RAFAEL ANTONINO JOAQUIM INGINO

Microcompósitos fotocatalíticos a base de TiO_2 modificados com Ag

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 Antonio Perazolli

Araraquara

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Ingino, Rafael Antonino Joaquim
I49m Microcompósitos fotocatalíticos a base de TiO_2 modificados com Ag / Rafael Antonino Joaquim Ingino. – Araraquara : [s.n], 2011
100 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Leinig Antonio Perazolli

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Dióxido de titânio. 3. Dióxido de estanho. 4. Modificados por prata. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

RAFAEL ANTONINO JOAQUIM INGINO

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

Araraquara, 28 de novembro de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente

Prof. Dr. Rossano Gimenes
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Itajubá

Rafael Antonino Joaquim Ingino

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Rafael Antonino Joaquim Ingino
Filiação Claudinei Ingino e Joana D'Arc Aparecida Margarete Joaquim Ingino
Nascimento 24/06/1981 - Araraquara/SP - Brasil
Carteira de Identidade 335203425 SSP - SP - 14/09/2009

Formação Acadêmica/Titulação

2001 - 2008 Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Cerâmica Condutora a Base de SnO2*ZnO Obtida por Sinterização Microondas
Orientador: Leinig Antônio Perazolli

Atuação profissional

1. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP

Vínculo institucional

2009 - Atual Vínculo: Mestrando , Enquadramento funcional: Mestrado - Pesquisador orientado , Carga horária: 40, Regime: Dedicação Exclusiva
2008 - 2008 Vínculo: Monografista , Enquadramento funcional: IPC - Pesquisador orientado , Carga horária: 20, Regime: Dedicação Exclusiva

Atividades

03/2009 - Atual Projetos de pesquisa, Instituto de Química de Araraquara
Participação em projetos:
Síntese de pós fotocatalíticos a base de TiO2/SnO2 dopados com Ag2O

01/2008 - 12/2008 Projetos de pesquisa, Instituto de Química de Araraquara
Participação em projetos:
*Cerâmica Densa de SnO2*ZnO Obtida por Sinterização Híbrida de Microondas (MWHS)*

2. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE

Vínculo institucional

2000 - 2001 Vínculo: Contrato Temporário , Enquadramento funcional: Agente de Pesquisas , Carga horária: 40, Regime: Dedicação Exclusiva

Projetos

2009 - 2011 Síntese de pós fotocatalíticos a base de TiO2/SnO2 dopados com Ag2O

Descrição: Desenvolver metodologias para a produção de pós com alta fotoatividade para possivel aplicação industrial. Despoluição de águas residuárias.
Situação: Em Andamento Natureza: Extensão
Alunos envolvidos: Graduação (2); Especialização (0); Mestrado acadêmico (2); Mestrado profissionalizante (0); Doutorado (0);
Integrantes: Rafael Antonino Joaquim Ingino; Leinig Antonio Perazolli (Responsável)
Financiador(es): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES

2008 - 2008 Cerâmica Densa de SnO2*ZnO Obtida por Sinterização Híbrida de Microondas (MWHS)

Descrição: O atual projeto descreve a densificação de cerâmicas densas de SnO2 dopados com ZnO (1mol%), utilizando-se da sinterziação híbrida de microondas, sendo que foi possível a sinterização de tal material utilizando a sinterização híbrida de microondas.
Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Alunos envolvidos: Graduação (1);
Integrantes: Rafael Antonino Joaquim Ingino; Leinig Antonio Perazolli (Responsável)
Financiador(es):

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. PERAZOLLI, L. A., 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 (Online). , v.65, p.184-193, 2010.

Apresentação de Trabalho

1. PEGLER, G. F., PERAZOLLI, L. A., INGINO, R. A. J., ZAGHETE, M. A., VARELA, J. A.
TiO2/SnO2 modificado com Ag2O, para obtenção de fototacalisadores., 2010. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

2. INGINO, R. A. J., PERAZOLLI, L. A.
Cerâmica densa de SnO2*ZnO Obtida Por Sinterização Microondas (MWS), 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

À meus pais, por tudo que já fizeram e continuam a fazer por mim.

À minha esposa e filha, por todo o carinho e dedicação

À meus familiares, amigos e a meu orientador

AGRADECIMENTOS

Ao professor Leinig Antonio Perazolli, pela orientação, pela amizade, por tudo que tem feito por mim e me ensinado, principalmente por ser sempre tão compreensivo comigo.

A todos os professores que permitiram que eu usasse seus equipamentos para os mais diversos tipos de experimento, fazendo com que esta dissertação se tornasse possível.

A todos os professores que sempre esclareceram minhas dúvidas.

A todos os colegas de laboratório, que tantas vezes pedi ajuda ou ajudei.

A professora Zaghete, que suportou inúmeras vezes minha “chatisse” e me deu várias dicas, ajudando bastante em meu trabalho.

A todos meus amigos, que sempre torceram por mim, me ajudando em tempos ruins, rindo comigo em tempos bons.

A CAPES pela bolsa concedida e também à CNPq e FAPESP pelos recursos concedidos ao laboratório.

A meus pais, meus sogros, meus familiares, pelo apoio irrestrito.

A minha esposa pela dedicação, pelo carinho, afeto e por ser sempre tão compreensiva comigo.

A minha filha, por ser uma criança adorável e carinhosa, por muitas vezes impaciente e querendo minha atenção, mas que não ficava angustiada só por não tê-la, já que muitos dias e noites foram utilizados na escrita deste trabalho.

Ao Instituto de Química, por permitir a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que contribuíram, de alguma forma, para a conclusão deste trabalho.

A todos que, de alguma forma, passaram pela minha vida.

"A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido.
Não na vitória propriamente dita."

Mahatma Ghandi

"O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário"

Albert Einstein

"Fracassar não é cair, é recusar-se a levantar"

Provérbio chinês

RESUMO

Neste projeto foram obtidos pós fotocatalíticos de TiO_2/SnO_2 modificados com Ag_2O, utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini). A composição dos óxidos foi TiO_2(75%)/SnO_2(25%) e o agente modificador Ag_2O nas concentrações: 0,01, 0,05, 0,10, 0,50 e 1,00 mol%. Estes óxidos foram analisados utilizando difratometria de Raios X (análise da cristalinidade), área superficial (SBET – análise de area superficial), FEG/MEV (análise da morfologia das partículas), XPS (análise das interações atômicas na superfície) e espectroscopia de refletância difusa (no ultravioleta-visível - UV-Vis – análise do "band-gap" dos óxidos). As atividades fotocatalíticas foram medidas, utilizando um reator montado em nossos laboratórios, realizando a fotodecomposição de soluções de Rodamina B, catalisada pelos óxidos em estudo, em um estudo da descoloração proporcional que foi medida em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 300 a 700nm. Os estudos de atividade fotocatalítica foram realizados tanto em lâmpada UV como na luz solar e os resultados foram semelhantes, ou seja, obteve-se um óxido com o mesmo comportamento na luz solar. Estes estudos foram realizados para comparar a mudança na atividade fotocatalítica ao variar a concentração do agente modificador (Ag). Verificou-se que durante o processo de calcinação surgem aglomerados nos óxidos fotocatalisadores, que podem degenerar o efeito da fotoatividade. Obteve-se pós com fotoatividade catalítica, que apresentaram degradação da Rodamina B em 11 minutos, valor próximo aos 9 minutos obtidos para a degradação utilizando P25 (DEGUSSA), que é um óxido comercial amplamente utilizado e estudado.

PALAVRAS CHAVE: Dióxido de titânio. Dióxido de estanho. Modificados por prata, Fotocatálise heterogênea. Fotodegradação.

