira-ordem.¹⁶

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (10)$$

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kKt = K't \quad (11)$$

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = \ln \left(\frac{A}{A_0} \right) \quad (12)$$

$$- \ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = K't \quad (13)$$

Ao ajustarmos os picos de absorvância dos corantes nos respectivos tempos de reação, pela Eq. 13, obtemos as constantes de pseudo-primeira ordem para os sistemas fotocatalisadores estudados. Como a Eq. 13 ajusta o comportamento de decaimento dos picos monitorados de absorção dos corantes nos tempos de reacionais trabalhados através de regressão linear, ao obtermos os coeficientes angulares da equação de reta, obteremos as constantes K' requeridas.

3.3.3 Desenvolvimento do reator fotocatalítico

Serão descritos tanto o arranjo inicial do reator, que trata da geometria e disposições das lâmpadas e suporte para ensaios com soluções aquosas do corante de Rodamina B (RB), como o arranjo readequado para ensaios efetuados com o corante Azul de Metileno (AM).

3.3.3.1 O reator fotocatalítico para ensaios com Rodamina B

O reator projetado e construído em nosso laboratório foi montado em madeira e pintado uniformemente na coloração preta. As dimensões de largura, comprimento e altura são respectivamente de 33,7 cm x 34,5 cm x 51,9 cm (Figura 12). A caixa de madeira é composta de duas portas frontais, sendo uma localizada acima, com 36 cm de altura e outra abaixo com 15 cm de altura. Uma pequena porta localizada no topo da caixa também foi instalada na necessidade de ajustes internos ao reator, assim como, quando da necessidade de se retirar alíquotas da solução de ensaio.

Medidas de segurança foram adotadas no projeto do reator, como a instalação de uma chave fim de curso para o desligamento automático da lâmpada quando efetuada abertura da porta superior da caixa. Também foi efetuada vedação interna adequada para evitar a influência de radiações externas ao ensaio, assim como evitar o vazamento de radiação ultravioleta para o meio externo. Um interruptor instalado na porta do topo da caixa possibilita o desligamento da lâmpada UV no interior do aparato, evitando exposição à radiação nociva aos olhos e à pele quando houver a necessidade de acesso a algum dispositivo interno à caixa. Um pequeno cadeado instalado na porta frontal da caixa evita a abertura acidental do reator quando algum ensaio estiver em curso.

Figura 12 - Fotos da caixa externa do reator fotocatalítico: (a) vista frontal, (b) vista oblíqua da capela de exaustão onde a caixa se localiza

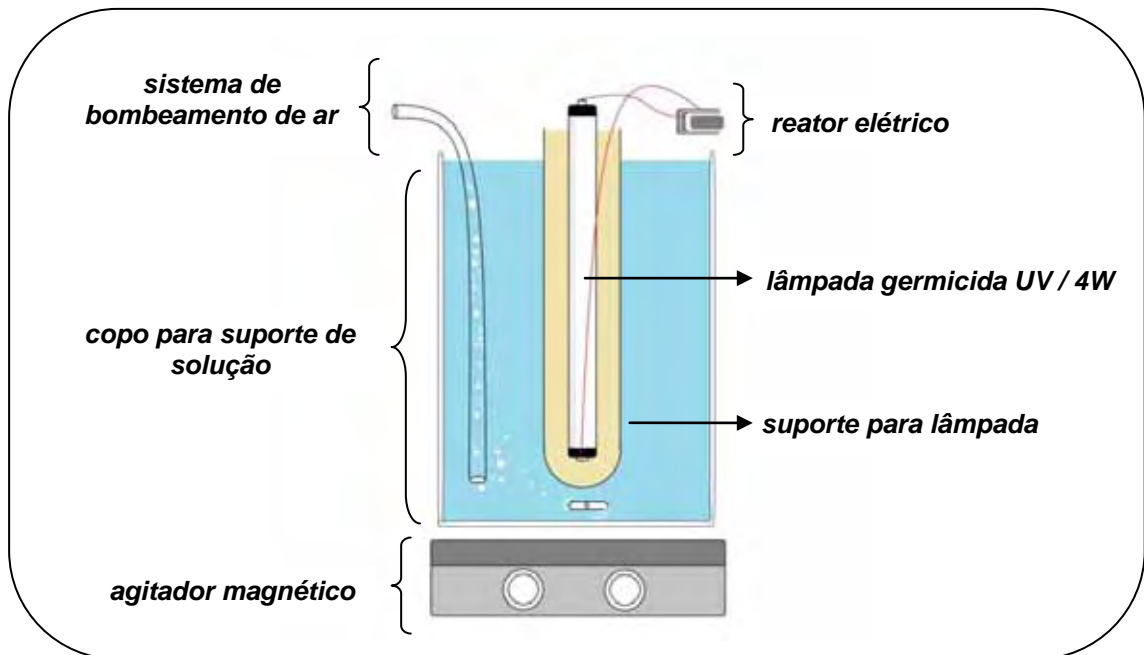


Fonte: Elaborado pelo autor.

As instalações elétricas do reator, apesar de simples são eficientes para um bom funcionamento do mesmo. O seu interior contém dois sistemas de ensaio instalados lado a lado, constando ambos de um suporte universal metálico fixado a um agitador magnético. No suporte universal, uma garra fixa a lâmpada UV (STARLUX G4T5 potência nominal de 4 W) que está arranjada no seio da solução, concentricamente ao copo para suporte de solução (vidraria / béquer 500 mL). Também fazem parte dos aparatos localizados internamente à caixa, soquetes, fios e reatores elétricos, como ilustrado pelas Figuras 13 e 14.

As lâmpadas UV foram inseridas em suportes individuais confeccionados a partir de bulbos de lâmpadas germicidas usadas, de forma que as lâmpadas, assim como seus terminais elétricos, pudessem estar isolados do meio aquoso. A opção pelo suporte feito a partir de lâmpadas germicidas e não por lâmpadas convencionais, vem do fato do vidro comum presente no bulbo das lâmpadas convencionais absorverem integralmente a radiação UV-C (100-280 nm) irradiada pela lâmpada utilizada no reator ($\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$). O bulbo de lâmpada germicida apresenta em sua composição o quartzo, material que não absorve essa faixa de radiação.⁴⁵

Figura 13 - Esquema dos componentes presentes no reator fotocatalítico utilizado nos ensaios de descoloração do corante Rodamina B



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Vista interna do reator fotocatalítico



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 14 mostra os dois sistemas que possibilitam a realização simultânea de duplicatas dos ensaios fotocatalíticos. Acoplado aos sistemas, uma bomba de ar

(marca Boyu air-pump) distribui simultaneamente aos dois copos um fluxo ininterrupto de ar, de forma que o meio reacional esteja com suprimento de oxigênio durante todo o período requerido.

3.3.3.2 Readequação do reator fotocatalítico para ensaios com Azul de Metileno

A princípio, o reator elaborado nas especificações descritas no item anterior (1º Reator) foi projetado com o intuito de se ensaiar tanto o corante Rodamina B quanto o corante Azul de Metileno, no entanto, após testes preliminares efetuados com o corante AM, observou-se o comprometimento do desempenho do reator devido ao ataque químico do suporte da lâmpada UV sofrido pela solução do corante (Figura 15). Tal efeito tornou necessária a readequação do reator projetado para os ensaios de fotodegradação do corante Azul de Metileno, de forma a minimizar e/ou evitar os efeitos relatados, permitindo assim que os ensaios fotocatalíticos pudessem apresentar maior reprodutibilidade de condições entre as triplicatas.

Figura 15 - Suporte da lâmpada UV atacada pela solução do corante Azul de Metileno

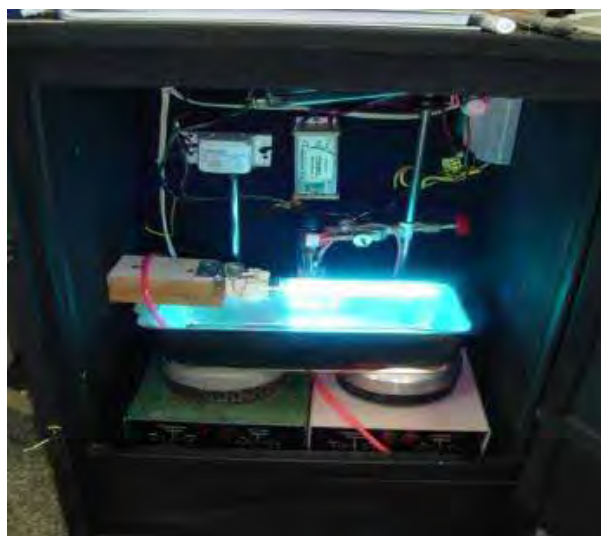


Fonte: Elaborado pelo autor.

A segunda proposta de reator (2º Reator), consistiu na substituição dos copos de suporte de solução por um recipiente de vidro Pyrex® com dimensões de largura, comprimento e altura, respectivamente de 20 cm x 20 cm x 6 cm. A lâmpada UV foi rearranjada para que ficasse suspensa sobre o reator de modo que não houvesse contato direto com a solução de AM, evitando o ataque químico da solução ao suporte de quartzo da lâmpada. A comparação dos resultados obtidos para estudo fotocatalítico preliminares entre o sistema antigo (com suporte de lâmpada atacado quimicamente) e o sistema readequado, mostra que a nova proposição apresentou resultado similar ao reator antigo.

Em busca da otimização do rendimento da nova proposição (3º Reator), optou-se por testar no lugar do recipiente de vidro Pyrex®, um recipiente de alumínio nas dimensões de largura, comprimento e altura, respectivamente de 20 cm x 8 cm x 8 cm (Figura 16). O alumínio, como o esperado, aumentou consideravelmente o rendimento do sistema em relação ao anterior, dentre outras razões, devido a maior capacidade de refletir e redirecionar para o seio da solução a radiação que seria eliminada do sistema.

Figura 16 - Proposta de arranjo em reator fotocatalítico para degradação de AM (foto tirada com modo de disparo automático da máquina fotográfica, sem exposição do executor da foto à radiação UV)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na nova proposta de reator (4º Reator) ainda houve necessidade de adequação do volume de solução de corante pois o volume de 500 mL de solução, como o adotado no sistema anterior, não era suficiente para cobrir os agitadores magnéticos, que por sua vez causaram perdas de solução por agitação vigorosa. Optou-se por trabalhar com um volume maior de solução (1000 mL) mantendo-se a concentração do corante utilizada até então. Foi adaptado ao sistema uma lâmpada UV de potência nominal maior que a utilizada no sistema anterior (PHILIPS TUV potência nominal de 9 W) sendo a agitação da suspensão realizada por dois agitadores magnéticos.

O mudança da potência nominal da lâmpada (de 4 W para 9 W) foi efetuada em decorrência do aumento da ordem de 100 % do volume de solução degradada (sistema anterior 500 mL / sistema novo 1000 mL) e da mudança da geometria da disposição da lâmpada, que passou a ser fixada sobre a solução e não mais direcionada concentricamente ao suporte de solução mas agora sobre o mesmo (Figura 16).

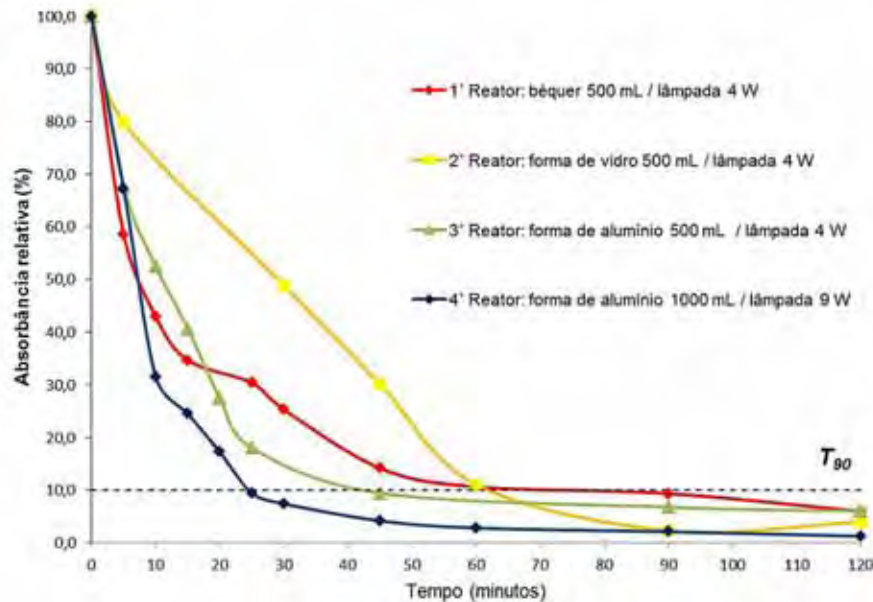
A comparação da eficiência das diferentes disposições internas dos reatores fotocatalíticos testados foi realizada por ensaios de descoloração do corante AM sob irradiação UV, utilizando o sistema fotocatalisador ternário TS*A-0,02. Na Tabela 17 estão relacionados os resultados de T_{90} do gráfico comparativo (Figura 17) de decaimento dos picos de AM em 668 nm referentes aos ensaios efetuados nas quatro proposições de reatores testados.

Tabela 7 - Tempos de decaimento de 90 % da absorbância inicial (Abs_0) do corante AM (T_{90}) nos ensaios realizados em 4 diferentes arranjos de reator fotocatalítico

Reatores testados para o corante AM	T_{90} (min)
1º Reator: béquer 500 mL / lâmpada 4 W	64
2º Reator: forma de vidro 500 mL / lâmpada 4 W	63
3º Reator: forma de alumínio 500 mL / lâmpada 4 W	44
4º Reator: forma de alumínio 1000 mL / lâmpada 9 W	25

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Comparação dos reatores; curvas de decaimento do pico de absorvância em 668 nm do AM em função do tempo. Condições dos ensaios: (lâmpada UV Phillipis TUV 9W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{AM inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{TS}^* \text{A-0,02}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Da análise do gráfico e dos valores tabelados (Tabela 7) observamos que a última proposição testada para o sistema reator (4º Reator) foi a de melhor resultado, decaindo 90 % de sua absorvância inicial (pico em 668 nm) num tempo (T_{90}) aproximado de 25 minutos. Este melhor resultado, provavelmente tenha ocorrido em função do aumento da potência nominal da lâmpada utilizada (de 4 W para 9 W) e conseqüentemente o aumento da intensidade luminosa emitida, o que pode influenciar no aumento da cinética reacional.

Deste modo, garantido o critério de reprodutibilidade das medidas através do desenvolvimento de um sistema mais adequado aos nossos propósitos, demos prosseguimento aos ensaios de fotodegradação do corante AM utilizando as composições preparadas dos sistemas de óxidos fotocatalisadores.

O 4º Reator testado foi utilizado neste trabalho apenas para os estudos fotocatalíticos da atividade dos sistemas preparados na descoloração do corante Azul de Metileno. O 1º Reator, por não ter apresentado problemas de ataque

químico ao suporte de lâmpada UV, foi utilizado na realização dos estudos fotocatalíticos da atividade dos sistemas utilizando o corante Rodamina B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos fotocatalisadores preparados pelo método de mistura de óxidos para relacioná-los com os respectivos desempenhos fotocatalíticos desses materiais na descoloração dos corantes RB e AM, buscando entender a ação coordenada da associação dos três óxidos.

4.1 Área superficial S_{BET}

Pode-se constatar pelos resultados obtidos das áreas superficiais dos sistemas preparados pelo método de mistura de óxidos comerciais (Tabela 8), que todas as áreas superficiais obtidas apresentaram valores menores quando comparados ao óxido P25 ($49,23 \text{ m}^2/\text{g}$), próximo à área superficial especificada em seu manual técnico ($50 \text{ m}^2/\text{g}$).

Os óxidos comerciais TiO_2 Synth (Ti) e SnO_2 Cesbra (Sn) apresentaram áreas superficiais de $10,50 \text{ m}^2/\text{g}$ e $6,53 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Os sistemas TS^*-75 e TS^*A em todas as suas composições apresentaram não só a mesma ordem de grandeza, como também valores muito próximos entre si.

Com relação aos sistemas TA, para os resultados de área superficial referentes às composições TA-0,2 e TA-1,0, observa-se uma diminuição de aproximadamente 6 vezes em suas áreas, quando comparados com os resultados dos sistemas TS^*-75 , $\text{TS}^*\text{A}-0,02$, $\text{TS}^*\text{A}-0,1$, $\text{TS}^*\text{A}-0,2$ e $\text{TS}^*\text{A}-1,0$.

Os sistemas modificados apresentaram áreas sempre menores que o óxido em maior composição molar nas misturas dos óxidos (TiO_2) após 4 horas de calcinação a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, de forma que fica evidente a influência dos modificadores SnO_2 e Ag_2O na matriz. No entanto, a inserção de Ag_2O à matriz TiO_2 provoca uma redução considerável da área em função da formação de aglomerados das partículas provocadas pela redução do óxido de prata à prata metálica ocorrida após o tratamento térmico ($400 \text{ }^\circ\text{C}/4$ horas), como será evidenciado mais a frente pelas análises de DRX (Figuras 27, 28 e 29) e pela análise da morfologia do material.

Tabela 8 - Áreas superficiais S_{BET} obtidas para os sistemas fotocatalisadores calcinados a 400 °C

Sistema	Área superficial S_{BET} (m ² /g)
P25	49,23
Sn	6,53
Ti	10,50
TS*-75	5,48
TS*A-0,02	6,74
TS*A-0,1	6,36
TS*A-0,2	5,80
TS*A-1,0	6,24
TA-0,2	0,86
TA-1,0	1,13

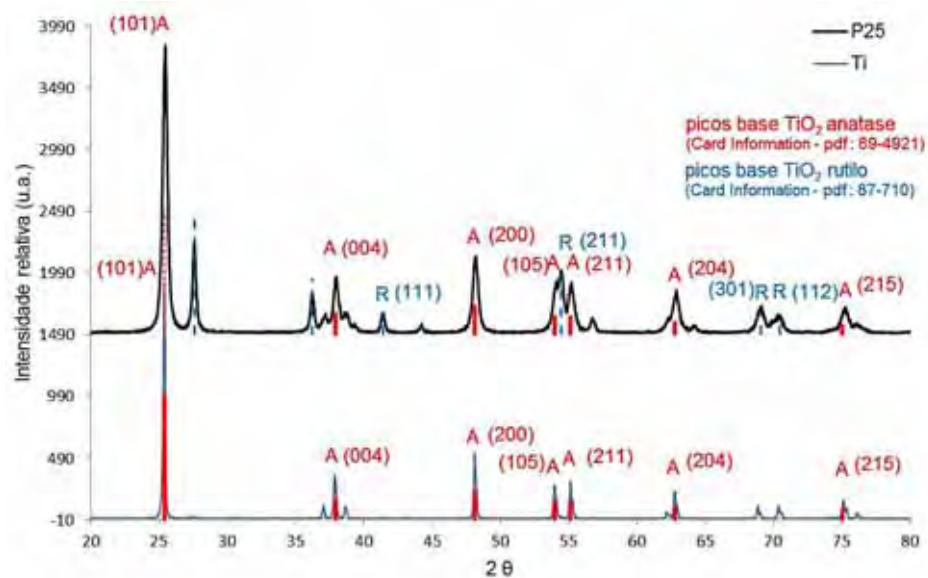
Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de homogeneização a seco dos pós em moinho rotativo também pode ter contribuído para a diminuição das áreas dos sistemas favorecendo o processo de aglomeração das partículas do material.