ABSTRACT

In this project, photocatalytical TiO_2/SnO_2 powders modified with Ag_2O were obtained by the polymeric precursor method (Pechini). It were obtained to result in a final oxide composition of: TiO_2(75%)/SnO_2(25%) and the modifying agent (Ag_2O) concentration: 0.01, 0.05, 0.10, 0.50 and 1.00 mol%. This powders were analyzed using X-Ray diffractometry (to analyze the phases formed), superficial area (SBET), by FEG/SEM (to analyze the superficial characteristics), XPS (to analyze the superficial atomic interaction) and diffuse reflectance spectroscopy (on ultraviolet visible - UV-Vis - to analyze the powders band-gap). The photocatalytic activities were measured, using a homemade reactor, during the decomposition of Rodhamine B (RB) solutions, in a study of the proportional discoloration measured in a scanning spectrophotometer in the wave length 300 to 700nm. The RB decomposition studies were carried on both UV-lamp and sun-light and the results were similar, this means that were obtained an oxide with the same behavior on sun-light. This was made to compare the photocatalytic activity when varying the modifier agent concentration (Ag). It were also verified that during the calcination process that some agglomerates evolves and that can degenerate the photocatalytical effect. It were obtained photocatalytical powders, that degenerate RB in 11 minutes, close to the 9 minutes obtained by degradation using P25 (DEGUSSA) that is a commercial oxide widely used and studied.

KEYWORDS: Titanium dioxide. Tin dioxide. Modified by silver. Heterogeneous photocatalysis. Photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Esquema representativo das bandas de condução e valência em condutores, isolantes e semicondutores; (b) mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor. O comprimento de onda necessário para promover excitação eletrônica no TiO_2 (anatase) deve ser menor ou igual a 387nm.	22
Figura 2 -	Esquema das estruturas cristalinas do TiO_2	24
Figura 3 -	Ilustração do modelo de transferência de cargas entre TiO_2 e SnO_2	25
Figura 4 -	Mecanismo da redução fotocatalítica de CO_2 no semicondutor TiO_2 modificado com cobre metálico	26
Figura 5 -	Fórmula estrutural da Rodamina B, fórmula molecular: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, peso molecular: 479,02 g/mol. Figura adaptada	32
Figura 6 -	Espectro característico da Rodamina B, onde o pico de absorbância encontra-se na região do visível.	32
Figura 7 -	Reações envolvidas no processo Pechini, desde a quelação dos cátions até a polimerização com etilenoglicol	34
Figura 8 -	Fotos do reator fotocatalítico. À esquerda a lâmpada acesa. À direita o papel alumínio recobrindo o reator e a lâmpada.	43
Figura 9 -	Difratograma de Raios X do sistema P-TSAg 0,01. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2	47
Figura 10 -	Difratograma de Raios X do sistema P-TSn. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2	47
Figura 11 -	Difratograma de Raios X para P-TiO_2. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2	48
Figura 12 -	Difratograma de Raios X para P-TAg 0,05 até 1,00. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2	49
Figura 13 -	Difratograma de Raios X para (a): P-SnO_2. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2 e os picos base do óxido SnO_2	50
Figura 14 -	Difratograma de Raios X para o Pm-TSAg 1,00. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2 e os picos base do óxido SnO_2	50
Figura 15 -	Difratograma de Raios X para os compostos Pm-TSAg 0,05 até 1,00. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2 e os picos base do óxido SnO_2	51
Figura 16 -	Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-TiO_2, ampliação de 25 mil vezes.	54
Figura 17 -	Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-TiO_2, ampliação de 400 mil vezes	54

Figura 18 -	Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-SnO_2, ampliação 150 mil vezes	55
Figura 19 -	Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-SnO_2, ampliação 250 mil vezes	55
Figura 20 -	Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 0,05, ampliação 200 mil vezes	56
Figura 21 -	Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 0,05, ampliação 300 mil vezes	56
Figura 22 -	Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 1,00, ampliação 7 mil vezes	57
Figura 23 -	Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 1,00, ampliação 200 mil vezes	57
Figura 24 -	Micrografias obtidas por FEG do óxido P-TSn, ampliação 150 mil vezes	58
Figura 25 -	Micrografia obtida por FEG do óxido P-TSn, ampliação 500 mil vezes	58
Figura 26 -	Micrografia obtida por FEG do óxido P25 (Degussa), ampliação 100 mil vezes	59
Figura 27 -	Micrografia obtida por FEG do óxido P25 (Degussa) , ampliação 150 mil vezes	60
Figura 28 -	Micrografia obtida por FEG do óxido mP-TSAg 1,00, ampliação 100 mil vezes	60
Figura 29 -	Micrografia obtida por FEG do óxido mP-TSAg 1,00, ampliação 150 mil vezes	61
Figura 30 -	Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 0,05, ampliação 150 mil vezes	62
Figura 31 -	Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 0,05, ampliação 200 mil vezes	62
Figura 32 -	Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 1,00, ampliação 150 mil vezes	63
Figura 33 -	Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 1,00, ampliação 500 mil vezes	63
Figura 34 -	Micrografia obtida por FEG do óxido mTSAg 1,00, ampliação 20 mil vezes	64
Figura 35 -	Micrografia obtida por FEG do óxido mTSAg 1,00, ampliação 100 mil vezes	64
Figura 36 -	XPS do óxido mTSAg 1,00, energia na região da prata.	66
Figura 37 -	XPS do óxido mTSAg 1,00, energia na região da prata	67
Figura 38 -	Gráfico de Tauc para o óxido comercial P25 para determinação do “band-gap”	68

Figura 39 - Espectro de absorção para a solução de Rodamina B para os tempos 0 e 5 minutos. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 70

Figura 40 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o óxido comercial P25. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 71

Figura 41 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o mTSAg 1,00, comparado ao P25. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 72

Figura 42 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação sem fotocatalisador. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), sem fotocatalisador, luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 73

Figura 43 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação sem fotocatalisador, com e sem O_2. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), sem fotocatalisador, luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 74

Figura 44 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TiO_2, P-TSn e P-TSAg 0,01, em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 75

Figura 45 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 0,05 até P-TAg 0,10 em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 76

Figura 46 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 0,50 até P-TAg 1,00 em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 76

Figura 47 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos Pm-TSAg 0,05 até Pm-TSAg 1,00, em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00.Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 78

Figura 48 - Espectros de absorbância da Rodamina B em função do comprimento de onda para os diferentes tempos de reação. Degradação por P25. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}) P25 (c=100mg.L^{-1}), exposição direta à luz solar 79

Figura 49 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o óxido P25 e para as soluções controle (sem fotocatalisador). Condições dos ensaios: P25: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), P25 (c=100mg.L^{-1}), luz solar; Sem Fotocat.: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), sem óxido fotocatalisador, exposição à luz solar, com e sem O_2 80

Figura 50 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o óxido m-TSAg 1,00$^{(**)}$ comparado ao P25. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}),óxidos (c=100mg.L^{-1}), irradiado com luz solar 81

Figura 51 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 1,00 e Pm-TSAg 1,00 comparados ao P25. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), P25 (c=100mg.L^{-1}), luz solar 82

Figura 52 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 1,00, Pm-TSAg 1,00, em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm 83

Figura 53 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 1,00, Pm-TSAg 1,00 e mTSAg 1,00 em comparação ao P25. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), exposição à luz solar. 84

Figura 54 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os óxidos P-TiO_2, P-TSn e P-TSAg 0,01 87

Figura 55 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os óxidos P-TiO_2 e P-TAg 0,05 até 1,00 88

Figura 56 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os óxidos P-TiO_2 e Pm-TSAg 0,05 até 1,00 89

Figura 57 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os sistemas P-TiO_2, P-TAg 1,00, P25 e mTSAg 1,00. 90

Figura 58 - Mecanismo proposto para a oxidação fotocatalítica no sistema TiO_2/SnO_2 modificado com Ag_2O em atuação da luz UV 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Potencial Redox de alguns oxidantes	20
Tabela 2 -	Composições molares adotadas para o estudo do desempenho fotocatalítico da degradação da Rodamina B, via método Pechini	39
Tabela 3 -	Áreas superficiais versus concentração de prata para os sistemas	52
Tabela 4 -	Valores calculados de “band-gap”, expresso em elétrons Volt (eV) e comprimento de onda do fóton (nm)	69
Tabela 5 -	Tempo necessário para atingir 10% da absorbância relativa. Luz UV	85
Tabela 6 -	Tempo necessário para atingir 10% da absorbância relativa. Luz Solar	86
Tabela 7 -	Valores da constante cinética K’ de degradação para soluções irradiadas por luz UV	91