4.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os resultados de DRX apresentados para os óxidos comerciais utilizados na preparação das outras composições, Ti (TiO₂ Synth) e Sn (SnO₂ Cesbra), apresentados pelas Figuras 18 e 19 respectivamente, apresentam coerências dos picos indexados para os planos cristalográficos das fases anatase e rutilo, referentes respectivamente aos dois óxidos. A comprovação da presença destas fases cristalinas nos óxidos comerciais utilizados se faz necessária na preparação dos sistemas binários (TS) devido à tentativa de reprodução de faixas de composição que mantivessem interconexão entre as fases cristalinas anatase e rutilo, como o encontrado para o óxido P25 (80 % anatase/20 % rutilo).

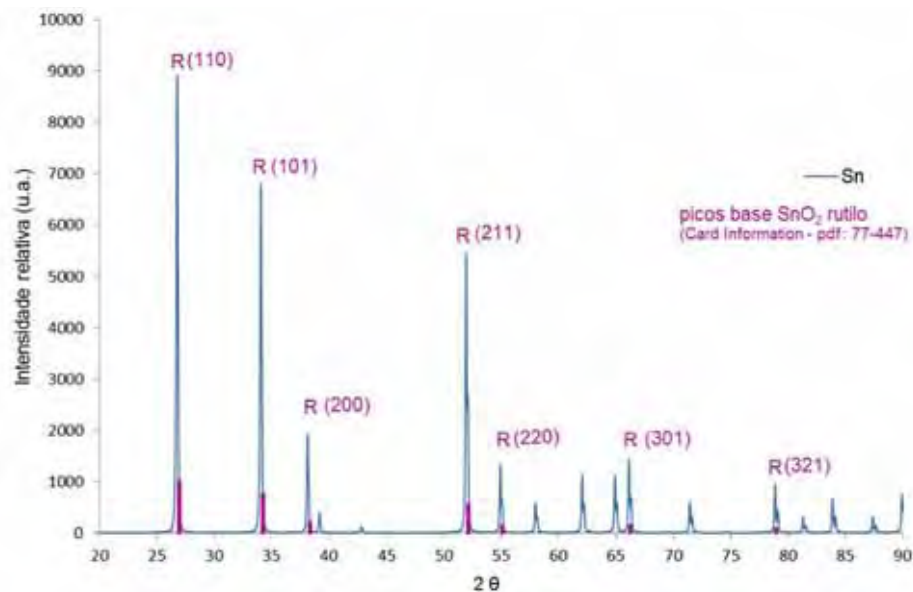
Figura 18 - Difratoogramas de Raios X do óxido comercial TiO_2 (Ti) e do TiO_2 (P25). Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e do P25 e os traços pontilhados em azul indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do P25.



Os picos não referendados pelos traços vermelhos também compõem a respectiva fase cristalina reportada

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Difratoograma de Raios X do óxido comercial SnO_2 utilizado na preparação dos sistemas fotocatalisadores estudados. Os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



Os picos não referendados pelos traços roxo também compõem a respectiva fase cristalina reportada

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos gráficos optou-se por referendar apenas os 7 picos de maior intensidade do TiO_2 anatase e SnO_2 rutilo para verificação das possíveis alterações provocadas pela inserção de átomos na rede cristalográfica dos óxidos iniciais, ocasionadas pela mistura e preparo dos mesmos após homogeneização e tratamento térmico.

Os resultados apresentados nas Figuras 18 e 19 mostram os óxidos sem qualquer tipo de preparação prévia ou tratamento térmico, sendo tais tratamentos realizados apenas nos sistemas binários (TS) e ternários (TSA) preparados.

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam respectivamente os resultados de DRX para as composições binárias TS-25, TS-50 e TS*-75. Estas três composições dos sistemas binários foram preparadas na fase inicial do trabalho com o objetivo de estudar os efeitos de três composições distintas da proporção de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ em função do desempenho fotocatalítico destes sistemas. Nestes estudos, as três composições foram calcinadas as temperaturas de 400 °C, 600 °C e 800 °C e testadas frente a ensaios de descoloração do corante Rodamina B. Os DRX apresentados são referentes aos sistemas preparados a temperatura de 800 °C.

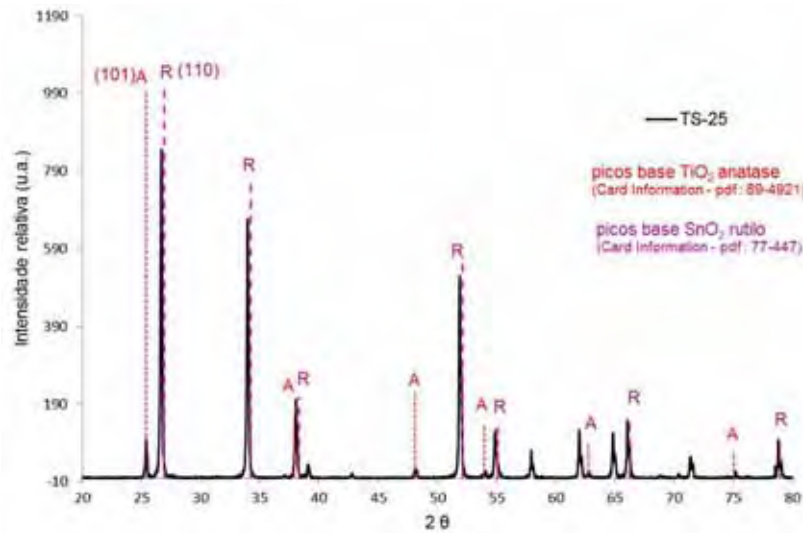
Esta temperatura de trabalho (800 °C) teve por objetivo averiguar se haveria alguma mudança perceptível de fase cristalina nas composições e consequentemente alteração no desempenho de suas fotoatividades quando comparadas aos sistemas preparados nas temperaturas de 400 °C e 600 °C, tendo em vista temperaturas de transição anatase-rutilo registradas entre 600 °C e 700°C.

Pode-se verificar pela análise dos gráficos que os picos base das fases cristalinas anatase (Ti) e rutilo (Sn) presentes nos óxidos isolados, estão também presentes nas três composições de sistemas binários preparados. Os planos (101) referente ao Ti e (110) referente ao Sn, próximos de $2\theta = 25^\circ$, mantêm-se nas três composições, contudo, as intensidades dos mesmos picos variam de acordo com cada composição.

O pico (101) da fase anatase é acrescido à medida que a proporção molar de TiO_2 aumenta na composição do sistema binário TS. O pico (110) da fase rutilo do componente SnO_2 diminui à medida que a composição molar de Sn decai no sistema. Desta forma pode-se inferir que as duas fases cristalinas presentes nos

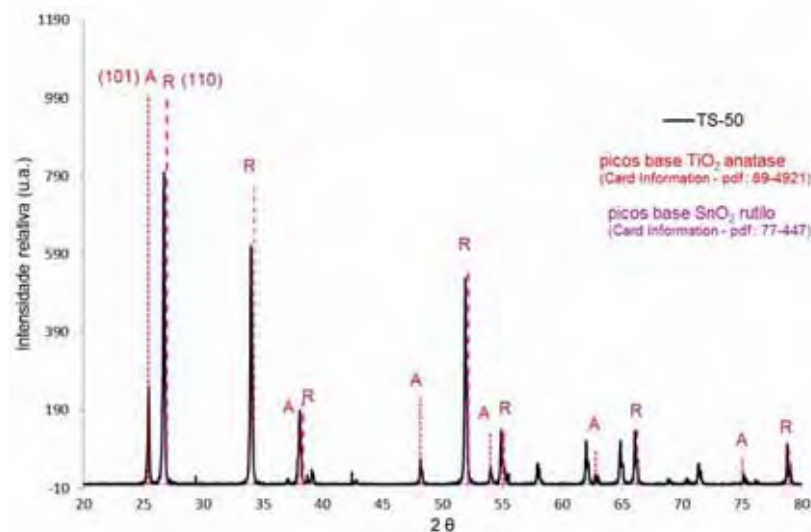
dois óxidos das composições tenham sido conservadas, acompanhando as proporções de cada óxido nos sistemas.

Figura 20 - Difratoograma de Raios X do sistema binário TS-25 calcinado à 800 °C. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



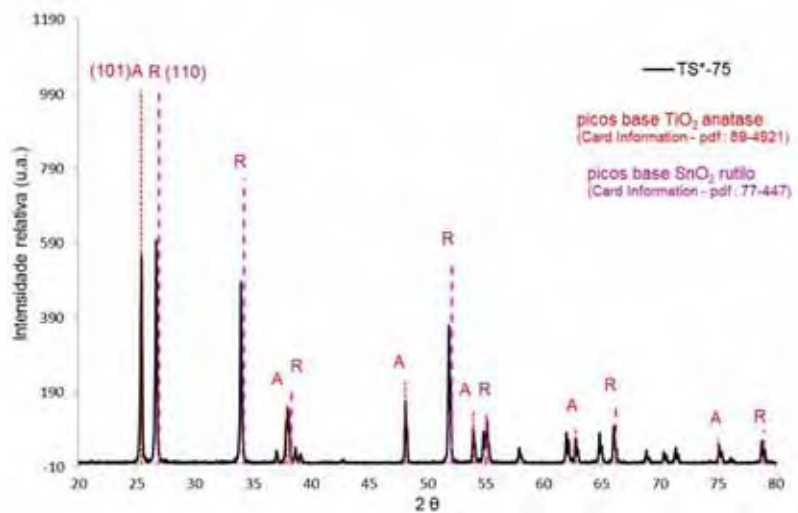
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Difratoograma de Raios X do sistema binário TS-50 calcinado à 800 °C. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Difratograma de Raios X do sistema binário TS*-75 calcinado à 800 °C. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



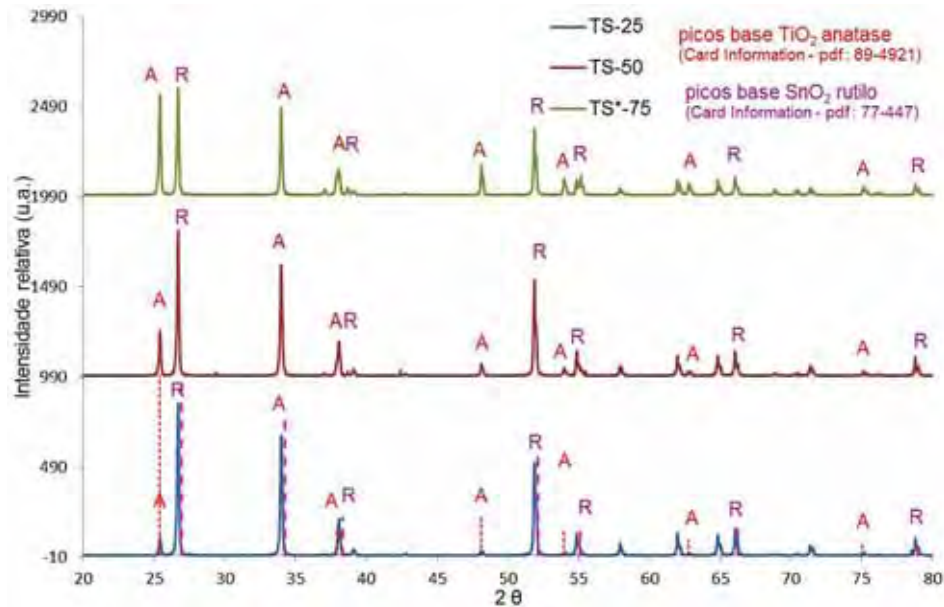
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Figura 23, apresentada pelo gráfico comparativo dos difratogramas das três composições TS, verifica-se que não há deslocamento dos picos referentes aos sistemas comparados, o que pode indicar que os sistemas preparados não tenham formado solução sólida dos dois óxidos presentes nos sistemas.

Tanto o Ti quanto o Sn por apresentarem as mesmas simetrias tetragonais e raios iônicos parecidos ($\text{Ti}^{4+} = 0,068 \text{ nm}$, $\text{Sn}^{4+} = 0,071 \text{ nm}$) podem formar soluções sólidas, no entanto, pelo gráfico da Figura 23 pode-se observar que não há distorções consideráveis nos picos referendados, nem deslocamentos dos mesmos.⁴⁶

Não é possível verificar, pela posição e intensidade dos picos, alterações pelas quais possamos deduzir que tanto a temperatura de calcinação (800 °C) como a proporção de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ possam ter modificado a fase cristalina anatase do TiO_2 para a fase estável rutilo, o que também indica que não houve formação de solução sólida pela entrada de íons Ti^{4+} na rede cristalina de Sn^{4+} e vice-versa.

Figura 23 - Gráfico comparativo dos difratogramas de Raios X dos sistemas binários TS calcinado à 800 °C. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



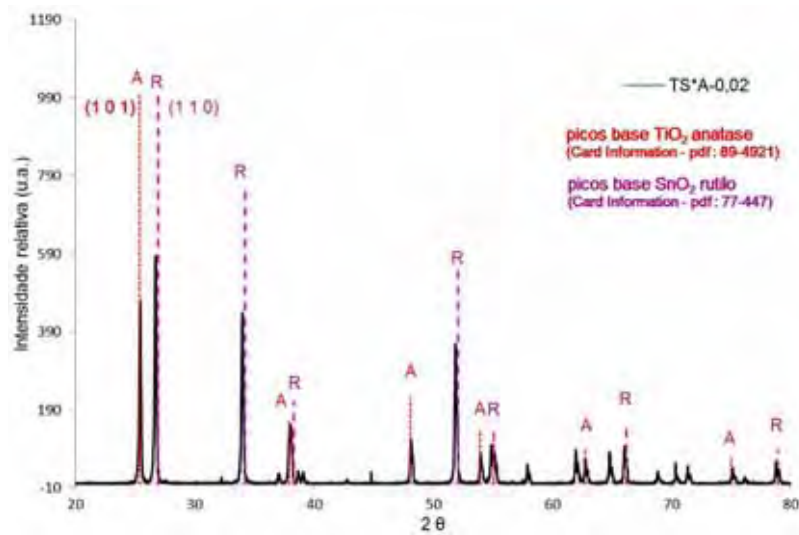
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os DRX dos sistemas binários TS preparados à temperatura de 400 e 600 °C não são apresentados, mas apresentaram perfis muito próximos aos gráficos apresentados para a temperatura de 800 °C.

As Figuras de 24-28 apresentam os difratogramas de Raios X dos sistemas ternários (TS*A) preparados à temperatura de tratamento térmico de 400 °C.

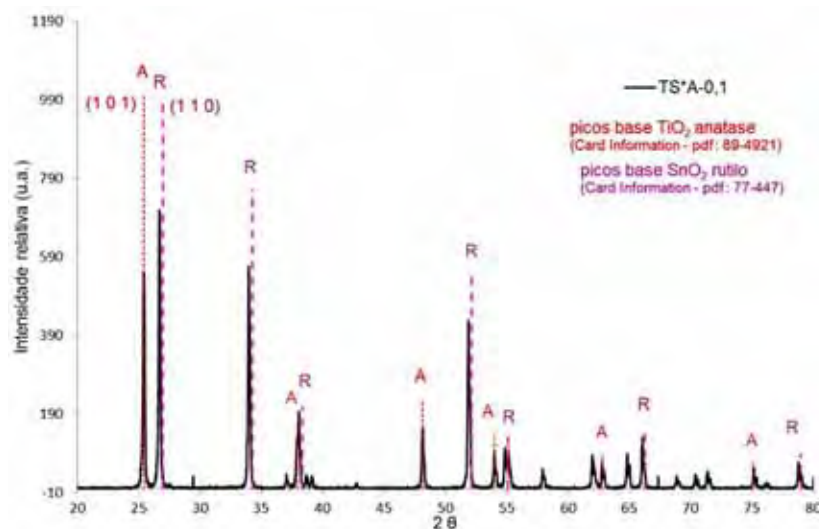
Tomando por base os picos indexados em (101) referente ao Ti anatase e (110) referente ao Sn rutilo, pode-se verificar que as três composições de sistemas modificados por Ag_2O (TS*A-0,02, TS*A-0,1, TS*A-0,2) apresentam intensidades próximas dos mesmos, demonstrando que as proporções destas fases acompanham a porcentagem molar dos óxidos TiO_2 e SnO_2 em 75 % / 25 % (TS*-75).

Figura 24 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-0,02. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



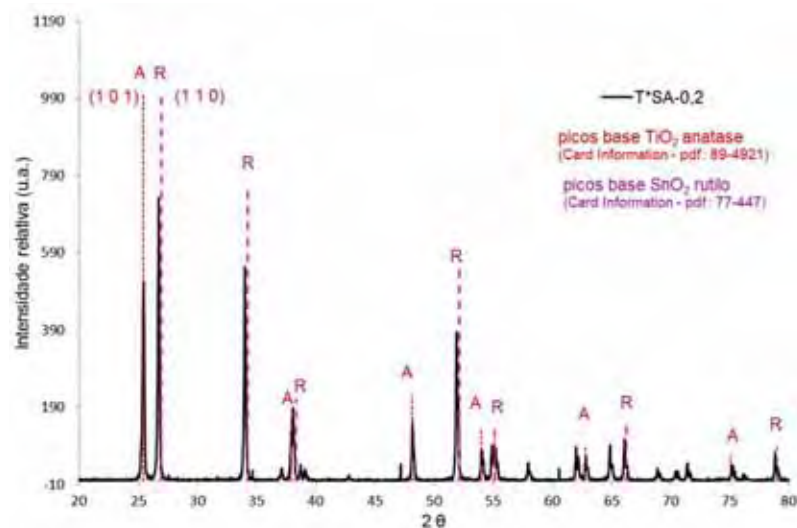
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-0,1. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-0,2. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



Fonte: Elaborado pelo autor.

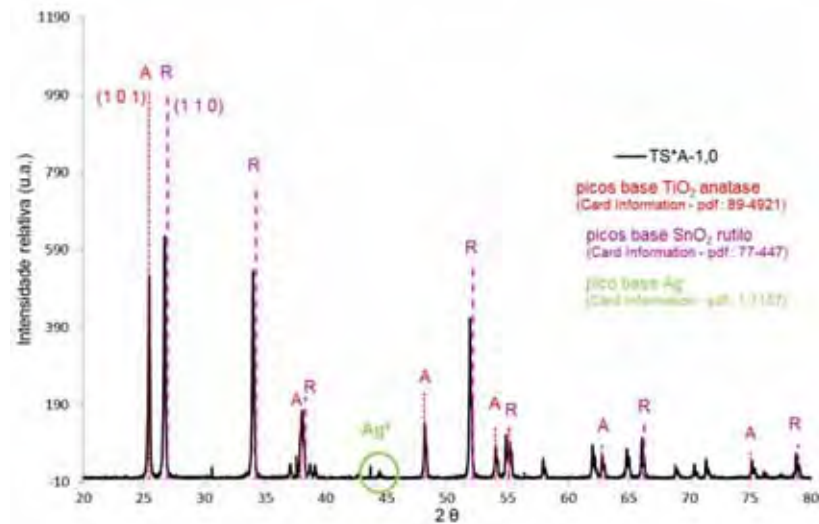
O gráfico da Figura 27 referente ao DRX do sistema TS*A-1,0 apresenta um pico de baixa intensidade em $2\Theta = 44,4^\circ$ que não aparece indexado nos sistemas de menor composição em modificador Ag_2O . Tal pico é referendado pelo pico base indexado como sendo referente à prata metálica.

A Figura 28 apresenta o gráfico de uma composição (TS*A-2,0) que foi preparada com 1,82 % em porcentagem molar de modificador Ag_2O , aproximadamente o dobro em relação ao TS*A-1,0, de forma a tentarmos estabelecer correlação entre a intensidade do pico e sua composição em Ag^0 . Podemos notar pelo gráfico que há manutenção do pico em $2\Theta = 44,4^\circ$ com acréscimo na intensidade do mesmo.

A presença da prata no estado de oxidação Ag^0 se deu provavelmente pela redução da mesma na superfície dos sistemas ternários de partículas, visto que não é observável o deslocamento de nenhum outro pico nos DRX. Devido ao tamanho iônico superior da prata em relação ao Ti^{4+} e Sn^{4+} , possivelmente esteja ocorrendo deposição de Ag^0 na superfície das partículas de TS. Jelic et al. (2011)⁴⁷ em estudo termogravimétrico da redução de Ag_2O à prata metálica em atmosfera de $\text{H}_2(\text{g})$

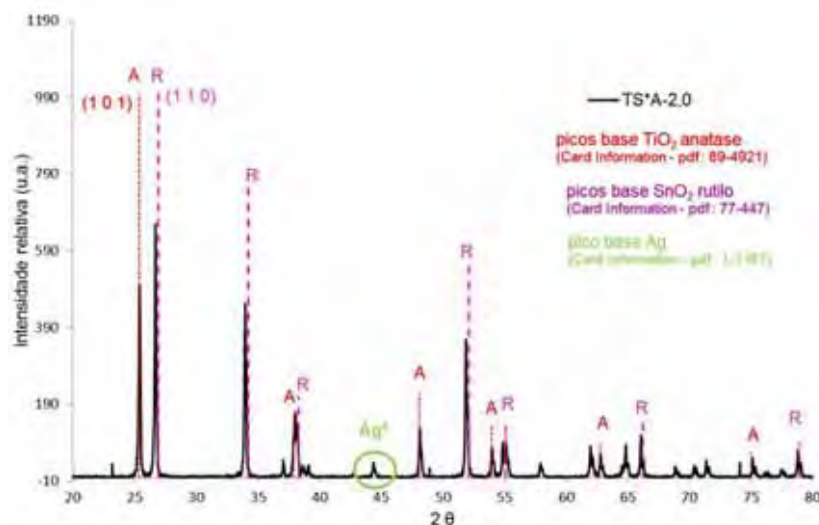
reportam esta redução ocorrendo em uma única etapa num faixa variando entre 60-160 °C em função da taxa de aquecimento aplicada.

Figura 27 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-1,0. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



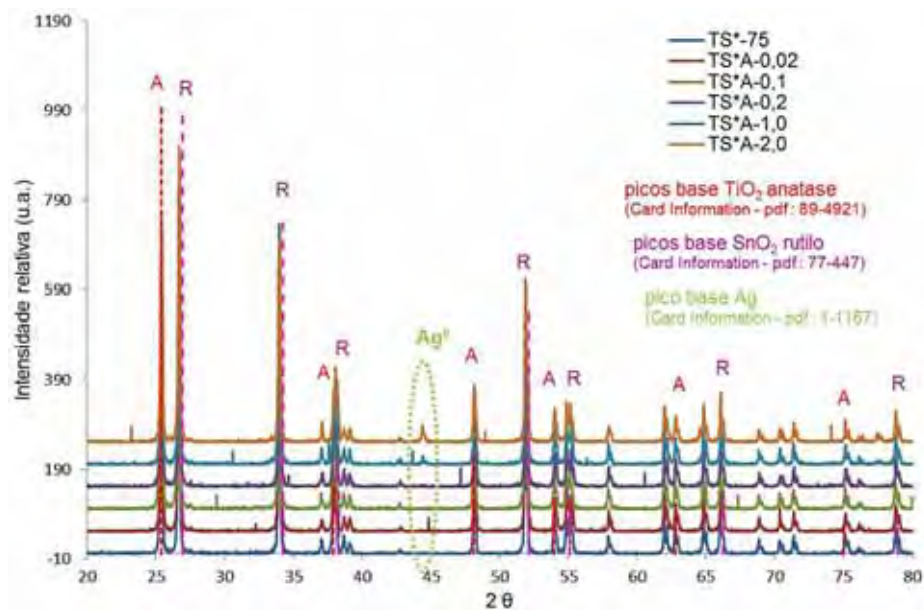
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Difratoograma de Raios X do sistema ternário TS*A-2,0. Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 – Gráfico comparativo dos difratogramas de Raios X do sistema binário TS*-75 (preparada a 800 °C) e ternários TS*A-0,02, TS*A-0,1, TS*A-0,2, TS*A-1,0 e TS*A-2,0 (preparados a 400 °C). Os traços em vermelho indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina anatase do Ti e os traços em roxo indicam a referência indexada dos picos base para a fase cristalina rutilo do Sn



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico da Figura 29 apresenta os DRX de todas as composições preparadas, evidenciando o aparecimento do pico de Ag^0 em $2\theta = 44,4^\circ$ somente para os sistemas TS*A-1,0 e TS*A-2,0 de maior composição em porcentagem de Ag_2O .

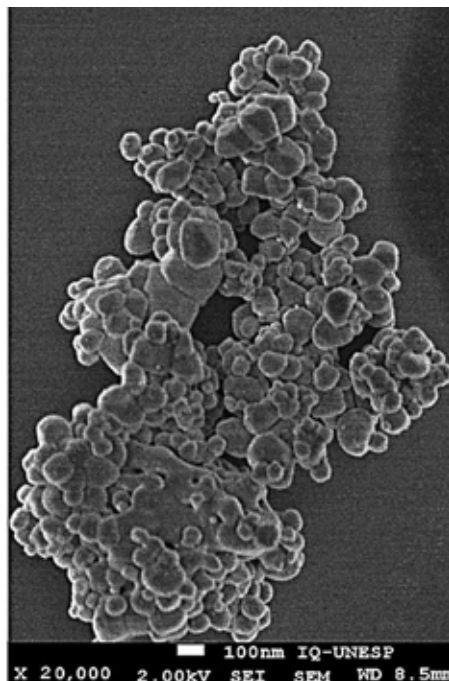
Provavelmente o mesmo pico referendando a espécie metálica de prata não tenham aparecido nos sistemas ternários de composição inferior aos sistemas TS*A-1,0 e TS*A-2,0 devido a menor porcentagem de espécies reduzidas à partir de Ag^+ . O limite de detecção do equipamento utilizado nas análises de difração de Raios X não permitiu o registro desta espécie nas composições inferiores pois geralmente estes limites trabalham acima de 3 % em massa do analito.

4.3 Morfologia dos sistemas ternários TSA (FEG-SEM)

Foram realizadas análises de micrografia eletrônica de varredura (FEG-SEM) em três composições distintas de sistemas ternários preparados pelo método de mistura de óxidos comerciais: TS*A-0,02; TS*A-0,2 e TS*A-2,0. Estas composições foram escolhidas para a análise por possuírem porcentagens de modificador Ag_2O em faixas distintas de porcentagem molar, com adições de Ag_2O variando em 10 x (sistema TS*A-0,2 em relação à TS*A-0,02) e 100 x (sistema TS*A-2,0 em relação à TS*A-0,02), possibilitando a análise do efeito da adição de Ag_2O sobre a morfologia dos sistemas em diferentes faixas de adição do modificador.

A Figura 30 apresenta a micrografia do sistema ternário de menor composição em Ag_2O (TS*A-0,02). Podemos observar um aglomerado de partículas de formato arredondado com superfície sem rugosidade aparente.

Figura 30 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02. Ampliação de 20.000 vezes

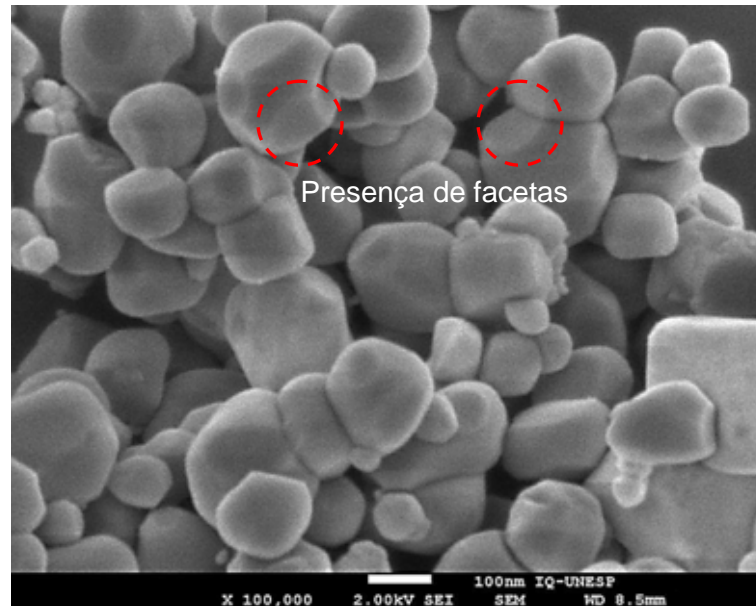


Fonte: Elaborado pelo autor.

A micrografia ilustrada pela Figura 31 ilustra as partículas do sistema TS*A-0,02 com diâmetro médio de 190 nm. Pode-se por esta ampliação constatar a baixa porosidade do material (partículas com superfície lisa), que por sua vez reflete na baixa área superficial S_{BET} encontrada para este material de aproximadamente $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Apenas pela análise da área superficial desta composição e levando em conta a importância da área superficial no processo de Fotocatálise Heterogênea devido à necessidade de se obter maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção das moléculas fundamentais no processo, como O_2 , H_2O , OH^- e principalmente as moléculas orgânicas a serem degradadas, no caso, corantes com cadeias aromáticas, podemos inferir que o material apresentado não oferece condições favoráveis ao que se refere à disponibilidade de sítios ativos reacionais.

Figura 31 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02. Ampliação de 100.000 vezes



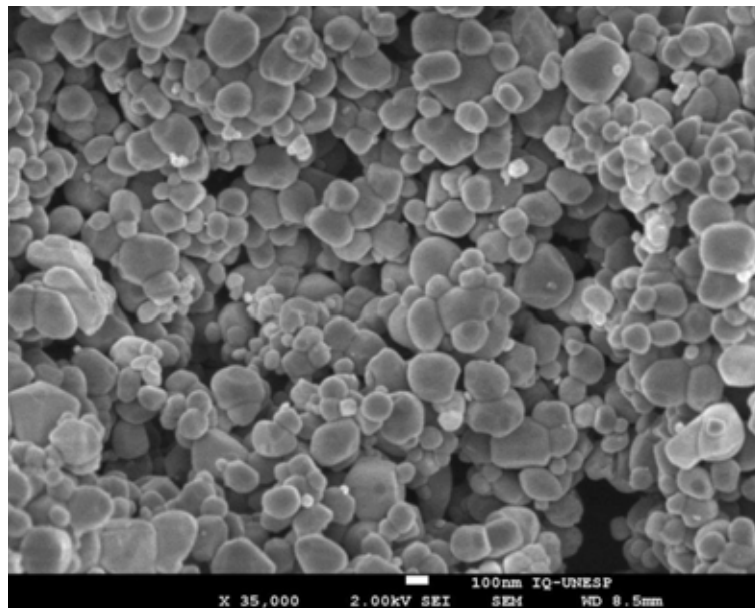
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se pelas Figuras 31 e 32 a formação de aglomerados e a união destas partículas pela formação de contornos de grão (Figura 33), o que pode ser sugerido também pela presença de facetas nas partículas do material. Esta união

pode levar ao aumento na condução eletrônica entre as partículas de TiO_2 e SnO_2 , promovendo a fotoatividade do sistemas ternários.

A presença de contornos de grão unindo as partículas do material, fenômeno característico de processo de sinterização de óxidos, pela qual elevadas temperaturas e pressões são aplicadas, indica que apesar das condições impostas no tratamento do material, especialmente no tratamento térmico ($400\text{ }^\circ\text{C}/4$ horas), a união das partículas de óxidos esteja sendo favorecida por outro mecanismo como a redução de Ag_2O à prata metálica, causando a união das partículas de TiO_2 e SnO_2 , pela espécie de prata gerada no tratamento térmico.

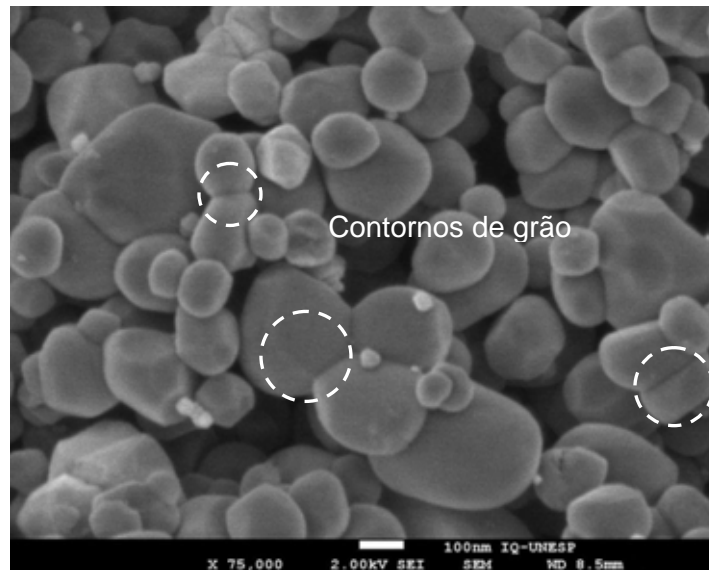
Figura 32 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02.
Ampliação de 35.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

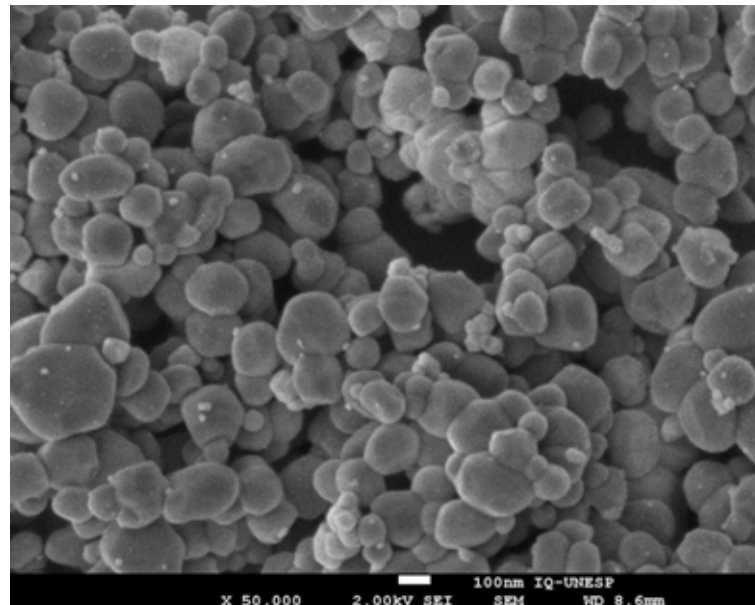
O aparecimento das facetas (Figura 31) no material indica o processo de fusão das partículas por sinterização, o que também estaria diminuindo a área superficial dos sistemas estudados pelo arredondamento da superfície das partículas e diminuição da energia livre das mesmas.

Figura 33 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,02. Ampliação de 75.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,2. Ampliação de 50.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento da porcentagem de Ag_2O aos sistemas verificamos a mesma formação de aglomerados e contornos de grão (Figura 34) com partículas apresentando diâmetro médio de 164 nm, contudo, constatamos a presença de

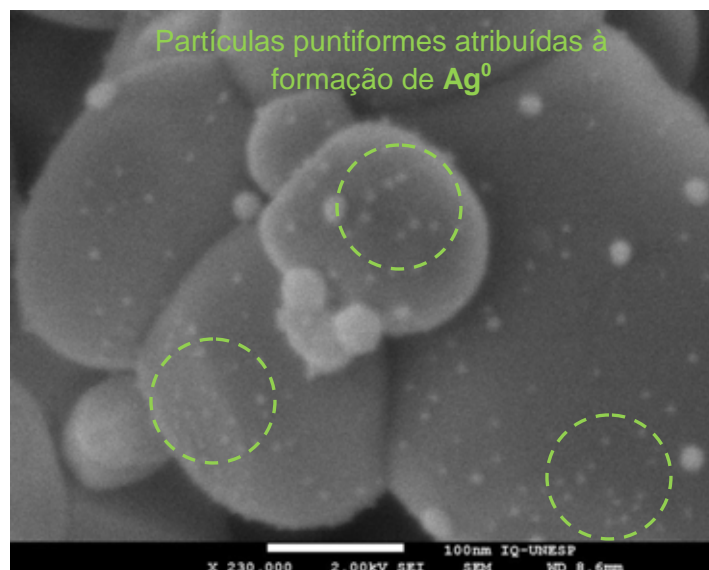
partículas puntiformes com tamanhos bem inferiores ao observado até então pelas micrografias do sistema TS*A-0,02.