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**18**
1.1	**Objetivos do trabalho**	**19**
2	**INTRODUÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	**20**
2.1	**Processos Oxidativos Avançados**	**20**
2.2	**Princípio da Fotocatálise Heterogênea**	**21**
2.3	**O Semicondutor TiO_2**	**24**
2.4	**O Semicondutor SnO_2**	**25**
2.5	**O Semicondutor Ag_2O**	**26**
2.6	**O óxido comercial P25**	**27**
2.7	**Adição de metais de diferentes valências aos semicondutores**	**27**
2.8	**Estrutura preferencial do TiO_2**	**29**
2.9	**Corantes: propriedades e aplicações de fotocatalisadores na degrada-ção desta classe de compostos**	**30**
2.10	**Método do ácido Cítrico (MAC ou método Pechini) para obtenção de pós cerâmicos**	**33**
2.11	**Determinação da cinética de degradação fotocatalítica**	**34**
3	**METODOLOGIA**	**36**
3.1	**Preparação Dos Pós (Pechini e Mistura de Óxidos)**	**36**
3.1.1	Preparação Das Soluções Estoque (Pechini)	36
3.1.1.1	Solução De Titânio	36
3.1.1.2	Solução De Estanho	37
3.1.1.3	Solução De Prata	37
3.1.1.4	Padronização das soluções Pechini	38
3.1.2	Preparação Dos Pós Via Pechini e MOX	38
3.1.2.1	Preparação dos pós via Precursores Poliméricos (Pechini)	39
3.1.2.2	Preparação dos pós via Pechini seguido de mistura de óxidos (MOX)	40
3.2	**Caracterização dos pós por DRX, BET, FEG/SEM, XPS e Espectroscopia de refletância no UV-Vis (determinação de "band-gap")**	**41**
3.2.1	Caracterização por DRX	41
3.2.2	Caracterização por SBET	41
3.2.3	Caracterização por FEG/SEM	41
3.2.4	Caracterização por XPS.	42

3.2.5	Caracterização por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinação de “band-gap”.	42
3.3	**Estudo fotocatalítico**	**43**
3.3.1	Condições dos Ensaios de Degradação	43
3.3.1.1	Degradação usando irradiação por UV (lâmpada germicida)	44
3.3.1.2	Degradação por irradiação solar	44
3.3.1.3	Espectroscopia de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis)	45
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	**46**
4.1	**Caracterização dos pós**	**46**
4.1.1	Difratogramas de Raios X	46
4.1.2	Medidas de área superficial (SBET)	52
4.1.3	Micrografias de FEG-SEM	53
4.1.4	Caracterização por XPS	65
4.1.5	Medidas de “band-gap” a partir da espectroscopia de refletância difusa	68
4.2	**Estudo fotocatalítico**	**69**
4.2.1	Ensaios de fotodegradação utilizando Luz UV	70
4.2.1.1	Ensaios de fotodegradação para o P25 e mTSAg 1,00	70
4.2.1.2	Ensaios de branco	72
4.2.1.3	Ensaios de fotodegradação para os pós P-TAg 0,05 até 1,00, P-TiO_2, P-TSn e P-TSAg 0,01	75
4.2.1.4	Ensaios de fotodegradação para os pós Pm-TSAg 0,05 até 1,00 (Luz UV).	77
4.2.2	Estudo de desempenho fotocatalítico utilizando LUZ SOLAR	79
4.2.3	Comparando os óxidos de melhor desempenho fotocatalítico	83
4.3	**Estudo Cinético**	**87**
5	**CONCLUSÃO**	**94**
6	**SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**	**95**
	REFERÊNCIAS	**96**

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas globais na atualidade é a contaminação de mananciais por vários tipos de contaminantes, dentre eles diversos tipos de corantes ou outras substâncias orgânicas complexas, tendo em vista a escassez dos recursos hídricos que supram à demanda de água potável para consumo, tanto no presente quanto num futuro próximo.

Segundo a Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (CESTEB)[1], altos investimentos tem sido feitos no sentido de ampliar a capacidade de fornecimento de água e também no tratamento de esgotos, sendo assim, pode-se esperar que um método de descontaminação efetivo e de baixo custo seja viável e também necessário. A industrialização de algumas regiões do Estado de São Paulo traz como consequência um maior comprometimento da qualidade das águas dos rios e reservatórios, isto é devido principalmente 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[1].

Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. No Brasil, este controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como o descarte de resíduos em mananciais é uma realidade. Grande parte dos resíduos produzidos está concentrada na região mais industrializada do país, principalmente no estado de São Paulo, onde segundo Nogueira et al.[2] citando dados da CETESB, a geração de resíduos perigosos atinge 820.000 toneladas por ano, sendo 376.000 geradas somente na região metropolitana de São Paulo.

A indústria têxtil, nesse aspecto, pode gerar um impacto negativo no ambiente, devido ao descarte de grande volume de água contaminada com resíduos orgânicos (normalmente corantes), se esta não for submetida, anteriormente, a um processo de descontaminação, havendo ainda continuidade do problema mesmo no caso do descarte inapropriado de corantes considerados não tóxicos, visto que o seu descarte em águas limpas dificulta a passagem de luz solar e como conseqüência temos a diminuição, por muitas razões, da biodiversidade local, entretanto, o maior problema está na presença de grupos químicos tóxicos, na sua maioria carcinogênicos e mutagênicos[3,4]. Aproximadamente 60% dos corantes utilizados no mundo pertencem a família dos azo corantes (grupo azo, N=N) que juntamente com outros grupos cromóforos conferem coloração ao mesmos[5].

Outra família de compostos considerados nocivos à saúde são os BPCs (bifenilas policloradas), que foram produzidas até o final da década de 80. De acordo com Penteado e Vaz[6], estes compostos foram muito utilizados devido à sua alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica, sendo usados na fabricação de transformadores e capacitores, por exemplo. Eles estimam que a produção mundial acumulada de BPCs seja em torno de 1,2 milhão de toneladas e que aproximadamente 40% deste total tenha migrado para o ambiente, sendo que grande parte ainda está em uso em equipamentos eletro-eletrônicos antigos. São compostos muito estáveis e de difícil degradação. Ainda de acordo com os autores, estes compostos podem causar problemas aos seres humanos, como por exemplo: problemas oculares, hiperpigmentação, cloracne, câncer na vesícula biliar e no fígado, dentre outros. Porém estes problemas foram detectados em casos de acidente com estes produtos[6].

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[7].

Com relação aos processos de tratamento de resíduos industriais existem aqueles tradicionais que ainda são os mais utilizados, como por exemplo, carvão ativado, “air stripping”, tratamento biológico e incineração, dentre outros[8].

1.1 Objetivo do trabalho.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar sistemas ternários a base de TiO_2 modificados com SnO_2 e Ag_2O, que pudessem apresentar alta fotoatividade frente ao óxido comercial P25, DEGUSSA. Os óxidos foram sintetizados pelo método Pechini para que obtivessem alta área superficial, de forma a aumentar o contato entre a superfície do TiO_2 e a solução. O objetivo da adição dos modificadores SnO_2 e Ag_2O foi criar "armadilhas eletrônicas" e aumentar o tempo de recombinação elétron/buraco no óxido semicondutor TiO_2, favorecendo assim a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso. A motivação deste trabalho foi a descontaminação de resíduos orgânicos, por exemplo, corantes. Um dos objetivos foi realizar a síntese de óxidos com fotoatividade superior aos óxidos comerciais, frente à luz dos resultados obtidos pelo mestrando Guilherme Francisco Pegler, o qual obteve, por mistura de óxidos, um pó com área superficial de 6m²/g que apresentou atividade fotocatalítica superior ao P25 (DEGUSSA).

2 INTRODUÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de fotocatálise heterogênea tem sido empregado com sucesso na decomposição de substâncias orgânicas estáveis, por exemplo as citadas anteriormente. Sendo que é parte de um grupo de processos atualmente conhecido como Processos Oxidativos Avançados (POA).

2.1 Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos anos tem sido muito investigados os PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) nos quais há mineralização da maioria dos contaminantes orgânicos, que consiste na transformação destes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (que podem ser tratados mais facilmente em relação aos compostos carbônicos), através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, neste caso principalmente os radicais hidroxila[7]. Os princípios e aplicações deste processo foram detalhadamente revisados por Legrini et al.[9] e Huang et al.[10].

É possível verificar na Tabela 1 que os radicais hidroxila apresentam potencial de oxidação de 2,80V, apenas abaixo que o do flúor que é de 3,03V[9]. Os radicais hidroxila são bastante reativos e reagem com a maioria dos compostos orgânicos.

Tabela 1 - Potencial Redox de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	**2,80**
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Legrini et al. (1993)[9].

A degradação fotocatalítica com semicondutor hoje em dia é vista como um método eficaz para a degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, sendo atualmente a fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada com sucesso na destruição de

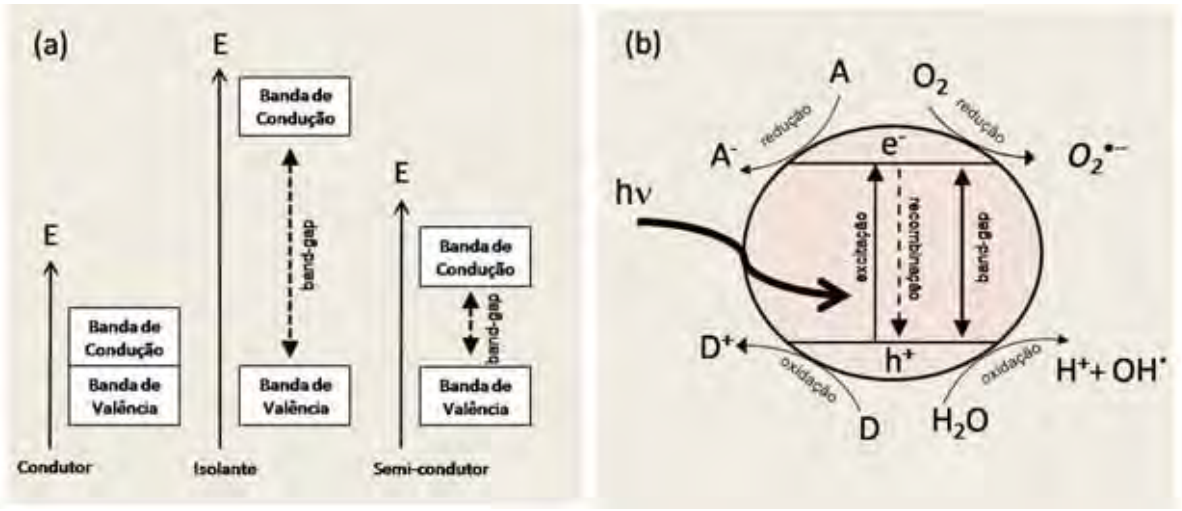
algumas classes de compostos, como por exemplo alcanos (metano, ciclo hexano), halo alcanos (mono-, di-, tri- e tetra clorometano), alcoóis alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloalcenos, aromáticos (benzeno, naftaleno), haloaromáticos, fenóis (fenol, hidroquinona), ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas (DDT), corantes (azul de metileno, alaranjado de metila, fluoresceína, umbelliferone e Rodamina B)[11]. Em geral estes corantes possuem muitas ligações insaturadas e que exigem uma alta DBO para serem degradados em meio aquoso, e ainda o tempo necessário para a biodegradação destes compostos é muito elevado, trazendo riscos de toxicidade ao meio ambiente por serem compostos maléficos aos meios naturais e à população em geral.

2.2 Princípio da Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando à transformação de energia solar em energia química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda[12] descreveu a fotólise da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

O processo da Fotocatálise Heterogênea no qual contaminantes, no caso clorofórmio e tricloroetileno, foram totalmente mineralizados com incidência de radiação UV em presença de TiO_2, foi efetuado pela primeira vez por Pruden e Ollis (1983)[13,14], então ficou evidenciado que todo processo de fotocatálise tem 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, como o esquema apresentado na Figura 1(a), entretanto, quando irradiados com fótons de igual ou maior energia que o “band-gap” (3,2 eV ~ 387nm, para o TiO_2 anatase, por exemplo) ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para banda de condução gerando um par elétron/lacuna, ilustrado na Figura 1(b). Este par poderá sofrer uma recombinação interna ou migrar para a superfície do óxido sofrendo ainda recombinação externa ou participando de reações de oxirredução com H_2O, OH^-, O_2 e compostos orgânicos presentes no meio[7], tal como o apresentado no esquema da Figura 1(b).

Figura 1 - (a) Esquema representativo das bandas de condução e valência em condutores, isolantes e semicondutores; (b) mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor. O comprimento de onda necessário para promover excitação eletrônica no TiO_2 (anatase) deve ser menor ou igual a 387nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pares elétron$_{BC}$/lacuna$_{BV}$, com "band-gap" de energia de 3,2 eV para dióxido de titânio (fase anatase), são gerados na interface por esta irradiação e podem subsequentemente seguir por dois caminhos diferentes, os quais determinarão a eficiência do processo em questão:

a) sofrer recombinação após migrarem pela superfície ou pelo volume estendido do semicondutor;
b) constituir sítios superficiais efetivamente ativos, consolidando um ambiente com alto potencial de óxido-redução.

Fatores do sistema como intensidade luminosa ou oxigênio, que podem ser adicionados ao meio são fundamentais para que ocorra o processo oxidativo. As equações a seguir explicam as reações que ocorrem no sistema semicondutor quando este é irradiado por um comprimento de onda de energia igual ou superior ao do "band-gap"[15]:

$$TiO_2 + h\nu(UV) \rightarrow TiO_2(e^-_{BC} + h^+_{BV}) \quad (01)$$

$$TiO_2(h^+_{BV}) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH^\bullet \quad (02)$$

$$TiO_2(h^+_{BV}) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH^\bullet \quad (03)$$

$$TiO_2(e^-_{BC}) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet-} \quad (04)$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (05)$$

$$Corante + OH^{\bullet} \rightarrow degradação\ dos\ produtos \quad (06)$$

$$Corante + h^+_{BV} \rightarrow oxidação\ dos\ produtos \quad (07)$$

$$Corante + e^-_{BC} \rightarrow redução\ dos\ produtos \quad (08)$$

$$h^+_{BV} + e^-_{BC} \rightarrow\ calor\ (recombinação) \quad (09)$$

A absorção de fótons com energia igual ou superior a energia do "band-gap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com a geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2.0 a +3,5V, dependendo do semicondutor e do pH[15]. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $OH^{\bullet}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Eq. 1-3), os quais podem oxidar o contaminante orgânico. O mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\bullet -}$, $HO_2^{\bullet}$, etc) formadas pela captura de elétrons fotogerados (Eq. 4 e 5). O radical $OH^{\bullet}$ sendo um agente altamente oxidante (potencial padrão de redução +2,8 eV - ver Tabela 1) pode oxidar a maioria dos corantes (Eq. 6-7). A redução (Eq. 8) também desempenha um papel na degradação por fotocatálise de vários corantes porém em menor extensão que a oxidação. A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Eq. 9)[15, 16].

Konstantinou e Albanis[15] sugerem que podem ocorrer reações com o ânion-radical superóxido formando H_2O_2 e radicais $OH^{\bullet}$.