As partículas puntiformes aparecem distribuídas uniformemente na superfície das partículas (Figura 35) de maior diâmetro e o seu aparecimento pode ser atribuído à formação de aglomerados de prata no estado metálico provinda da redução do óxido de prata (Ag_2O) durante o processo de tratamento térmico (400 °C/4 horas).

O aparecimento da deposição de pequenas partículas sobre a superfície do material provavelmente esteja relacionado à formação de contorno de grão no material, mesmo com temperatura não característica de processo de sinterização.

Possivelmente a formação de prata no estado de oxidação zero, como pudemos constatar pela presença de pico referendado nos DRX dos sistemas de maiores composições em Ag_2O (TS*A-1,0 e TS*A-2,0), esteja sendo responsável pelo mecanismo de união das partículas no contorno de grão e conseqüentemente maior aglomeração das mesmas, visto que ocorre diminuição da área superficial S_{BET} do sistema TS*A-0,2 ($S_{\text{BET}} = 5,8 \text{ m}^2/\text{g}$) com relação ao sistema de menor porcentagem molar de Ag_2O , TS*A-0,02 ($S_{\text{BET}} = 6,7 \text{ m}^2/\text{g}$).

Figura 35 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-0,2. Ampliação de 230.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

As partículas puntiformes localizadas na superfície do material atuam como “antenas” de elétrons, auxiliando na formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) em solução e promovendo o aumento do tempo de recombinação do par elétron (e^-_{BV})/buraco (h^+_{BC}) foto gerados.

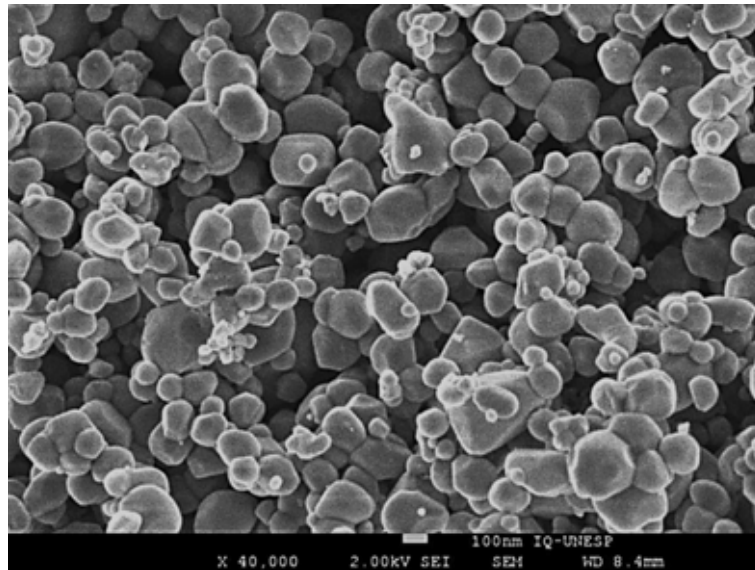
Para a composição TS*A-2,0 as micrografias indicam formação de aglomerados (Figura 36 e 37) com partículas apresentando diâmetro médio de 196 nm, no entanto, mesmo com a maior porcentagem de Ag_2O na composição do sistema, a área superficial (S_{BET} = aproximadamente $6,0 \text{ m}^2/\text{g}$) manteve-se próxima da área do sistema TS*A-0,2. A formação de contornos de grão pode ser observada na Figura 38, no entanto, não é possível observar a formação das partículas puntiformes atribuídas à prata metálica. Acredita-se que devido à alta concentração de Ag_2O deste sistema (aproximadamente 2,0 % de Ag_2O) o óxido de prata tenha sido reduzido em maior quantidade e esteja distribuído não mais como partículas puntiformes, mas sim em partículas de maiores diâmetros e/ou distribuídos uniformemente pela superfície das partículas de TiO_2 e SnO_2 .

Figura 36 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-2,0. Ampliação de 40.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

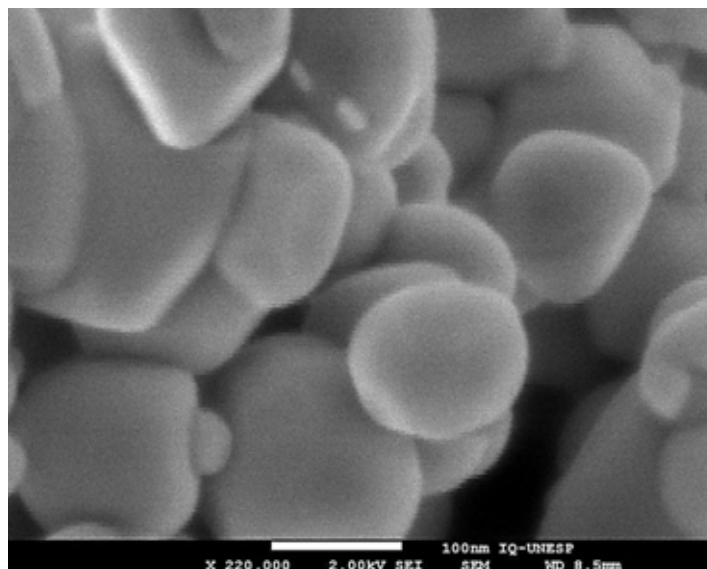
Figura 37 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-2,0.
Ampliação de 40.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Figura 38 é possível notar a ausência das partículas puntiformes depositadas superficialmente.

Figura 38 - Micrografia obtida por FEG-SEM do sistema TA*S-2,0.
Ampliação de 220.000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Acredita-se que pelo fato do raio iônico da prata (0,129 nm)²⁵ ser aproximadamente 2 vezes maior que dos íons Ti^{4+} e Sn^{4+} , não há inserção por substituição de íons titânio e/ou estanho por prata na rede cristalográfica, desta forma estes íons na forma de óxidos ou reduzidos a prata metálica, são depositados na superfície dos outros materiais e/ou entre os mesmos, favorecendo a atividade dos sistemas fotocatalisadores pela condução eletrônica no processo de ativação do material por radiação e conseqüentemente “trapeamento” de elétrons foto gerados, diminuindo assim o tempo de recombinação dos pares elétron (e^-_{BV})/buraco (h^+_{BC}).

A formação dos contornos de grão contendo Ag^0 verificados entre as partículas de TiO_2 e SnO_2 dos sistemas analisados pode favorecer a condução do elétron foto gerado no óxido de menor band-gap (TiO_2 anatase) para o SnO_2 , conforme o representado nas Figuras 4 e 5.

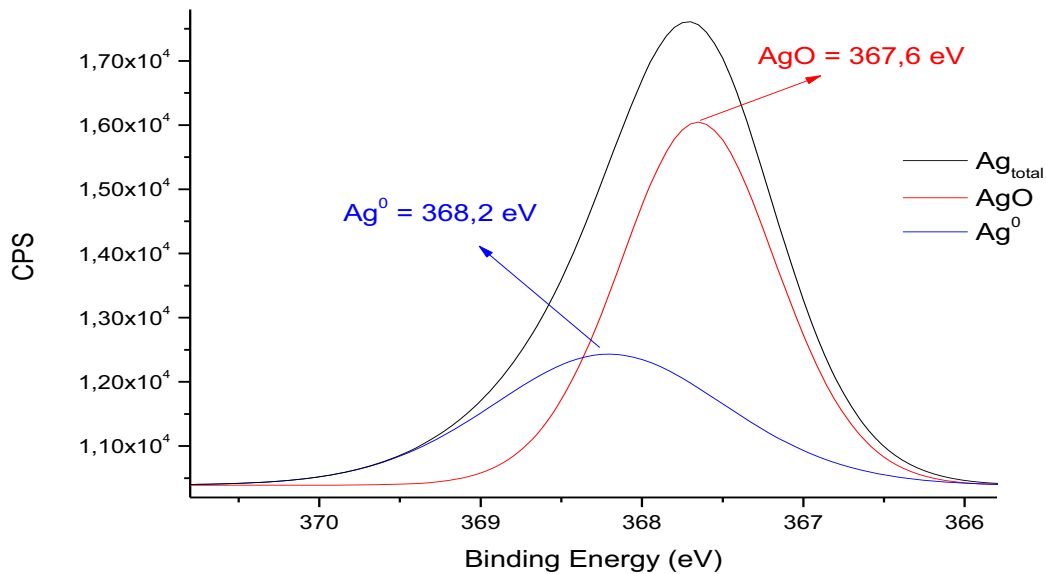
Como será apresentado mais a frente, as atividades dos materiais ternários (TS*A) estudados apresentaram desempenhos fotocatalíticos comparáveis e superiores aos do óxido P25, comprovando o papel do modificador Ag_2O inserido no sistema e reduzido a prata metálica pelo processo térmico aplicado ao material.

4.4 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

Para efeito de investigação da configuração eletrônica de prata na composição superficial dos sistemas avaliados, assim como a interação da prata com o sistema de óxidos estudados, o sistema TS*A-1,0 foi levado à análise por XPS; nesta análise utilizou-se como referência a composição base TS*-75 preparada pelo processo adotado e representado no fluxograma da Figura 7. A Figura 39 apresenta o espectro de XPS para o composto TS*A-1,0 na região da prata, e a desconvolução dos picos elucida a condição eletrônica da prata na superfície das partículas.

O espectro indica a presença de dois estados distintos de oxidação para a prata, Ag^0 e Ag^{2+} . Uma predominância da espécie AgO (367,6 eV) com uma fração de aproximadamente 30 % de prata metálica (368,2 eV) foi indicada pela combinação dos picos da prata com espectros Auger MVV.

Figura 39 - XPS da composição TSA-1,0, energia na região da prata



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se inferir que a presença destes clusters de prata metálica no sistema tenha se dado em decorrência do tratamento térmico a 400 °C e o aparecimento de uma fase composta por AgO tenha se dado pela posterior oxidação da prata metálica formada na superfície das partículas.

4.5 Ensaio fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos realizados no trabalho seguiram todos às metodologias de aplicação e condições já descritas anteriormente na seção 3.3.

4.5.1 Experimentos controle

Inicialmente foram realizados ensaios de descoloração dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno sob duas condições específicas, que os definirão como experimentos controle.

Estes ensaios tiveram por objetivo estudar o comportamento de decaimento da coloração dos corantes utilizados em solução apenas sob incidência de radiação UV na ausência do pó fotocatalisador, de forma a verificarmos se houve fotólise direta das moléculas orgânicas e consequente descoloração dos corantes apenas quando irradiados por luz ultravioleta.

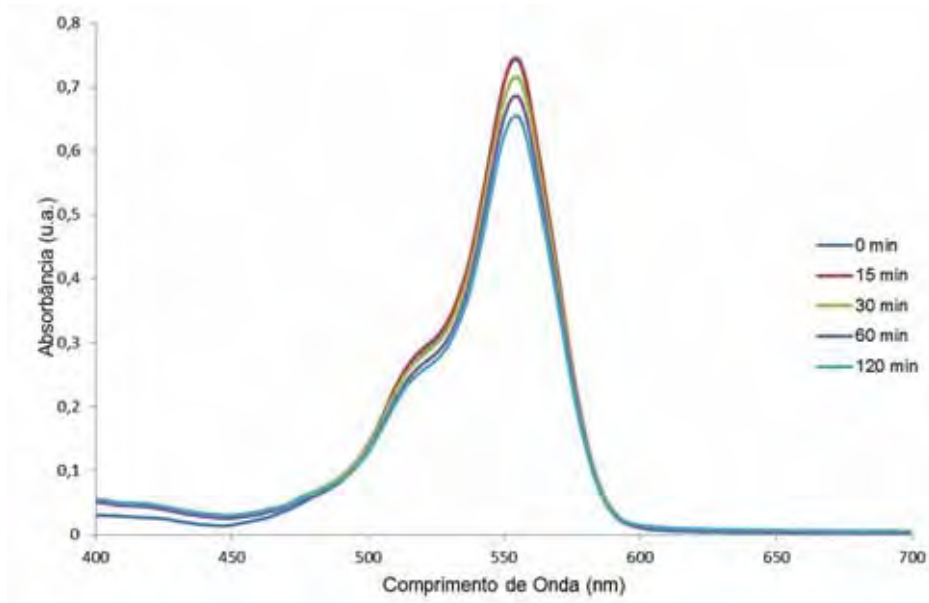
Outra classe de experimentos controle realizados refere-se a ensaios efetuados na ausência de radiação UV e presença do fotocatalisador em suspensão aquosa, dessa forma se investigou a remoção dos corantes da solução por efeito de adsorção na superfície dos fotocatalisadores.

4.5.1.1 Ausência de luz e presença de fotocatalisador: estudo de adsorção

Os gráficos das Figuras 40 e 41 apresentam o experimento controle realizado para o estudo do efeito da remoção do corante RB por efeito de adsorção na superfície do material fotocatalisador em suspensão. Para este ensaio foi utilizado o sistema TS*A-0,02 em suspensão da solução do corante.

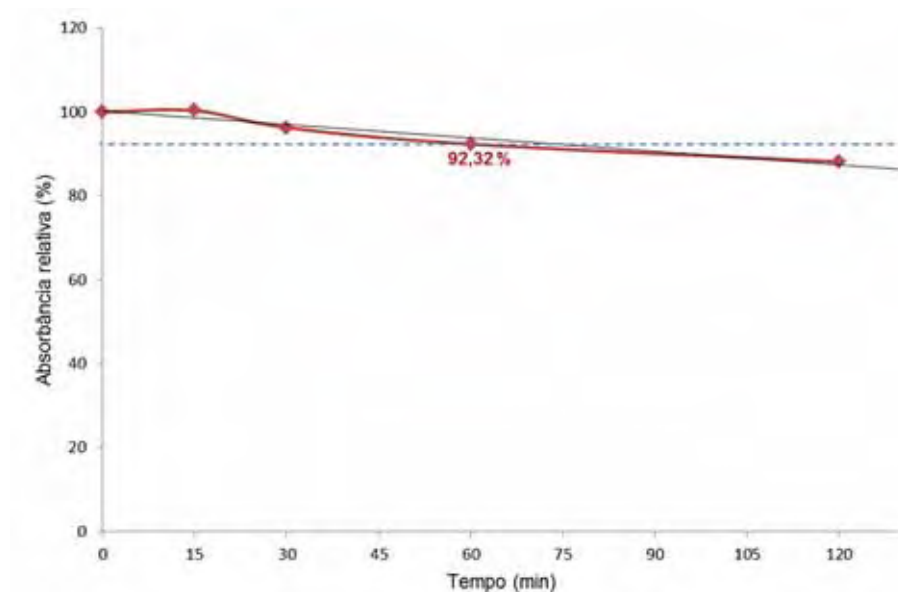
Pela Figura 40 são apresentados os espectros de absorção do corante RB nos diferentes tempos reacionais na faixa de varredura localizada entre 400-700 nm. A Figura 41 apresenta o monitoramento dos picos registrados pelos espectros obtidos.

Figura 40 - Espectros de absorção molecular de RB para diferentes tempos de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador ($C_{RB\text{ inicial}} = 0,01\text{ mmol L}^{-1}$; $C_{TS^*A-0,02} = 100\text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 - Decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554\text{ nm}$) em função do tempo de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador ($C_{RB\text{ inicial}} = 0,01\text{ mmol L}^{-1}$; $C_{TS^*A-0,02} = 100\text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

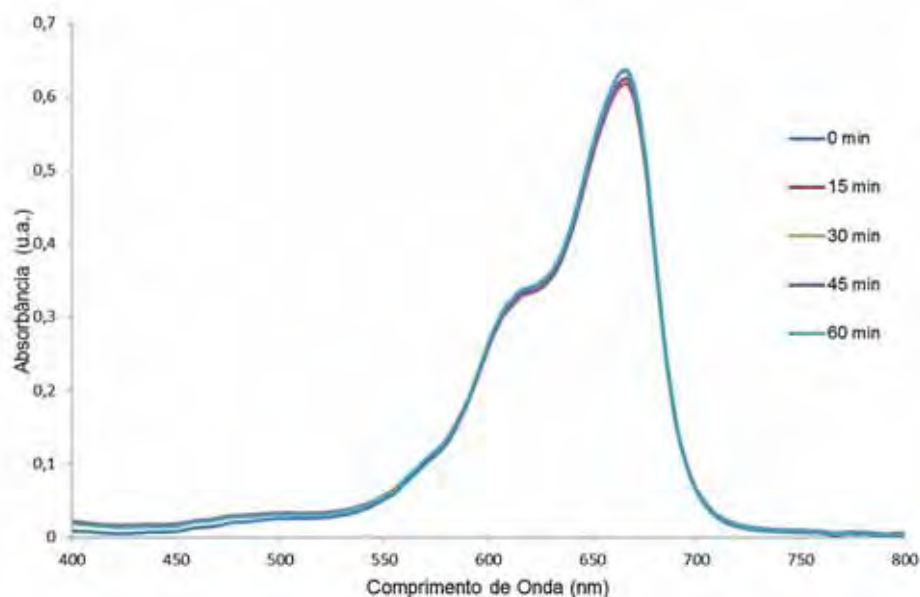
Pela Figura 41 observamos um comportamento dos picos de absorção máximo do corante num decaimento que pode ser ajustado linearmente.

Observamos no tempo de 60 minutos de reação uma perda de aproximadamente 8 % da absorbância inicial do corante, decaindo linearmente este valor até a perda de aproximadamente 12 % da absorbância inicial no tempo de 120 minutos de ensaio.

Os gráficos das Figuras 42 e 43 apresentam o experimento controle realizados para o estudo do efeito da remoção do corante AM por efeito de adsorção na superfície do material fotocatalisador em suspensão. Para este ensaio foi utilizado também o sistema TS*A-0,02 em suspensão da solução do corante.

A Figura 42 apresenta os espectros de absorção do corante AM nos diferentes tempos reacionais na faixa de varredura localizada entre 400-800 nm. A Figura 43 apresenta o monitoramento dos picos registrados pelos espectros obtidos.