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O_2 \quad (10)$$

$$2\ HO_2^{\bullet} \rightarrow 2\ O_2 + H_2 \quad (11)$$

$$H_2O_2 + e^-_{BC} \rightarrow OH^- + OH^{\bullet} \quad (12)$$

$$H_2O_2 + h^+_{BV} \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \quad (13)$$

$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (14)$$

$$2HO_2^{\bullet} + 2\ H^+ + 2e^-_{BC} \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \quad (15)$$

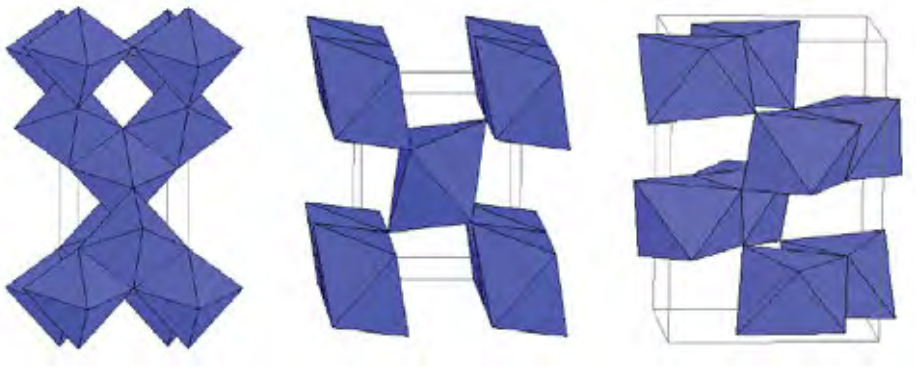
A presença de oxigênio favorece a fotocatálise, já que este pode receber os elétrons fotogerados (Eq. 4), e por meio de reações secundárias produzir H_2O_2 (Eq. 5 e 10) que pode receber um elétron da banda de condução, gerando hidroxila e o radical hidroxila (Eq. 12) ou ainda perder seus elétrons para os buracos gerados no semicondutor, gerando dois radicais hidroxila (Eq. 13). A presença de oxigênio, portanto, aumenta o tempo de recombinação já que deixa os h^+_{BV} (buracos na banda de valência) livres por mais tempo.

2.3 O Semicondutor TiO_2

Muitos semicondutores como o TiO_2, CdS, ZnO, WO_3, ZnS, Fe_2O_3, Ag_2O, SnO_2 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{+2} e enxofre[17], inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais estudado devido principalmente à sua não toxicidade, baixo custo, foto-estabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, insolúvel em água e devido a possibilidade de imobilização sobre sólidos[18].

Para o TiO_2 existem três fases cristalinas preponderantes: anatase, rutilo e brookite, ilustradas na Figura 2.

Figura 2 - Esquema das estruturas cristalinas do TiO_2.



Anatase Rutilo Brookite

Fonte: Nuñes. (2009) [19]

De acordo com Almeida et al., citados por Nuñes[19]. diz-se que a fase rutilo é a fase estável, sendo anatase e brookite metaestáveis. A fase anatase é a menos compacta, e a brookite é uma fase intermediária entre a fase anatase e rutilo. A transição da fase anatase para rutilo é irreversível, pois trata-se de uma transição que vai de uma fase metaestável para uma fase estável, que ocorre pelos mecanismos de nucleação e crescimento, sendo que amostras calcinadas a 500ºC já apresentam o início da transição da fase anatase a rutilo, e a partir de 650º quase toda a fase anatase é convertida a rutilo. Em estruturas nanocristalinas,

esta transição é favorecida, tendo uma diminuição na temperatura de transição de fase, isto ocorre devido à energia de superfície que favorece a nucleação e crescimento[19].

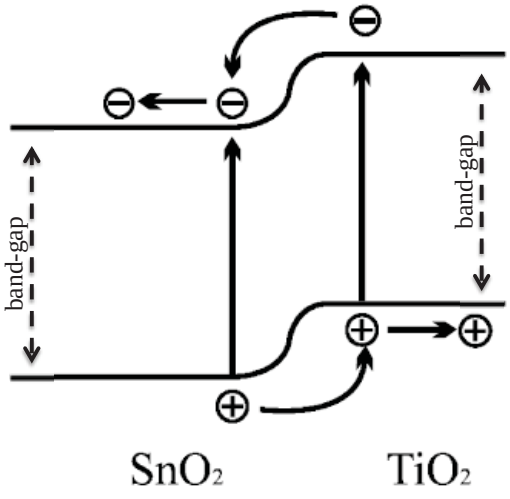
A fase que apresenta fotoatividade na degradação de compostos orgânicos é a anatase, tendo as outras duas pouca ou nenhuma contribuição no processo. Apesar de não haver consenso a respeito desse fato, infere-se como um dos prováveis motivos a baixa adsorção de O_2 na superfície do óxido com estrutura rutilo, devido à elevada compactação da estrutura[20], o que diminui a área superficial efetiva e também a quantidade de sítios de adsorção.

2.4 O Semicondutor SnO_2

Segundo Cao et al.[18] através de uma técnica denominada PECVD, (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) usada na preparação de filmes de dupla camada formados por um sistema bifásico TiO_2/SnO_2, foi possível aumentar o grau de separação dos portadores de carga aumentando por sua vez o tempo de recombinação dos mesmos de forma a manter tempo suficiente para que elétrons e buracos fotogerados situados na superfície do filme realizassem as reações intermediárias, como por exemplo, a formação do radical superóxido pela redução de oxigênio molecular por e^-, aumentando assim a eficiência de degradação fotocatalítica, comparada aquelas obtidas com filmes de TiO_2.

A Figura 3 ilustra o modelo esperado para a transferência de carga entre o TiO_2 e SnO_2.

Figura 3 - Ilustração do modelo de transferência de cargas entre TiO_2 e SnO_2.



Fonte: adaptada de Perazolli et al.. (2010, p. 185) [21]

A adição de SnO_2 ao TiO_2 é feita com o intuito de se promover a separação espacial entre elétrons excitados à banda de condução e os buracos na banda de valência dos semicondutores, sendo que esta separação de cargas proporciona um aumento no tempo de recombinação dos elétrons.

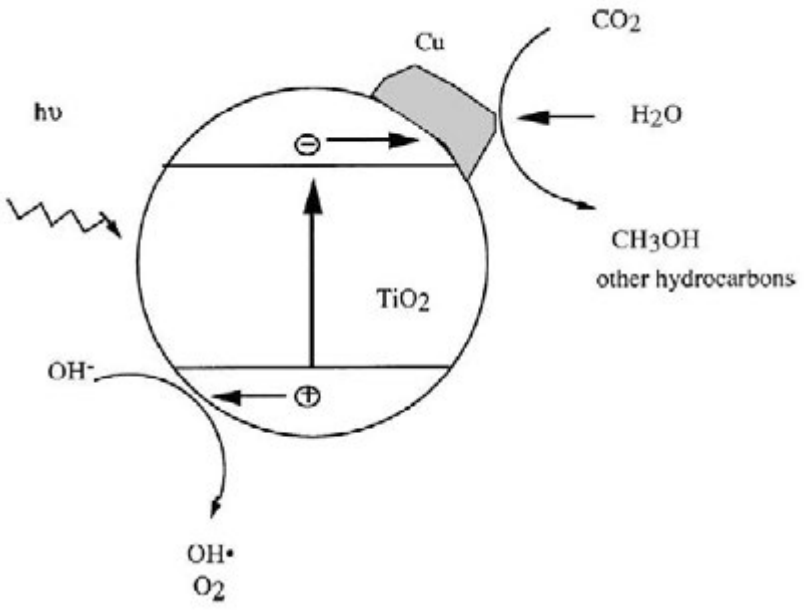
2.5 O Semicondutor Ag_2O

O efeito esperado da adição do Ag_2O é que quando calcinado acima de 290ºC, este óxido reduz-se a prata metálica, formando aglomerados na superfície das partículas de TiO_2, que servem como "antenas" ou "nanoeletrodos", permitindo a passagem dos elétrons da banda de condução do TiO_2 para a prata metálica (condutor), resultando em pontos de densidade eletrônica na superfície da prata metálica. Esta separação de cargas reduz a ocorrência de reações de recombinação, aumentando assim o tempo de recombinação e^-/h^+ e melhorando a fotocatálise.

Este efeito foi descrito por Tseng et al.[62], porém para átomos de cobre e foi descrito para reações de fotossíntese, ao invés de fotocatálise.

A Figura 4 ilustra a ação do cobre como nanoeletrodo na superfície do óxido semicondutor:

Figura 4 - Mecanismo da redução fotocatalítica de CO_2 no semicondutor TiO_2 modificado com cobre metálico.



Fonte: Tseng et al. (2002, p. 46)[62].

Este mecanismo foi descrito para reações de fotocatálise (redução de CO_2 a álcoois ou outros hidrocarbonetos, por exemplo), porém a função da prata metálica seria a mesma do cobre, neste caso, na superfície dos fotocatalisador, ou seja, servir como um nanoeletrodo, favorecendo a retirada dos elétrons da banda de condução do semicondutor para a prata metálica na superfície.

2.6 O óxido comercial P25

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, o P25 (aproximadamente 75% anatase e 25% rutilo) é o mais comumente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparado à outros fotocatalisadores[22]. Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de 50 m^2/g e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de um método de preparação que, de acordo com Bickley et al.[23], promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação.

O P25 foi utilizado neste trabalho como fator comparativo para todos os testes, já que é um óxido comercial que apresenta alta fotoatividade e tem suas características bem conhecidas.

2.7 Adição de metais de diferentes valências aos semicondutores

Apesar do TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação dos elétrons e lacunas é apontada como o principal limitante para o rendimento do processo pois produz uma diminuição da eficiência quântica[24]. Assim, tem havido muitas tentativas de melhorar a atividade catalítica do TiO_2, reduzindo as reações de recombinação, em particular pela deposição de pequenas quantidades de metal na sua superfície ou pela "dopagem" com íons metálicos[25]. Papp et al.[26], utilizando a técnica de impregnação por calcinação, adicionaram WO_3 e MoO_3 na superfície do TiO_2, enquanto Machej et al.[27] adicionaram V_2O_5 no mesmo. Em todos os casos, a atividade catalítica aumentou com a adição do óxido. Sabate et al. [28] impregnaram com Nb, enquanto Ileperuma et al.[29] adicionaram Ce e V na superfície do TiO_2. Bamwenda et al.[30] observaram que a atividade catalítica da união Au-TiO_2 foi cerca de 30% mais baixa em relação à união Pt-TiO_2.

Estudos realizados por Lee et al.[31] indicaram que foi possível aumentar o efeito fotocatalítico do óxido P25 depositando prata metálica nas partículas de TiO_2 utilizando fotoirradiação, sendo que utilizaram solução de dois sais distintos de prata: $AgNO_3$ e AgF, e

o efeito fotocatalítico do P25 dopado com AgF foi melhor que com o $AgNO_3$, e ambos tiveram melhor efeito catalítico que o TiO_2 puro para degradação do p-diclorobenzeno. Para os autores, o fato de o AgF ter obtido melhores resultados do que o $AgNO_3$ foi atribuído ao AgF se decompor mais rápido sob fotoirradiação, o que gerou partículas melhor distribuídas na superfície do TiO_2. Eles também obtiveram filmes com depósito de prata e comprovaram que a eficiência fotocatalítica dos filmes foi equivalente à dos pós. Concluíram que a prata metálica dispersa no TiO_2 tem um papel muito importante para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2, pois gerava pontos de maior densidade eletrônica na superfície dos depósitos de prata metálica que facilitavam as reações fotocatalíticas.

De acordo com Sclafani et al.[32], pode-se depositar platina metálica sobre um depósito prévio de prata metálica na superfície do TiO_2, e este depósito de platina irá ocorrer no topo das partículas de prata metálica previamente depositadas. Eles também estudaram a atividade fotocatalítica dos sistemas para a desidrogenação do 2-propanol e verificaram que para o sistema modificado apenas com prata a atividade fotocatalítica era muito baixa em relação ao sistema com depósitos de platina sobre a prata. Os autores defendem que isto acontece devido à estrutura eletrônica da prata e sua baixa reatividade frente ao hidrogênio, porém para o sistema $Pt/Ag/TiO_2$ a fotoatividade é semelhante à fotoatividade do sistema de platina/TiO_2, desta forma concluiram que a platina está se depositando no topo das partículas de prata metálica, e que as reações de fotocatálise tem processos semelhantes baseados na fotogeração de elétrons na superfície do TiO_2 e são transferidos para o(s) metal(is) (neste caso o depósito de prata serve como um eletrodo, conduzindo os elétrons para a platina).

Habibi et al.[33] e Choi et al.[34] realizaram dopagens do TiO_2 com diferentes metais para que se pudessem avaliar seus desempenhos fotocatalíticos, dentre eles: prata, rubídio, cobalto, níckel, vanádio, rutênio, ferro, ósmio, ítrio, lantânio, platina e cromo. Sendo que alguns deles puderam entrar nos interstícios da estrutura cristalina do TiO_2, enquanto outros substituíram o Ti e alguns, de maior raio iônico, se depositaram na superfície do TiO_2, de forma que cada um deles teve um desempenho fotocatalítico diferente para cada sistema proposto[33, 34].

Kim et al.[35] estudaram filmes de P25 modificados com Ag_2O e Gd_2O_2S:Tb e verificaram que estes apresentaram fotoatividade maior que o óxido P25 (DEGUSSA). R. Priya et al.[36] obtiveram resultados semelhantes, no entanto para nanopartículas de TiO_2 modificadas com Ag_2O, sugerindo por sua vez, que a adição deste óxido provocou um aumento no tempo de recombinação e^-/h^+.

Outros autores estudaram o efeito da presença de íons metálicos dissolvidos na degradação fotocatalítica de fenol em suspensões de TiO_2 saturadas com oxigênio. Brezová et al.[37] verificaram a influência de Ca^{+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Ag^{+}, dentre outros. Observou-se que o melhor resultado foi decorrente da adição de íons Fe^{3+}, enquanto que os íons Cr^{3+} inibiram a decomposição fotocatalítica de fenol.

Existem vários estudos na literatura que reportam as tentativas de minimizar os efeitos de recombinação com a incorporação de metais à estrutura cristalina ou à superfície do TiO_2[37-42]. Lee et al.[30] estudaram a fotodegradação de 1,4-diclorobenzeno, na qual observaram um aumento de 37% na atividade fotocatalítica do TiO_2 com prata depositada, com relação ao TiO_2 puro, enquanto que Sclafani et al.[43] observaram 50% de aumento da fotoatividade na oxidação de 2-propanol também por TiO_2 com prata depositada.

2.8 Estrutura preferencial do TiO_2

Como visto anteriormente, o TiO_2 apresenta três fases cristalinas: anatase, rutilo e brookite.

De acordo com Devi e Krishnaiah[44], estudos de síntese do dióxido de titânio indicam que a fase cristalina mais adequada aos processos de fotodegradação é a anatase, submetidas a tratamento térmico de forma a apresentar, ao mesmo tempo, os valores máximos de área específica e tamanho cristalino, sendo que amostras de dióxido de titânio anatase sintetizadas com alto grau de pureza apresentam um aumento na eficiência fotocatalítica devido ao tratamento térmico, até que se atinja um valor máximo de eficiência, sendo este efeito atribuído ao aumento gradual do tamanho de cristalito da fase anatase. Eles supõem que com o início da formação da fase rutilo, a eficiência fotocatalítica diminuiria, devido a menor área específica dos cristais de rutilo em relação aos cristais anatase.

Entretanto, existem casos em que a mistura de fases resulta em melhor atividade fotocatalítica, quando comparadas às fases cristalinas puras, pelo mesmo motivo do aumento que ocorre na atividade fotocatalítica quando se adiciona SnO_2, sendo que a fase rutilo deve servir como centros de "armadilhas eletrônicas", diminuindo a frequência das reações de recombinação eletrônica, aumentando então o tempo de recombinação.

Testes comparativos entre amostras constituídas por dióxido de titânio nas formas anatase e rutilo confirmam o favorecimento cinético promovido pela fase cristalina rutilo, quando associada à anatase[22, 45].