Figura 42 - Espectros de absorção molecular de AM para diferentes tempos de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador ($C_{AM\text{ inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{TS^*A-0,02} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



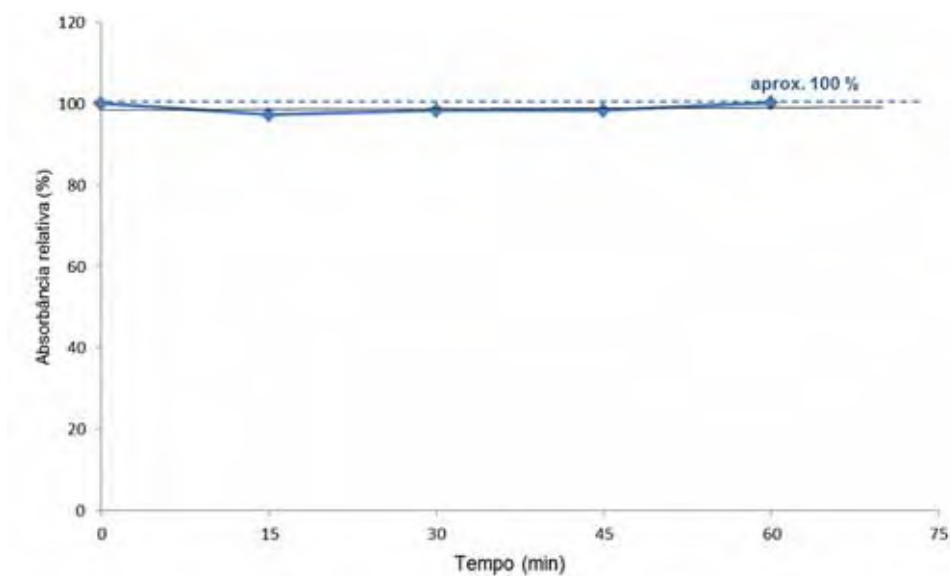
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Figura 43 observamos um comportamento dos picos de absorção máximo do corante AM que também é ajustado linearmente, no entanto, não é possível constatar decaimento destes picos em função do tempo reacional.

Observamos no tempo de 60 minutos de reação que não há diminuição da absorbância inicial do corante AM, diferente do observado para o corante RB, que no mesmo tempo diminuiu aproximadamente 8 %.

No mesmo gráfico podemos verificar que logo no ponto 15 minutos há diminuição equivalente a aproximadamente 3 % da absorbância inicial do corante com uma restituição desta perda de absorbância até o valor inicial.

Figura 43 - Decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio. Condições: ausência de luz e presença de fotocatalisador ($C_{AM \text{ inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{TS^*A-0,02} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Podemos perceber pela análise dos gráficos de decaimento dos picos de absorção referentes aos dois corantes (Figura 41 e 43), perfis distintos de remoção por adsorção na superfície do catalisador de composição $TS^*A-0,02$.

Apesar de ambos os corantes apresentarem características catiônicas, verificamos pelo perfil de remoção dos corantes nos ensaios realizados, características distintas entre eles na interação dos mesmos com a superfície dos catalisadores, de forma que a remoção do corante RB ocorreu de forma mais acentuada pelo processo de adsorção na superfície do sistema fotocatalisador (aproximadamente 8 % e descoloração) em relação ao corante AM, que praticamente não foi removido.

Com este estudo realizado pretende-se mostrar que a interação das moléculas dos corantes com os materiais catalisadores na reação fotocatalítica apresentam taxas de adsorção e estabelecimento de equilíbrios de adsorção diferentes em relação umas as outras.

A extensão da adsorção de corantes na superfície de fotocatalisadores depende de diversos fatores, como a concentração inicial do mesmo, sua natureza química, área superficial do fotocatalisador e o pH da solução.

Dentre os fatores enumerados, o pH da solução é um dos mais influentes no processo de adsorção do corante, por determinar a carga superficial do fotocatalisador. Se o pH da solução favorece o ponto isoelétrico da superfície do fotocatalisador, a adsorção do adsorbato será mínima.

Levando em conta que a superfície de TiO_2 em meio aquoso é repleta de grupos hidroxila, presentes pelo processo de adsorção dissociativa de moléculas de água, conferindo ao mesmo carga superficial negativa, podemos considerar que haverá maior adsorção superficial dos corantes num pH do meio que favoreça a característica hidrofílica da superfície de TiO_2 e conseqüentemente adsorção das moléculas de corante presentes no meio.^{18; 28} Em nossos ensaios manteve-se pH natural das soluções nas concentrações utilizadas de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ sem qualquer tipo de ajuste, encontrando para RB e AM pHs variando na faixa entre 6 e 7.

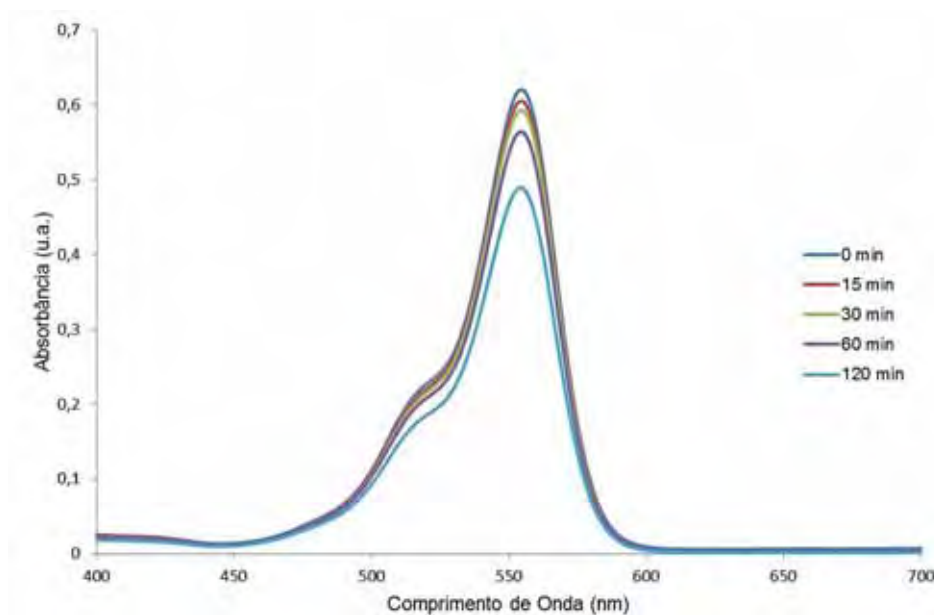
As pequenas áreas superficiais obtidas para os sistemas ternários (TS*A) próximas de $6 \text{ m}^2/\text{g}$, também apontam para um não favorecimento no processo de adsorção das moléculas de corante na superfície dos catalisadores. Todos os outros sistemas fotocatalisadores apresentaram perfis de decaimento semelhantes, por esta razão foram omitidos.

4.5.1.2 Irradiação de luz UV e ausência de fotocatalisador: estudo de fotólise direta

Os gráficos das Figuras 44 e 45 apresentam o experimento controle efetuado para o estudo de fotólise direta do corante RB por efeito de irradiação de luz ultravioleta na ausência de material fotocatalisador.

Pela Figura 44 são apresentados os espectros de absorção do corante RB nos diferentes tempos reacionais na faixa de varredura localizada entre 400-700 nm. A Figura 45 apresenta o monitoramento dos picos registrados pelos espectros obtidos.

Figura 44 - Espectros de absorção molecular de RB para diferentes tempos de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)

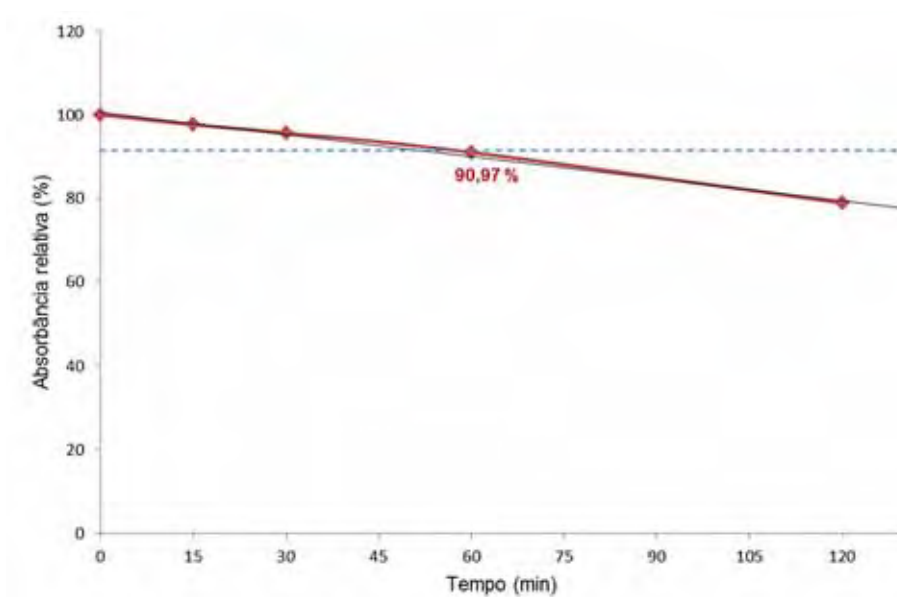


Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se pelo gráfico da Figura 45 que um decaimento de aproximadamente 9 % da absorbância inicial do corante RB no tempo reacional correlato de 60 minutos.

Observa-se pela análise do gráfico que o decaimento dos picos de absorvância se ajustam linearmente até um decréscimo de aproximadamente 21 % no tempo reacional referente à 120 minutos.

Figura 45 - Decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; borbulhamento contínuo de O_2)



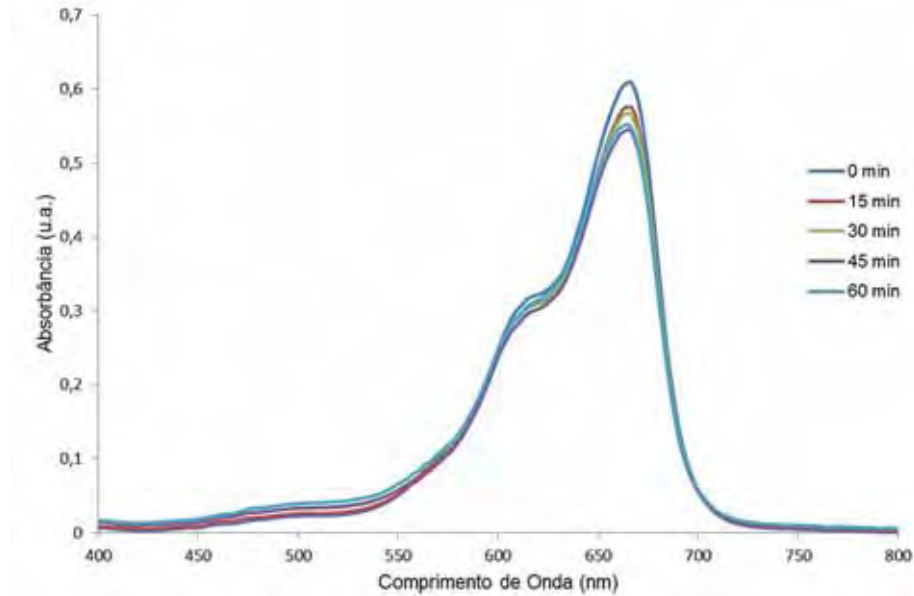
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos das Figuras 46 e 47 apresentam o experimento controle realizado para o estudo de fotólise direta do corante AM por efeito de irradiação de luz ultravioleta, na ausência de material fotocatalisador.

A Figura 46 apresenta os espectros de absorção do corante AM nos diferentes tempos reacionais na faixa de varredura localizada entre 400-800 nm. A Figura 47 apresenta o monitoramento dos picos registrados pelos espectros obtidos.

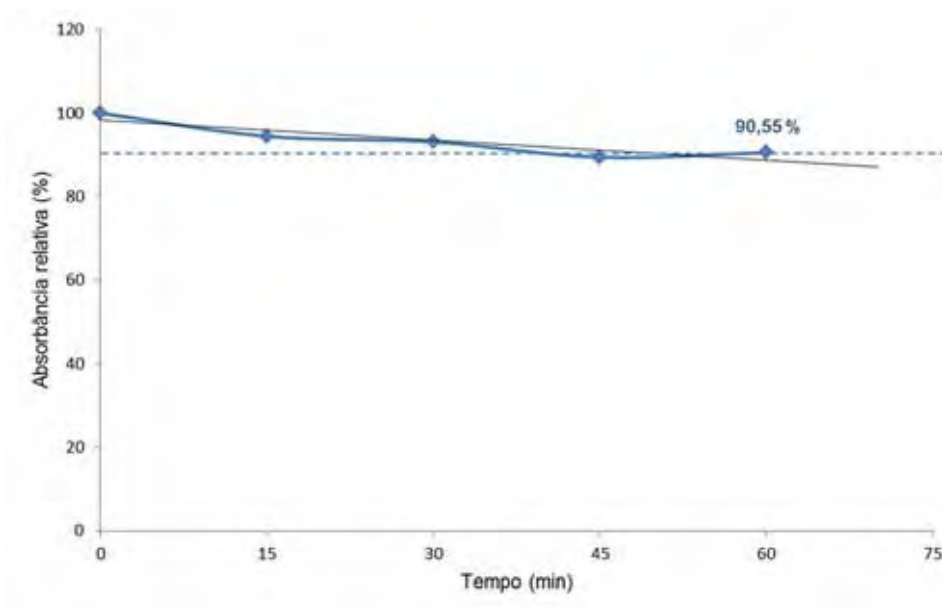
Verifica-se pelo gráfico da Figura 47 um decaimento de aproximadamente 9 % da absorvância inicial do corante AM no tempo reacional de 60 minutos.

Figura 46 - Espectros de absorção molecular de AM para diferentes tempos de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador (lâmpada UV Phillipis TUV 9W , $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{AM inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 - Decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio. Condições: irradiação de luz UV na ausência de fotocatalisador (lâmpada UV Phillipis TUV 9W , $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{AM inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Podemos verificar pela análise dos estudos de fotólise direta para os dois corantes ensaiados que na ausência dos fotocatalisadores a cinética de descoloração das soluções ensaiadas apresentam perfis muito próximos, com aproximadamente mesma porcentagem de descoloração (aprox. 9 %).

A disponibilização dos elétrons excitados das moléculas de corante para o O_2 borbulhado na solução com redução dos mesmos a radicais superóxidos oxidantes ($O_2\cdot^-$), pode ser uma das razões da degradação das moléculas de corante pelos radicais gerados em solução.

Dessa forma constatamos que fatores como adsorção de corante na superfície dos catalisadores e fotólise por incidência direta de radiação na ausência dos fotocatalisadores, possuem influência na cinética reacional dos processos de fotocatalise heterogênea estudados. Os decaimentos lineares registrados pelos estudos efetuados também permitem concluir que nas condições propostas e metodologia aplicada, a descoloração das soluções por fotólise direta e adsorção de corante pelo catalisador seguem cinética aparente de ordem zero.

4.5.2 Ensaio fotocatalítico das composições TS, TS*A e TA sob irradiação UV

4.5.2.1 Ensaio da composição binária TS

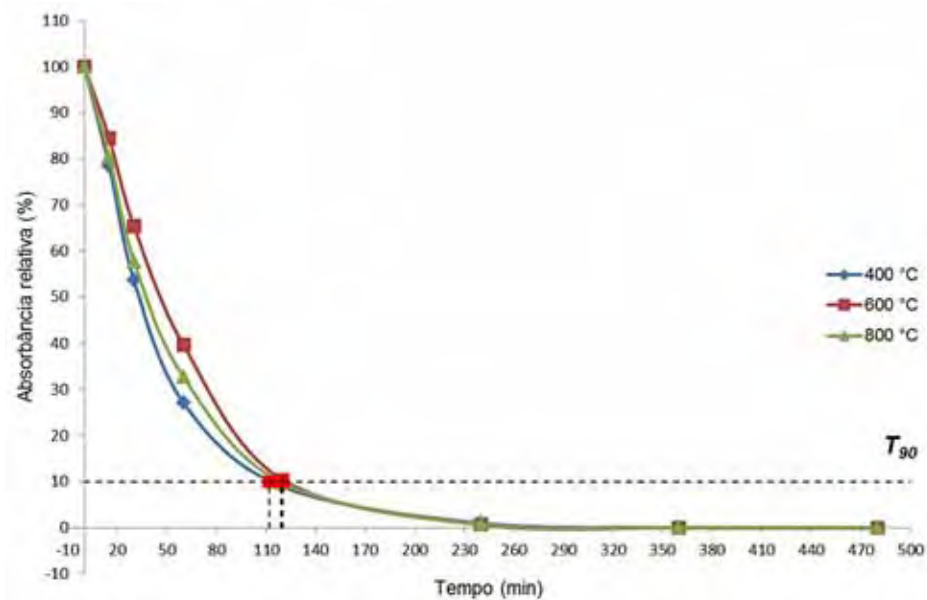
Antes do trabalho com as composições das misturas de sistemas ternários $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$, foram estudados, através da realização de ensaios de fotodegradação em Rodamina B, a fotoatividade de três composições distintas de sistemas binários $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$, preparadas cada uma sob três temperaturas distintas de tratamento térmico (400 °C, 600 °C, 800 °C): TS-25 (25 % $\text{TiO}_2 + 75\%$ SnO_2), TS-50 (50 % $\text{TiO}_2 + 50\%$ SnO_2), TS*-75 (75 % $\text{TiO}_2 + 25\%$ SnO_2). Totalizaram ao todo 9 composições.

Estes estudos foram realizados com objetivo de buscar a composição ótima na preparação dos sistemas ternários (TSA), assim como a temperatura ótima no tratamento térmico da composição. Os resultados encontrados nestes estudos justificam o fato da composição TS*A-75 ter sido escolhida como matriz na modificação por diferentes porcentagens molares de Ag_2O .

Todos os sistemas binários apresentados aqui foram preparados sob os mesmos procedimentos já descritos (Figura 7) com distinção das temperaturas de 600 °C e 800 °C que não foram inseridas no fluxograma do processo apresentado.

A Figura 48 apresenta o gráfico comparativo de decaimentos dos picos de absorvância do corante RB para ensaios realizados com a composição TS-25 preparada sob três temperaturas de tratamento térmico. Os gráficos de decaimento dos picos de corante tiveram como referência adotada para estudo comparativo dos resultados o tempo de descoloração de 90 % (T_{90}) da absorvância relativa inicial (%) do corante (linha demarcada em tracejado), de forma a estabelecermos um parâmetro de comparação entre o desempenho fotocatalítico dos sistemas TS e conseqüentemente chegarmos à composição binária ótima para modificação com Ag_2O .

Figura 48 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições TS-25 preparadas sob três temperaturas de tratamento 400 °C, 600 °C e 800 °C. Condições: (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{TS-25}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

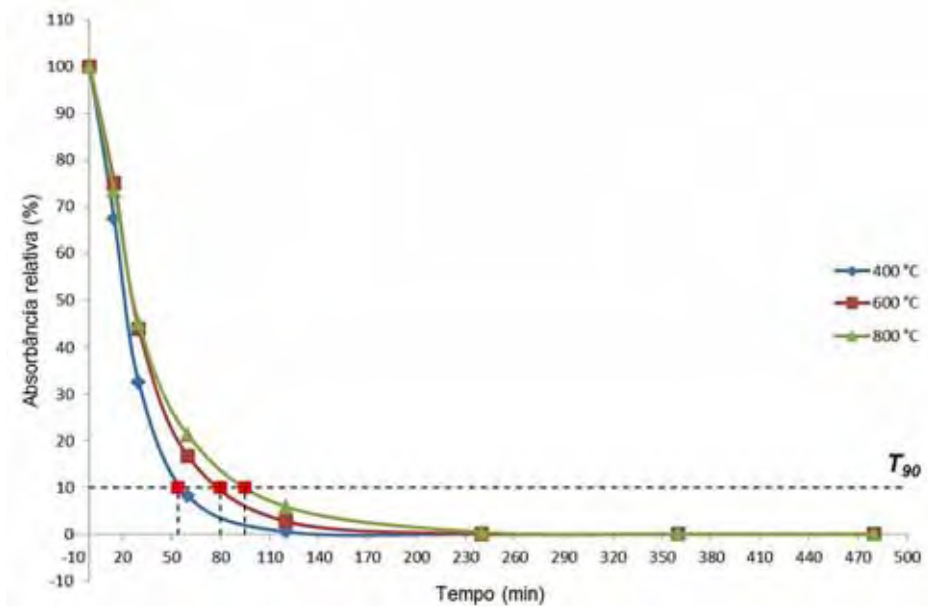
Tabela 9 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB para o sistema TS-25 preparado a 400 °C, 600 °C e 800 °C

Sistema	Tratamento térmico (°C)	T_{90} (min)	Desvio padrão
TS-25	400	112,0	4,4
TS-25	600	119,0	5,1
TS-25	800	120,0	4,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tomando a referência T_{90} nos resultados apresentados pelo gráfico da Figura 48 notamos proximidade no comportamento das curvas de decaimento para as diferentes temperaturas de preparação, com um melhor desempenho da composição preparada à temperatura de 400 °C.

Figura 49 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições TS-50 preparadas sob três temperaturas de tratamento 400 °C, 600 °C e 800 °C. Condições: (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{TS-50}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB para o sistema TS-50 preparado a 400 °C, 600 °C e 800 °C

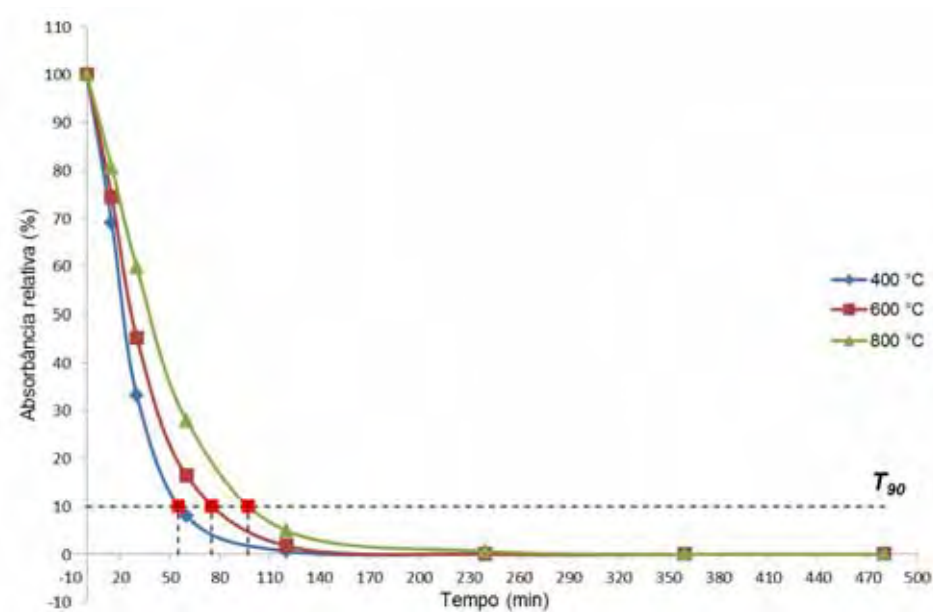
Sistema	Tratamento térmico (°C)	T_{90} (min)	Desvio padrão
TS-50	400	54,0	6,0
TS-50	600	80,0	2,5
TS-50	800	95,0	4,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os ensaios realizados para a composição TS-50 (Figura 49) a composição de melhor desempenho ($T_{90} = 54 \text{ minutos}/400 \text{ °C}$) foi superior às demais temperaturas de tratamento para o mesmo sistema e apresentou um decaimento no T_{90} com relação ao melhor resultado da composição TS-25 em aproximadamente 52 %.

Os resultados da Figura 50 apresentam a composição TS-75 com desempenho de decaimentos próximos aos TS-50 preparados sob as três temperaturas de tratamento térmico.

Figura 50 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições TS*-75 preparadas sob três temperaturas de tratamento 400 °C, 600 °C e 800 °C. Condições: (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{TS-75}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB para o sistema TS*-75 preparado a 400 °C, 600 °C e 800 °C.

Sistema	Tratamento térmico (°C)	T_{90} (min)	Desvio Padrão
TS-75	400	55,0	3,6
TS-75	600	75,0	5,1
TS-75	800	95,0	7,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por este estudo realizado podemos verificar que os sistemas TS-50 e TS*-75 apresentaram desempenhos superiores ao TS-25, em todas as temperaturas de preparo adotadas. Possivelmente o sistema TS-25 tenha apresentado menor desempenho nos resultados de T_{90} por possuir em sua composição uma porcentagem inferior do TiO_2 anatase, que é a espécie fotocatalisadora.

As composições TS-50 e TS-75 por possuírem maior porcentagem de TiO_2 anatase em suas composições, apresentaram melhores desempenhos de T_{90} nas três temperaturas de tratamento térmico aplicadas aos sistemas. Os resultados de T_{90} próximos entre esses sistemas podem ter relação com a razão entre as porcentagens de fases cristalinas anatase/rutilo, presentes em suas composições.

O sistema TS*-75 com tratamento de 400 °C, mesmo com porcentagem maior da fase anatase, apresentou decaimentos próximos ao TS-50. Estes resultados podem nos fornecer indícios de que a atividade fotocatalítica nem sempre tem relação direta com a porcentagem de fase anatase presente no sistema, visto que os DRX obtidos para as composições TS-50 e TS-75 (800 °C) não apresentaram transição das fases cristalinas iniciais.

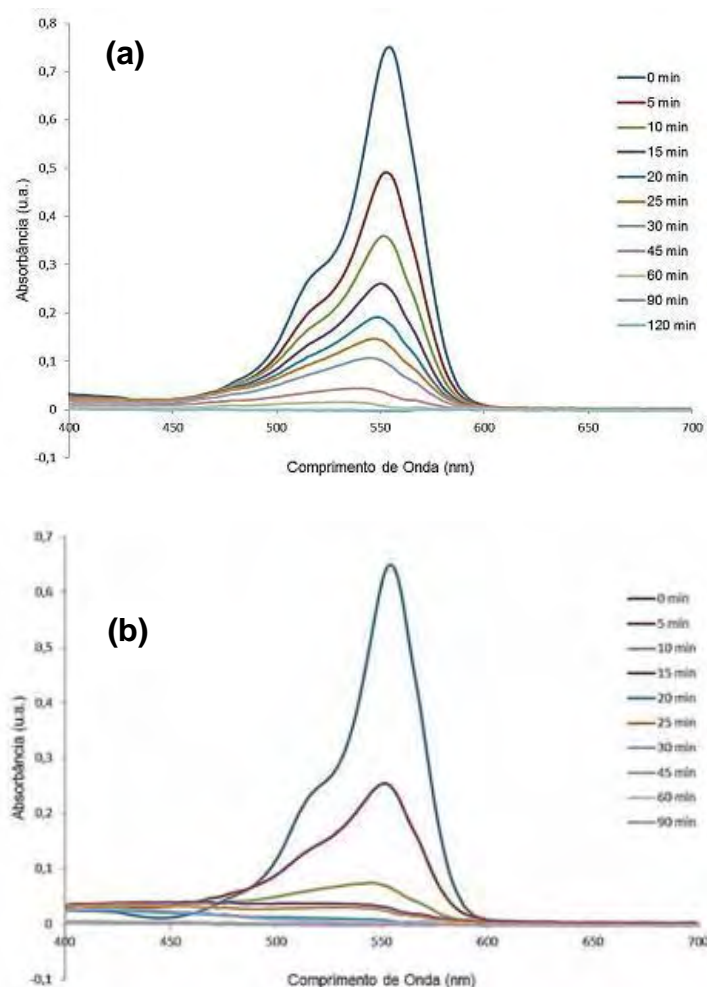
Para todos os sistemas ensaiados nota-se diminuição nos desempenhos de descoloração de RB em função do aumento das temperaturas de tratamento dos materiais. O aumento de temperatura de preparação pode ter resultados na diminuição das áreas superficiais dos sistemas por um aumento no processo de união das partículas, com formação de maior número de aglomerados.

O sistema TS*-75 tratado a 400 °C, por apresentar um dos melhores resultados de T_{90} (55 min), assim como por possuir uma razão de porcentagens molares entre as fases anatase/rutilo de 75/25, próxima à razão entre as fases presentes no óxido P25 (80/20), foi escolhido para a etapa de preparação dos sistemas modificados por Ag_2O .

4.5.2.2 Ensaios fotocatalíticos com Rodamina B

Na Figura 51 são apresentados os espectros de absorção de RB nos ensaios de descolorção utilizando o óxido P25 (Figura 51 (a)) e o sistema TS*A-1,0 (Figura (b)). Foram tomados os picos de absorção em cada tempo de retirada de alíquota para a construção dos gráficos de decaimento da absorção do corante para as diferentes composições de sistemas preparados. Para os ensaios desse corante não se observou um deslocamento pronunciado dos picos de absorção de RB.

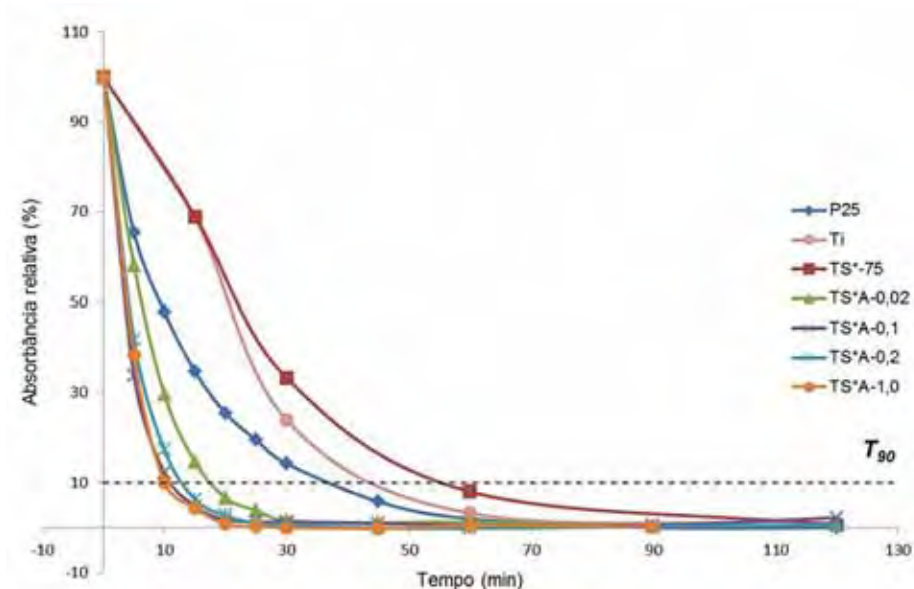
Figura 51 - Espectros de absorção molecular de RB para diferentes tempos de ensaio utilizando os sistemas: (a) P25 e (b) TS*A-1,0. Condições: (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{fotocatalisador}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico 52 são apresentados juntamente com os decaimento dos picos de RB referentes aos sistemas TS*A ensaiados, resultados obtidos para a referência comercial adotada, o TiO₂ P25, assim como resultado obtidos para a composição do óxido puro TiO₂ (marca Synth) e composição binária TS*-75.

Figura 52 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de RB ($\lambda = 554 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições P25; Ti; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2 e TS*A-1,0. Condições: (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{fotocatalisador}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O₂)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 12 relacionamos os tempos referentes ao decaimento de 90 % absorbância inicial (T_{90}) do ensaio com o intuito de verificarmos os sistemas de maior eficiência no processo de descoloração do corante. Também são apresentados na Tabela 12 os desvios padrão para os valores de T_{90} das triplicatas de cada sistema.

Tabela 12 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de RB para os sistemas P25, TS*-75, TS*A-0,02, TS*A-0,1, TS*A-0,2 e TS*A-1,0

Sistema	T_{90} (min)	Desvio padrão
P25	38	2,1
Ti	44	2,4
TS*-75	55	3,6
TS*A-0,02	19	3,2
TS*A-0,1	12	2,1
TS*A-0,2	14	2,8
TS*A-1,0	11	5,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios de degradação de RB, podemos observar que todas as composições ternárias preparadas obtiveram uma eficiência de descoloração do corante maior que o P25, apesar dos valores de área superficial obtidos (Tabela 8) se apresentarem inferiores ao P25 da ordem de 8 vezes. A composição TS*-75, desprovida da presença do óxido de prata, apresentou T_{90} de 4 a 5 vezes maior que os resultados para os sistemas ternários.

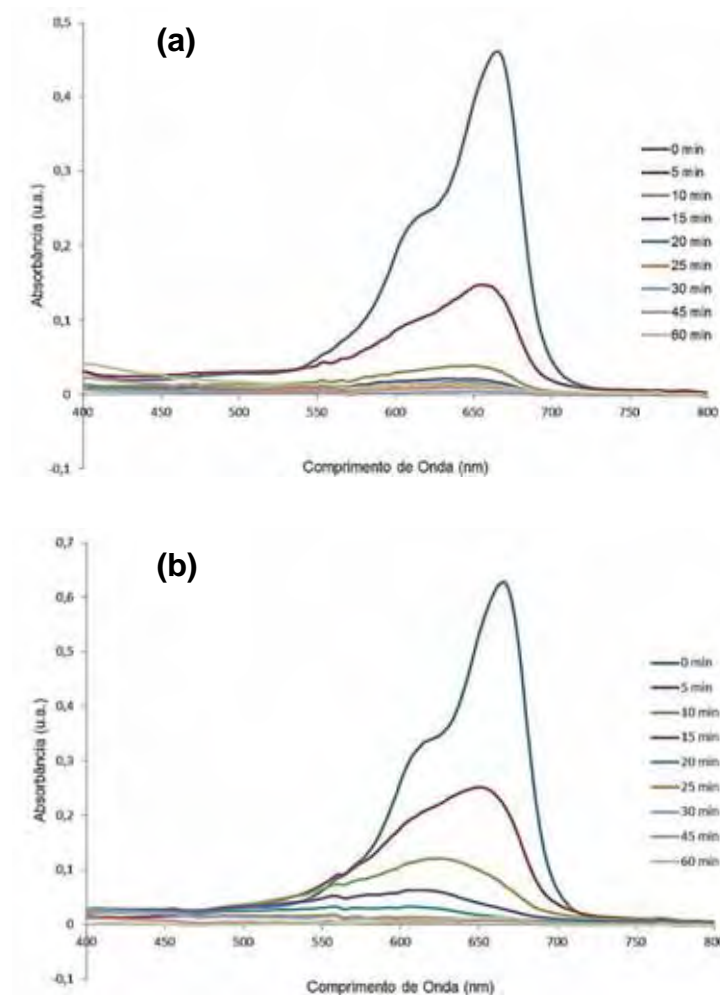
Verifica-se na comparação entre os tempos de decaimento de Ti e TS*-75, que a adição de SnO_2 a matriz TiO_2 anatase puro refletiu num resultado de T_{90} superior ao observado para o sistema Ti. Com a inserção do Ag_2O ao sistema TS*-75, observa-se diminuição nos T_{90} em função do aumento das porcentagens do óxido de prata, o que indica ação cooperativa das partículas constituintes do sistema ternário potencializando as reações fotocatalíticas.

Atribui-se este efeito cooperativos entre as partículas de óxidos dos sistemas ternários à ação da prata metálica que estaria favorecendo o processo catalítico destes sistemas, tanto por ação na união das partículas de TiO_2 e SnO_2 , como também pelos clusters de Ag/AgO estarem atuando na superfície destes materiais facilitando o transporte dos elétrons foto gerados às espécies oxidantes do meio reacional. Nota-se pelo desempenho dos ensaios dos sistemas ternários que não há uma relação linear entre o aumento da porcentagem de Ag_2O e o decaimento do T_{90} do sistema.

4.5.2.3 Ensaios fotocatalíticos com Azul de Metileno

Na Figura 53 são apresentados os espectros de absorção de AM nos ensaios de descolorção utilizando o óxido P25 (Figura 53 (a)) e o sistema TS*A-1,0 (Figura (b)). Para os ensaios desse corante observa-se um deslocamento dos picos de absorção de AM provavelmente em função da quebra da estrutura molecular do corante e modificação do padrão de absorção observado inicialmente para o cromóforo.

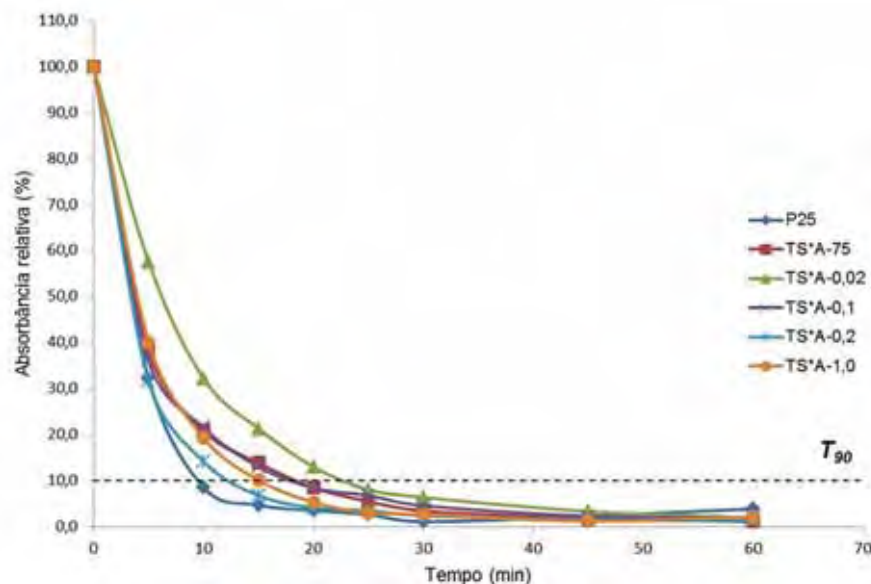
Figura 53 - Espectros de absorção molecular de AM para diferentes tempos de ensaio utilizando os sistemas: (a) P25 e (b) TS*A-1,0. Condições: (lâmpada UV STARLUX G4T5 4 W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{RB inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{fotocatalisador}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico 54 são apresentados juntamente com os decaimento dos picos de AM referentes aos sistemas TS*A ensaiados, resultados obtidos para a referência comercial adotada, o TiO₂ P25, assim como resultado obtidos para a composição binária TS*-75.

Figura 54 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições P25; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2 e TS*A-1,0. Condições: (lâmpada UV Phillips TUV 9W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{AM inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{fotocatalisador}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O₂)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 13 foram relacionados os tempos referentes ao decaimento de 90 % (T_{90}) absorbância inicial do ensaio com o intuito de verificarmos os sistemas de maior eficiência no processo de descoloração do corante. Também são apresentados nesta tabela os desvios padrão para os valores de T_{90} das triplicatas de cada sistema.

Tabela 13 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de AM para os sistemas P25, TS*-75, TS*A-0,02, TS*A-0,1, TS*A-0,2 e TS*A-1,0

Sistema	T_{90} (min)	Desvio padrão
P25	10,4	1,1
TS*-75	17,5	1,4
TS*A-0,02	24	1,4
TS*A-0,1	18	1,1
TS*A-0,2	13	1,8
TS*A-1,0	15	0,1

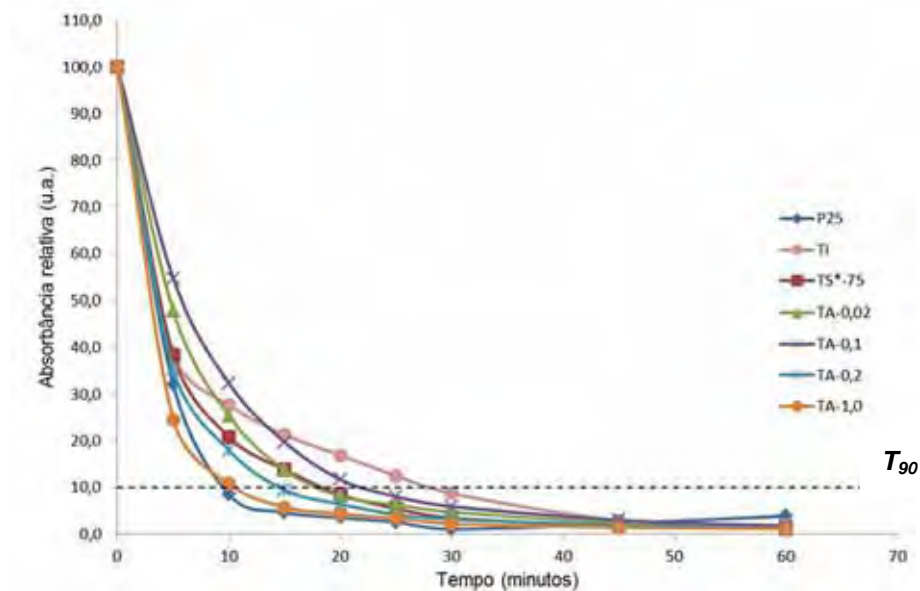
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios de degradação de AM, podemos observar que todas as composições ternárias preparadas obtiveram resultados de T_{90} próximas, contudo superiores ao P25. No ensaio da composição TS*-75 frente a descoloração do AM podemos verificar diminuição de aproximadamente 3 vezes de seu T_{90} com relação ao ensaio realizado para RB.

A diferença dos resultados de desempenho de descoloração para os dois corantes testados pode ser justificada tanto pela diferenças estruturais constatadas entre as duas moléculas orgânicas, assim como pela diferença nos arranjos dos reatores utilizados para os ensaios de cada corante.

Com o objetivo de estudar apenas o efeito da adição de Ag_2O ao TiO_2 anatase, na ausência de composição de SnO_2 , foram realizados ensaios fotocatalíticos utilizando as composições TA preparadas (Figura 55) frente a descoloração do corante AM. Estes experimentos tiveram por objetivo verificar a efetividade do papel do SnO_2 no efeito cooperativo entre as partículas de óxidos dos sistemas ternários TS*A através da comparação entre os resultados dos ensaios de TA e TS*A na descoloração de AM.

Figura 55 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de AM ($\lambda = 668 \text{ nm}$) em função do tempo de ensaio para as composições P25; Ti; TA-0,02; TA-0,1; TA-0,2 e TA-1,0. Condições: (lâmpada UV Phillipis TUV 9W, $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$; $C_{\text{AM inicial}} = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{fotocatalisador}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, borbulhamento contínuo de O_2)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 53 se encontram relacionados os resultados graficados dos ensaios de fotodegradação do corante orgânico AM utilizando as composições de fotocatalisadores dos sistemas TA.

Neste gráfico são apresentados juntamente com os decaimento dos picos de AM referentes aos sistemas TA ensaiados, os resultados obtidos para a referência comercial adotada, TiO_2 P25, assim como resultado obtidos para a composição Ti (TiO_2 Synth).

Tabela 14 - Tempos de decaimento T_{90} dos picos de absorção de AM para os sistemas P25, TS*-75, TA-0,02, TA-0,1, TA-0,2 e TA-1,0

Sistema	T_{90} (min)	Desvio padrão
P25	10,4	1,1
Ti	27,5	8,1
TA-0,02	16	2,1
TA-0,1	15	4,6
TA-0,2	13,5	0,7
TA-1,0	9,8	1,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

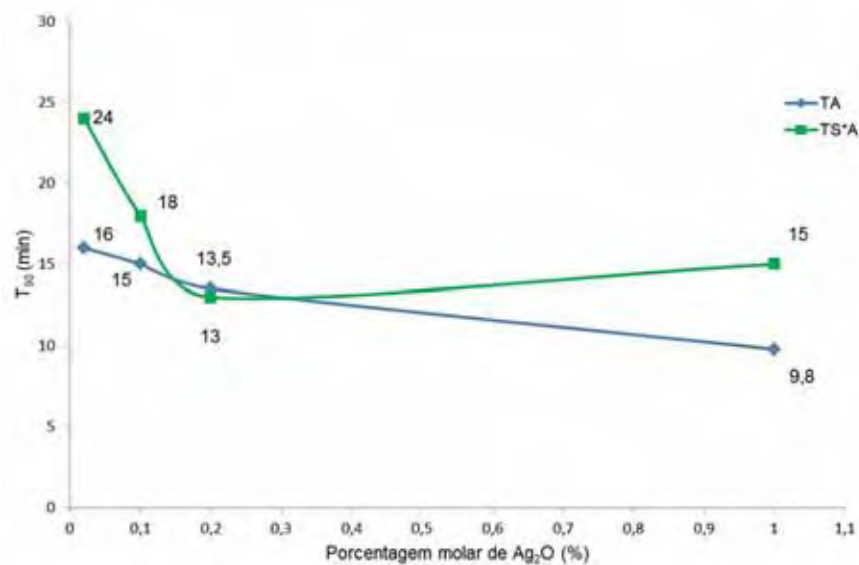
Na Tabela 14 relacionamos os tempos referentes ao decaimento de 90 % (T_{90}) da absorbância inicial para os ensaios de TA, com o intuito de verificarmos os melhores desempenhos fotocatalíticos nas condições aplicadas. Também são apresentados nesta tabela os desvios padrão para os valores de T_{90} das triplicatas de cada sistema.

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios de degradação de AM podemos observar que todas as composições TA preparadas obtiveram resultados de T_{90} próximas, porém maiores que o obtidos para o P25, à exceção do sistema TS*A-1,0 que apresentou um desempenho levemente melhor que o TiO_2 comercial referênciando apresentando T_{90} de 9,8 minutos.

O gráfico da Figura 56, que apresenta os T_{90} dos sistemas TS*A e TA em função da composição de Ag_2O de cada sistema, permite avaliarmos comparativamente os desempenhos dos sistemas. Podemos notar que os sistemas TA apresentam um decaimento que pode ser ajustado linearmente, diferente dos sistemas TS*A, que apresentam um comportamento de decaimento linear somente até a composição TS*A-0,2, apresentando um aumento de aproximadamente 13 % no T_{90} referente a composição de maior porcentagem de Ag_2O (TS*A-1,0).

Podemos analisar pelo perfil das curvas apresentadas no gráfico da Figura 54 que o aumento na porcentagem de Ag_2O na composição dos sistemas TA e TS*A refletem em diminuição dos T_{90} para os ensaios realizados com o corante AM.

Figura 56 - Gráfico comparativo dos T_{90} obtidos para as composições TSA e TA nos ensaios de descoloração de AM



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de desvio padrão obtidos para ensaios dos sistemas TS*A e TA provavelmente são fatores determinantes no desvio das curvas em relação ao comportamento real das mesmas. É relevante ressaltar que os sistemas de composição TS*A e TA apresentaram resultados similares de desempenho fotocatalítico frente a descoloração do corante AM. Os sistemas TA apresentaram áreas superficiais inferiores em aproximadamente 7 vezes as composições TS*A, e da ordem de 50 vezes menor que o óxido referência P25.

Os resultados obtidos para os estudos de descoloração indicam que a área superficial dos sistemas fotocatalisadores preparados pelo método de mistura de óxidos comerciais não é fator preponderante na eficiência das reações fotocatalíticas realizadas nas condições estabelecidas neste trabalho.

4.5.3 Estudo cinético

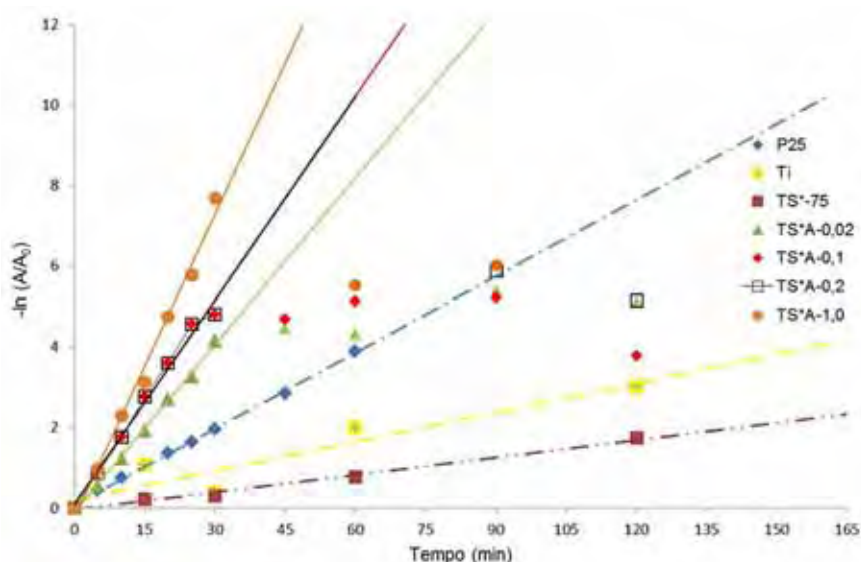
A Figura 55 apresenta o estudo cinético das curvas obtidas para os ensaios de descoloração do corante RB. Para as respectivas regressões lineares foram inseridos apenas os pontos dos sistemas fotocatalisadores TS*A ensaiados até o

tempo de 30 minutos de forma a obtermos equações com ajustes lineares razoáveis ($R^2 \approx 0,99$). O gráfico apresenta todos os pontos obtidos, porém, aqueles acima de 30 minutos ficaram de fora da regressão por desviarem do modelo cinético L-H. Na tentativa de ajustar todos os pontos ao modelo, verificou-se a obtenção de equações de reta com R^2 muito abaixo de 0,99; o que comprova os desvios destes pontos do modelo adotado.

Na Tabela 15 estão relacionadas as constantes cinéticas para os resultados obtidos pelas curvas do gráfico da Figura 57. Pelos valores de K' encontrados podemos verificar que há um aumento gradativo destes valores em função do aumento da percentagem de Ag_2O na composição dos sistemas.

Os valores de K' encontrados para os sistemas ternários TS*A ensaiados com o corante RB foram todos superiores em mais de 50 % ao encontrado para o óxido P25 ($0,063 \text{ min}^{-1}$), indicando que a cinética reacional de descoloração deste corante pelos fotocatalisadores ternários preparados foram superiores à do óxido P25.

Figura 57 - Análise cinética das taxas de descoloração de Rodamina B nos ensaios fotocatalíticos das composições P25; Ti; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2 e TS*A-1,0



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos resultados também obtivemos um valor da constante cinética para o sistema TS*-75 inferior ao obtido para o TiO₂ anatase puro (Ti), indicando um decaimento na cinética de reação de descoloração de RB para o sistema binário.

Tabela 15 - Constantes cinéticas dos ensaios fotocatalíticos de descoloração do corante RB

Sistema	K' (min ⁻¹)
P25	0,063
Ti	0,024
TS*-75	0,015
TS*A-0,02	0,138
TS*A-0,1	0,169
TS*A-0,2	0,169
TS*A-1,0	0,251

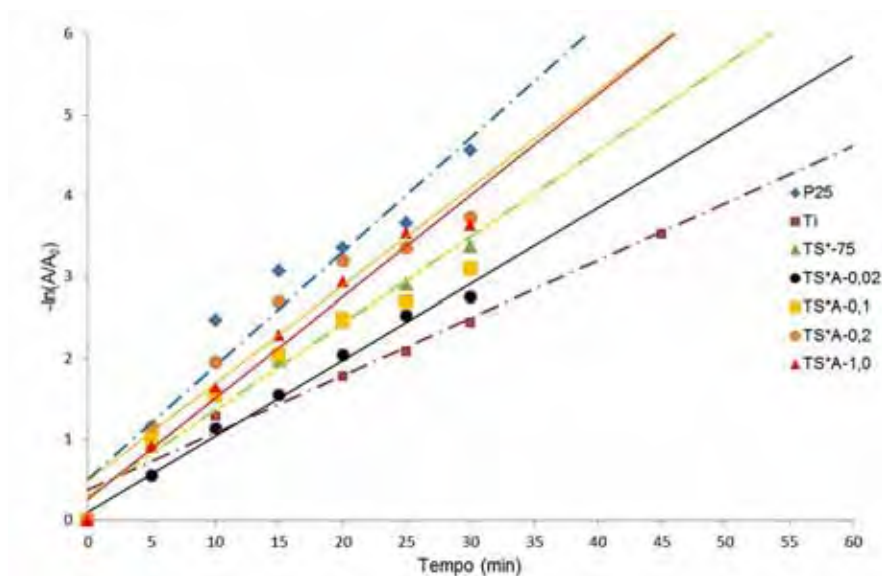
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se por estes resultados que o aumento da porcentagem de Ag₂O ao sistemas TS*75 para a formação dos sistemas ternários, contribuiu para o aumento da cinética reacional e conseqüentemente para os aumentos de K' das reações de descoloração do corante RB. A presença das espécies de prata nos sistemas ternários, evidenciada pelos DRX, XPS e FEG-SEM, intensificaram o desempenho das reações fotocatalíticas pela contribuição no aumento de recombinação do par e^-_{BV} / h^+_{BV} fotogerados.

O estudo cinético realizado para as composições TA e TS*A frente a descoloração do corante AM sob ativação por luz UV está apresentado pelas regressões lineares apresentadas no gráfico da Figura 58 e 59. Nestes gráficos foram tomadas as mesmas medidas adotadas para o estudo demonstrado pelo gráfico da Figura 55, sendo inserido apenas os pontos referentes aos tempos de ensaio até 30 minutos, de forma a evitarmos os desvios do modelo de L-H para reações de pseudo-primeira ordem.

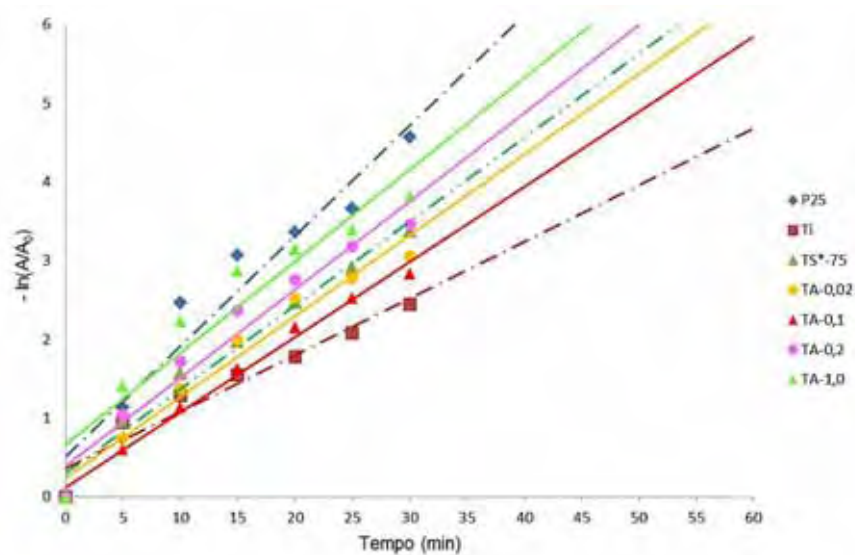
As constantes cinéticas obtidas para este estudo estão relacionadas na Tabela 16.

Figura 58 - Análise cinética das taxas de descoloração de Azul de Metileno nos ensaios fotocatalíticos das composições P25; Ti; TS*-75; TS*A-0,02; TS*A-0,1; TS*A-0,2; TS*A-1,0



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59 - Análise cinética das taxas de descoloração de Azul de Metileno nos ensaios fotocatalíticos das composições P25; Ti; TS*-75; TA-0,02; TA-0,1; TA-0,2 e TA-1,0



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos resultados da Tabela 16 notamos aumentos de K' em função do aumento da porcentagem molar de Ag_2O na composição dos sistemas TS^*A . Para os sistemas TA notamos o mesmo comportamento, com exceção do sistema TA-0,1 ($0,095 \text{ min}^{-1}$) que apresentou valor inferior ao obtido para o sistema de menor composição em porcentagem molar de Ag_2O , TA-0,02 ($0,103 \text{ min}^{-1}$).

Os resultados dos sistemas TA e TS^*A de forma geral apresentaram valores de K' superiores aos obtidos para Ti e $\text{TS}^*\text{-75}$ e levemente inferiores ao P25. Quando comparados as constantes cinéticas dos sistemas TA em relação a TS^*A , para o estudo com Azul de Metileno, notamos que os sistemas ternários apresentaram resultados levemente superiores de K' , à exceção do sistema TA-0,02 que apresentou constante maior que a respectiva composição do sistema ternário $\text{TS}^*\text{A-0,02}$ ($0,103 \text{ min}^{-1}$ e $0,094 \text{ min}^{-1}$ respectivamente).

A constante do sistema $\text{TS}^*\text{-75}$ apresentou resultado superior ao encontrado para Ti ($0,107 \text{ min}^{-1}$ e $0,071 \text{ min}^{-1}$ respectivamente) indicando cinética reacional superior do sistema binário em relação ao óxido TiO_2 anatase puro (Ti) na descoloração do corante AM.

Tabela 16 - Constantes cinéticas dos ensaios fotocatalíticos de descoloração do corante AM

Sistema	K' (min^{-1})
P25	0,140
Ti	0,071
$\text{TS}^*\text{-75}$	0,107
$\text{TS}^*\text{A-0,02}$	0,094
$\text{TS}^*\text{A-0,1}$	0,107
$\text{TS}^*\text{A-0,2}$	0,121
$\text{TS}^*\text{A-1,0}$	0,125
TA-0,02	0,103
TA-0,1	0,095
TA-0,2	0,112
TA-1,0	0,117

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de constantes cinéticas obtidos para os estudos efetuados com duas espécies distintas de corantes orgânicos indicam mecanismos reacionais diferenciados para as duas substâncias. Estes mecanismos envolvem reações entre as espécies orgânicas e os radicais oxidantes presentes em solução após diferentes situações reacionais que envolvem diferentes formas de adsorção destas espécies na superfície dos fotocatalisadores.

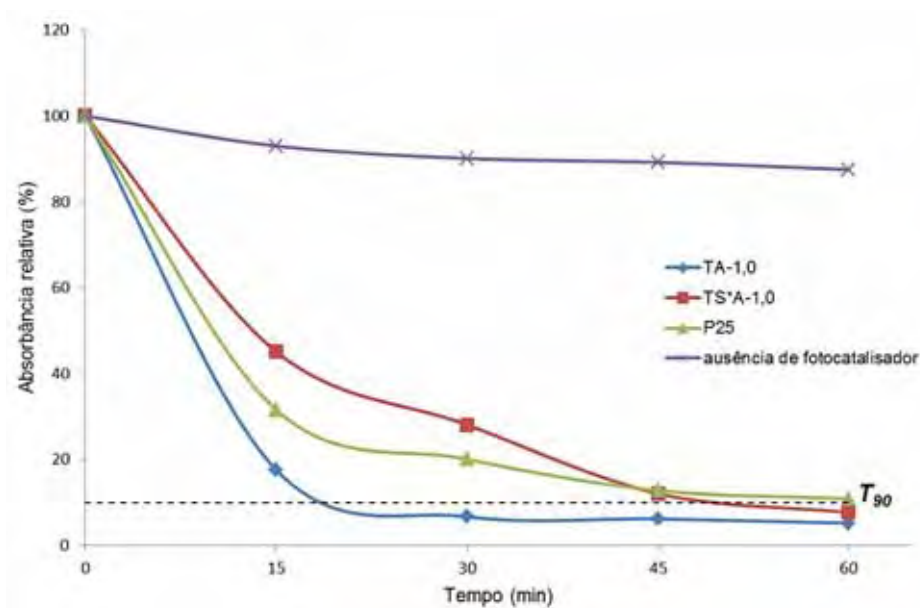
Os resultados das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios de descoloração dos corantes RB e AM demonstram que os sistemas ternários TS*A apresentam cinética superior ou equivalente ao P25 e superiores as cinéticas obtidas para os sistemas TA, demonstrando que a ação sinérgica dos óxidos TiO_2 , SnO_2 e Ag_2O (Ag/AgO) pelos mecanismos já elucidados, potencializa o efeito fotocatalítico em meio reacional para os dois corantes testados.

4.5.4 Ensaios fotocatalíticos das composições TS, TS*A e TA sob luz solar

Os fotocatalisadores TS*A-1,0 e TA-1,0 foram ensaiados frente à degradação de AM sob ativação solar; além dessas composições, o óxido comercial P25 também foi testado para efeito comparativo, além de um ensaio utilizando apenas a solução do corante na ausência de fotocatalisador para estudo de fotólise direta, como o efetuado para os ensaios de descoloração sob irradiação de luz ultravioleta.

O gráfico comparativo dos desempenhos de descoloração do AM frente ativação por luz solar é apresentado na Figura 60. O ensaio realizado na ausência de fotocatalisador obteve um T_{90} de 87,5 minutos, tempo menor que o encontrado para o mesmo estudo sob irradiação UV ($T_{90} = 90,6$ minutos) e apresenta também um comportamento de decaimento que pode ser ajustado linearmente.

Figura 60 - Gráfico comparativo de decaimento dos picos de absorção molecular de Azul de Metileno ($\lambda = 668$ nm) em função do tempo de ensaio para as composições P25; TA-1,0; TS*A-1,0. Condições: (ativação por incidência de luz solar às 16:00 hrs dos dias 31/10/2010 e 01/11/2010; $C_{AM\ inicial} = 0,01$ mmol L⁻¹; $C_{fotocatalisador} = 100$ mg L⁻¹, borbulhamento contínuo de O₂)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A composição TA-1,0 apresentou T_{90} de 18,5 minutos, tendo a composição ternária TS*A-1,0, apresentando T_{90} de 47 minutos, superior ao tempo encontrado para a referência P25 que descoloriu o corante em 58 minutos.

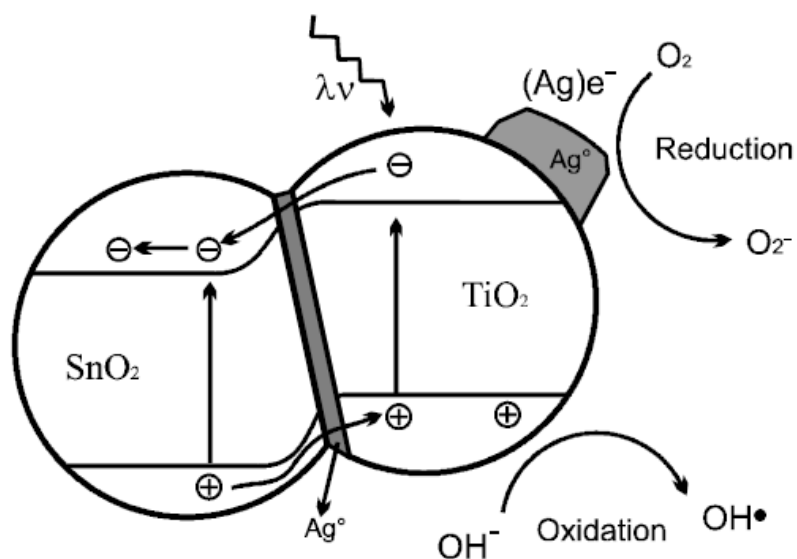
Por estes experimentos foi possível verificar que os sistemas fotocatalisadores TA e TS*A apresentaram fotoatividade frente à descoloração do corante AM, com valores de T_{90} menores que encontrados nas mesmas condições reacionais para o P25.

Os referidos resultados indicam uma provável atividade dos materiais produzidos por radiação situada na faixa de 320 a 400 nm, que representa a faixa de atuação da radiação classificada como UV-A, representando aproximadamente 99 % do que efetivamente incide sobre a superfície terrestre.

4.5.5 Modelo de ação sinérgica

A análise dos resultados de caracterização dos fotocatalisadores preparados, assim como dos ensaios de fotoatividade frente a degradação dos corantes orgânicos utilizados neste trabalho permitiu a elaboração de um modelo descritivo da interação sinérgica das partículas constituintes nos sistemas de óxidos ternários desenvolvidos (Figura 61). Por tal modelo entendemos que a prata metálica presente advinda da redução do óxido de prata (Ag_2O) comercial durante o tratamento térmico dos sistemas fotocatalisadores ternários, vem atuando na união das partículas de TiO_2 e SnO_2 , funcionando como um condutor metálico facilitador do transporte eletrônicos entre as duas espécies, o que foi evidenciado pela diminuição da área superficial observada para os sistemas em função da adição do modificador Ag_2O . O fenômeno por sua vez favorece o acúmulo de elétrons foto gerados nas partículas de SnO_2 e de buracos foto gerados nas partículas de TiO_2 , possibilitando assim o aumento do tempo de recombinação do par $e^-_{(BV)}/h^+_{(BV)}$ foto gerados.

Figura 61 - Mecanismo de oxidação fotocatalítica no sistema $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ modificado com Ag_2O ativado por radiação UV.



Fonte: Perazolli et al. (2010).⁴⁸

A prata metálica acumulada na superfície das partículas atua intermediando o processo de condução eletrônica para a redução de O_2 dissolvido em solução e conseqüentemente favorecendo o processo redox no que diz respeito ao aumento das espécies oxidantes (radical hidroxila), o que por sua vez intensificaria a oxidação das moléculas orgânicas presentes no meio.

Tendo em vista a importância da área superficial para processos de fotocatalise heterogênea, podemos inferir pelas baixas áreas superficiais S_{BET} (aproximadamente $6,0 \text{ m}^2/\text{g}$) obtidas para os fotocatalisadores preparados pelo método de mistura de óxidos comerciais e tratados termicamente a temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, que as atividades obtidas para estes sistemas se devem mais ao efeito sinérgico elucidado pelo modelo proposto da Figura 59, do que necessariamente pela disponibilidade de sítios ativos reacionais, como o encontrado para materiais como o óxido P25 com área superficial S_{BET} de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 CONCLUSÃO

Foram obtidos sistemas fotocatalisadores ternários de baixo custo pelo método de mistura óxidos e tratamento térmico (400 °C) utilizando TiO₂, SnO₂, e Ag₂O de procedência comercial. Tais sistemas apresentaram fotoatividades superiores ao óxido comercial P25 (referência adotada) na descoloração do corante Rodamina B e fotoatividades similares ao P25 na degradação do corante Azul de Metileno.

Os desempenhos similares dos sistemas preparados em relação ao óxido P25 demonstram que as baixas áreas superficiais ($S_{\text{BET}} \approx 6,0 \text{ m}^2/\text{g}$) obtidas não representaram fator limitante nas atividades fotocatalíticas do material.

Através das evidências obtidas pela análise dos dados de caracterização e dos ensaios de degradação fotocatalítica foi possível a proposição de um modelo descritivo da interação dos três óxidos presentes nas composições preparadas. Pelo modelo pudemos inferir a funcionalidade da prata no sistema, que além de unir as partículas de TiO₂ e SnO₂ aumentando o transporte eletrônico entre os mesmos, promove a condução eletrônica na superfície das partículas de TiO₂ pela deposição de clusters de espécies de prata e favorece a formação de radicais superóxidos (O₂^{•-}). Estas ações atuam conjuntamente promovendo o aumento do tempo de recombinação do par elétron (e⁻_{BV}) / buraco (h⁺_{BC}) fotogerados e conseqüentemente o desempenho da cinética reacional de descoloração dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno.

5.1 Proposta para trabalhos futuros:

- Aumento da área superficial dos sistemas fotocatalisadores;
- Realização de medidas de reflectância difusa para obtenção dos band-gaps referentes aos fotocatalisadores ternários obtidos neste trabalho;
- Investigação por FEG-SEM/EDS a deposição de clusters de Ag/AgO na superfície dos sistemas fotocatalisadores ternários;

- Análise aprofundada dos mecanismos de promoção da atividade fotocatalítica pela interação dos óxidos TiO_2 , SnO_2 e cluster de Ag/AgO ;
- Estudo das taxas de mineralização dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno por análises de Carbono Orgânico Total;
- Desenvolvimento de um método de imobilização do sistema fotocatalisador ternário para utilização em um reator de leito fixo usado em processos de desinfecção de água e ar;
- Modificação da estrutura cristalina por solução sólida de outros metais;
- Substituição do SnO_2 por um semicondutor com fotoatividade na região do visível.

REFERÊNCIAS

- 1 COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo, anexo III, série relatórios, índices de qualidade das águas**. 2007. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>. Acesso em: 08 fev. 2012.
- 2 TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno 3: Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos**. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/>>. Acesso em: 13 fev. 2010.
- 3 PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.
- 4 AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, out./dez. 2009.
- 5 CHAN, S. H. S.; WU, T. Y.; JUAN, J. C.; TEH, C. Y. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 9, p. 1130-1158, Apr. 2011.
- 6 HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents - a review. **Mutation Research, Reviews in Genetic Toxicology**, v. 277, n. 2, p. 91-138, 1992.
- 7 BROWN, M. A.; DEVITO, S. C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 249-324, 1993.
- 8 RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1/3, p. 10-18, 2009.
- 9 VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.
- 10 DOMENECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. Buenos Aires: Cooperacion Iberoamericana, 2001. Cap. 1, p. 3-26.
- 11 HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5/7, p. 361-77, 1993.
- 12 MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417-425, Jan. 1993.

- 13 PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.
- 14 PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 10, p. 628-631, 1983.
- 15 MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 1-35, 1997.
- 16 KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.
- 17 FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.
- 18 ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
- 19 HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.
- 20 QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media. In: STOYTICHEVA, M. (Ed.). **Pesticides: formulations, effects, fate**. 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/pesticides-formulations-effects-fate/advanced-oxidation-processes-aops-forremoval-of-pesticides-from-aqueous-media>>. Acesso em: 17 out. 2012.
- 21 ZHOU, W.; LIU, H.; WANG, J.; LIU, D.; DU, G.; CUI, J. Ag₂O/TiO₂ nanobelts heterostructure with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 8, p. 2385-2392, 2010.
- 22 HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D.; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, n. 1/2, p. 25-40, Mar. 2009.
- 23 CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2/3, p. 186-205, 2005.
- 24 GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

- 25 CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 783-792, 2010.
- 26 MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.
- 27 OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2/3, p. 179-182, 2010.
- 28 DEGUSSA, AEROSIL & SILANES. **Technical Information TI 1243**: titanium dioxide P25 as photocatalyst, 1-1243-0. Parsippany-Troy Hills, 2002. 12 p.
- 29 LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KISIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75-90, 2002.
- 30 REHMAN, S.; ULLAH, R.; BUTT, A. M.; GOHAR, N. D. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2/3, p. 560-569, 2009.
- 31 YANG, J.; LI, D.; WANG, X.; YANG, X. J.; LU, L. D. Rapid synthesis of nanocrystalline TiO₂/SnO₂ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 165, n. 1, p. 193-198, 2002.
- 32 CAO, Y.; ZHANG, X.; YANG, W.; DU, H.; BAI, Y.; LI, T.; YAO, J. A bicomponent TiO₂/SnO₂ particulate film for photocatalysis. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 11, p. 3445-3448, 2000.
- 33 SHI, L.; LI, S.; GU, H.; FANG, D. Morphology and properties of ultrafine SnO₂-TiO₂ coupled semiconductor particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 62, n. 1, p. 62-67, 2000.
- 34 XU, L.; STEINMILLER, E. M. P.; SKRABALAK, S. E. Achieving synergy with a potential photocatalytic z-scheme: synthesis and evaluation of nitrogen-doped TiO₂/SnO₂ composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 871-877, 2012.
- 35 PRIYA, R.; BAIJU, K. V.; SHUKLA, S.; BIJU, S.; REDDY, M. L. P.; PATIL, K. R.; WARRIER, K. G. K. Enhanced solar-radiation induced photocatalytic activity of surface-modified nanocrystalline anatase-titania. **Catalysis Letters**, v. 128, n. 1/2, p. 137-143, 2009.
- 36 TSENG, I. H.; CHANG, W. C.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 37-48, 2002.

37 ANGKAEW, S.; LIMSUWAN, P. Preparation of silver-titanium dioxide core-shell (Ag@TiO₂) nanoparticles: effect of Ti-Ag mole ratio. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 649-655, 2012.

38 SEERY, M. K.; GEORGE, R.; FLORIS, P.; PILLAI, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2/3, p. 258-263, 2007.

39 LEE, W.; SHEN, H. S.; DWIGHT, K.; WOLD, A. Effect of silver on the photocatalytic activity of TiO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 106, n. 2, p. 288-294, 1993.

40 MÈLIAN, E. P.; DIAS, O. G.; RODRIGUEZ, J. M. D.; COLON, G.; NAVIO, J. A.; MACIAS, M.; PENA, J. P. Effect of deposition of silver on structural characteristics and photo-activity of TiO₂-based photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 112-120, 2012.

41 WANG, X.; TANG, Y.; CHEN, Z.; LIM, T. T. Highly stable heterostructured Ag-AgBr/TiO₂ composite: a bifunctional visible-light active photocatalyst for destruction of Ibuprofen and bacteria. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 43, p. 23149-23158, 2012.

42 SIGMA-ALDRICH. **Rhodamine B**. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=R6626|SIGMA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>. Acesso em: 9 out. 2012.

43 SIGMA-ALDRICH. **Methylene Blue hydrate**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/66720?lang=pt®ion=>>>. Acesso em: 9 out. 2012.

44 POGGERE, P. A.; DAVIS, R.; MONTANHER, S. F.; LOBO, V. S. Azul de Metileno: propriedades e tratamento. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO S.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2012.

45 LUZ, J. M. D. Introdução. In: ____ . **Curso de luminotécnica**. p. 3-7. Disponível em: <<http://www.iar.unicamp.br/lab/luz/ld/Livros/Luminotecnica.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

46 ZAKRZEWSKA, K.; RADECKA, M.; PRZEWOZNIK, J.; KOWALSKI, K.; CZUBA, P. Microstructure and photoelectrochemical characterization of the TiO₂-SnO₂ system. **Thin Solid Films**, v. 490, n. 1, p. 101-107, 2005.

47 JELIC, D.; PENAVIN-SKUNDRIC, J.; MAJSTOROVIC, D.; MENTUS, S. The thermogravimetric study of silver (I) oxide reduction by hydrogen. **Termochimica Acta**, v. 526, n. 1/2, p. 252-256, 2011.

48 PERAZOLLI, L.; PEGLER, G. F.; SILVA, M. R. A.; INGINO, R. A. F.; VARELA, J. A. High activity photocatalyst powder formed by three ceramic oxides. **Advances in Science and Technology**, v. 65, p. 184-193, 2010.