2.9 Corantes: propriedades e aplicações de fotocatalisadores na degradação desta classe de compostos.

Devido a sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg L^{-1}). O lançamento não controlado destes resíduos em maior ou menor nível de concentração fatalmente interferirá na absorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático, na potencial acumulação e/ou ainda transportados para a estação de tratamento de águas municipais, principalmente os corantes com alta solubilidade em água, contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população.

O fato de os corantes serem visíveis em concentrações tão baixas apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança na coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais. Deste modo, métodos para a remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias[46].

Os riscos crônicos dos corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogêncicas e mutagênicas [46-49]. O grupo que têm atraído maior atenção têm sido os corantes contendo função azo-aromáticos como centro cromóforo (como no caso do ácido V8), os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas aromáticas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica e mutagênica[46-49].

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem (etapa no tingimento de fibras) é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento e aplicação desses corantes[50,51]. Isto é extremamente alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 ton por dia desta classe de compostos para o meio ambiente.

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais[52-54] e ao grande risco toxicológico. As principais técnicas disponíveis na

literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros[53,54].

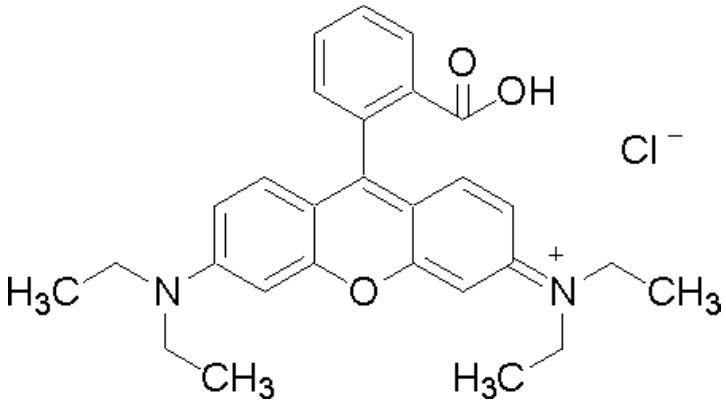
Os pesquisadores Vinodgopal et al.[55] estudaram os semicondutores nanométricos de SnO_2, TiO_2 e SnO_2-TiO_2 utilizados na eletroquímica com a finalidade de aprimorar a degradação fotocatalítica do corante têxtil com grupo azo. Constatou-se um índice de degradação mais ativo para o composto binário, SnO_2-TiO_2, em relação ao SnO_2 e TiO_2, puros. O aumento desse índice é devido à elevada separação de carga que ocorre no composto binário.

O uso de processos de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa. Neste sistema a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroquimicamente.

Para o presente trabalho utilizou-se o corante Rodamina B (SIGMA ALDRICH) nos ensaios de fotodegradação, este corante pertence à família dos corantes chamados fluoronas, utilizada extensivamente em laser de corante pulsado por apresentar alta fotoestabilidade, que nos serviu muito bem de parâmetro para a ação fotocatalítica dos sistemas estudados (descoloração do corante), sendo que pudemos utilizar como característica da degradação do corante apenas a atividade do sistema fotocatalítico, já que o corante é fotoestável e sua degradação pela luz é muito lenta.

A Figura 5 ilustra a fórmula estrutural da Rodamina B. O uso desta molécula para o monitoramento da eficiência dos óxidos apresenta vantagens, por possuir um alto valor de absortividade molar que permite medir a absorbância da espécie em solução, mesmo quando a concentração é muito pequena (~1 mM).

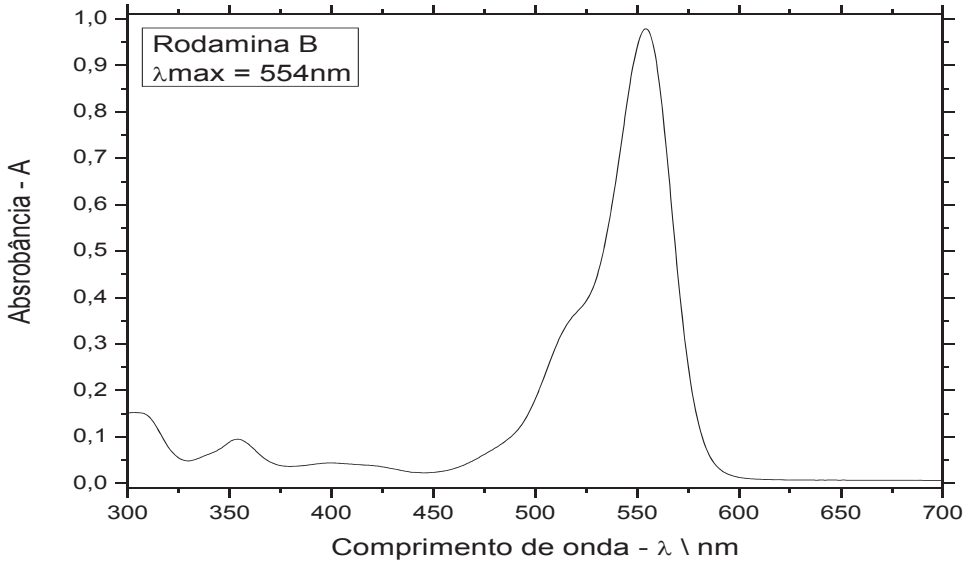
Figura 5 - Fórmula estrutural da Rodamina B, fórmula molecular: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, peso molecular: 479,02 g/mol. Figura adaptada.



Fonte: Sigma Aldrich (2010) [56].

Na Figura 6 é apresentado o espectro (de absorção no UV-Vis) característico da Rodamina B no intervalo de 300 a 700 nm.

Figura 6 - Espectro característico da Rodamina B, onde o pico de absorbância encontra-se na região do visível.



Fonte: Perazolli.et al. (2010, p. 186)[21]

Verifica-se que o pico de absorção deste composto está localizado em torno de 554nm, na região da luz visível, que foi o pico utilizado para monitorar a degradação fotocatalítica neste trabalho.

2.10 Método do ácido Cítrico (MAC ou método Pechini) para obtenção de pós cerâmicos.

Tendo em vista a grande eficiência e sucesso do método do ácido cítrico (método Pechini ou MAC) na obtenção de pós cerâmicos de alto desempenho, devido à maior facilidade de controle da composição, maior homogeneidade, e baixa temperatura de processamento, nos últimos anos tem havido um grande interesse na procura por novas variações no procedimento de síntese deste método[57-59].

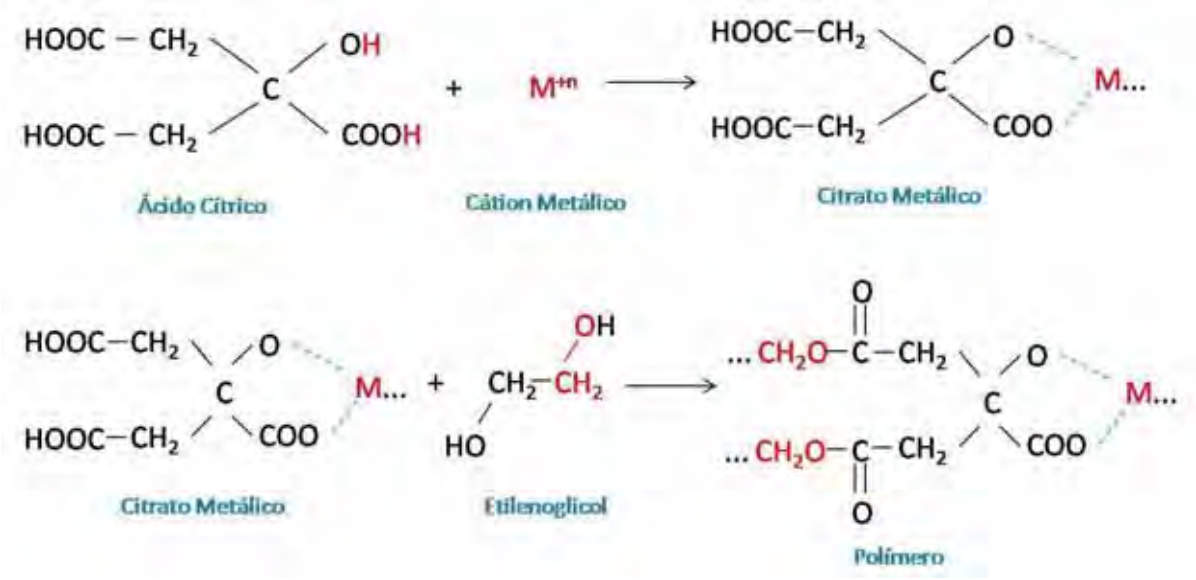
A patente original do método de Pechini[58] descreve a formação de uma resina polimérica, obtida por meio da poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidroxicarboxílicos (ácido cítrico e ácido málico) e um polihidroxiálcool tal como etileno glicol. Ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG) são utilizados no processo Pechini por apresentarem características peculiares, como as citadas abaixo:

- Muitos íons metálicos, exceto cátions monovalentes formam complexos do tipo quelato estáveis com AC.
- O complexo metal - AC formado pode ser estabilizado em EG que possui dois grupos funcionais hidroxi - álcool com forte afinidade de complexação por íons metálicos.
- Como o AC contém três grupos carboxílicos (-COOH) e o EG contém dois grupos hidroxila (-OH), reações sucessivas de esterificação entre AC e EG podem ocorrer para a formação de um poliéster.

O método químico de obtenção dos pós baseia-se na quelação de cátions (metais) por ácido cítrico em solução aquosa. Após a síntese da solução de citrato, a mesma é misturada com etilenoglicol para promover a polimerização por intermédio da reação de poliesterificação. O precursor polimérico formado durante a etapa de polimerização pode ser utilizado para preparação dos pós[58,59]. A temperatura de tratamento térmico do precursor polimérico precisa ser suficiente para promover a pirólise do polímero, mas não o suficiente para promover a cristalização. Este processo original apresenta a dificuldade de solubilidade dos sais na matriz polimérica[58].

A Figura 7 ilustra o processo de formação do citrato metálico e posteriormente do polímero que se forma quando adicionado etilenoglicol ao citrato metálico.

Figura 7 - Reações envolvidas no processo Pechini, desde a quelação dos cátions até a polimerização com etilenoglicol.



Fonte: adaptada de Nuñes. (2009) [19]

Um importante aspecto do método dos precursores poliméricos é que o complexo individual metal-ácido cítrico pode ser imobilizado em um poliéster, enquanto a estequiometria inicial do metal é preservada, durante a polimerização. A resina polimérica ou (poliéster) obtida no processo, casualmente, polímeros ramificados, no qual os cátions são distribuídos uniformemente. Aquecendo o poliéster em temperaturas acima de 300 ºC ocorre uma quebra do polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino do óxido do metal com dimensões nanométricas.

Porém o problema deste processo é que o controle do tamanho de partículas é bastante difícil, já que na calcinação ocorre a formação de aglomerados[19].

2.11 Determinação da cinética de degradação fotocatalítica

Pode-se determinar a cinética de degradação fotocatalítica para um grande número de compostos orgânicos pela equação de Langmuir-Hinshelwood, que descreve uma reação de pseudo-primeira ordem, pois envolve dois parâmetros, sendo um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Esta equação pode ser descrita como sendo uma função da concentração do soluto, pela expressão:

$$r = (k.K.C)/(1 + K.C) \qquad (16)$$

sendo que: r = taxa de oxidação fotocatalítica; K = constante da velocidade; k = constante de adsorção; C = concentração do composto.

Para baixas concentrações ($C < 10^{-3} mol.L^{-1}$) a taxa de oxidação fotocatalítica é proporcional a k.C (só depende da constante de adsorção e da concentração do composto), para altas concentrações a taxa é igual a K (só depende da constante da velocidade). Considerando uma reação de primeira ordem e concentrações abaixo de $10^{-3} mol.L^{-1}$, a taxa de degradação de uma substância pode ser dada por:

$$r = -(dC/dt) = K'.C \quad (17)$$

onde K' é a constante de primeira ordem (produto de K.k), e integrando-se esta equação tem-se que:

$$ln(C/C_0) = K'.t \quad (18)$$

onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração no tempo de exposição t. A absorbância relativa (*abs*), para o corante Rodamina B, pode ser utilizada em lugar da concentração, sabendo-se que:

$$C/C_0 = abs/abs_0 \quad (19)$$

Sendo que *abs* e abs_0 representam a absorbância relativa para cada alíquota e a absorbância relativa inicial (100%), ou seja, para $t = 0$. A absorbância relativa é expressa em porcentagem. Para reações de primeira ordem, pode-se plotar $ln(abs/abs_0)$ em função de *t* (tempo de exposição à luz UV), sendo que a constante cinética K' corresponde ao coeficiente angular da reta obtida, a partir da Eq. 18.

Para reações de pseudo-ordem zero, o gráfico de (abs/abs_0) em função de t deve resultar em uma reta, sendo que a constante de velocidade (K), neste caso é o coeficiente angular desta reta, sendo descrito pela Eq. 20:

$$abs/abs_0 = K.t \quad (20)$$

3 METODOLOGIA

Na sequência serão descritos os métodos utilizados para a preparação de pós e para os ensaios de fotodegradação e os reagentes utilizados, bem como os métodos utilizados para as análises dos pós.

3.1 Preparação dos Pós (Pechini e Mistura de Óxidos)

Os pós foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, utilizando-se da preparação de soluções estoque para cada metal, sendo que a mistura destas na proporção necessária produz o sistema de óxidos da composição esperada, antes da calcinação. E também pelo método de mistura de óxidos (MOX), no qual os óxidos são misturados fazendo-se uso de um moinho de bolas rotativo, e após a mistura são submetidas a tratamento térmico.

Inicialmente o objetivo era sintetizar os óxidos misturando as soluções estoque na proporção desejada para obter o óxido final na composição desejada, porém os óxidos sintetizados por este método resultaram em óxidos com estrutura cristalina rutilo, e um dos objetivos do trabalho era obter o óxido TiO_2 na estrutura anatase. Portanto alterou-se o método de preparação, sendo que primeiro fez-se Pechini dos óxidos TiO_2/Ag_2O e SnO_2 e após, misturou-se estes pós pelo método de mistura de óxidos (MOX).

3.1.1 Preparação das Soluções Estoque (Pechini)

Foram preparadas três soluções estoque (de titânio, de estanho e de prata), para as quais foram adotadas as seguintes metodologias:

3.1.1.1 Solução de Titânio

Para preparo desta solução, foram dissolvidos 1 mol de ácido cítrico em 2 mols de etilenoglicol à 60ºC, até a completa dissolução. Após a solução se tornar incolor, foram adicionados 0,33 mols de isopropóxido de titânio, formando-se uma suspensão branca. Manteve-se a temperatura em 60ºC até a completa dissolução desta suspensão, e depois da dissolução, a solução ainda foi mantida por mais 2 (duas) horas sob agitação e temperatura

constante (60°C), para garantir a completa polimerização dos quelatos de titânio formados previamente.

Esta solução foi preparada na razão molar de 1:3:6, considerando-se 1 mol de titânio para 3 mols de ácido cítrico para 6 mols de etilenoglicol. A solução resultante foi filtrada para remoção de possíveis precipitados. Esta solução apresentou aspecto límpido e homogêneo e foi armazenada em frasco de vidro com tampa para posterior utilização.

3.1.1.2 Solução De Estanho

Neste caso dissolveu-se 0,2 mols de $SnCl_2.2H_2O$ em água levemente acidificada com ácido nítrico, sob agitação e aquecimento (aproximadamente 60°C). Depois da completa dissolução do sal, adicionou-se NH_4OH até pH 8, e houve a formação de um precipitado de hidróxido de estanho. Centrifugou-se a suspensão à 10 mil RPM, e lavou-se com água até teste negativo para cloretos na solução sobrenadante. Para o teste de cloreto utilizou-se uma solução de nitrato de prata a 2%, que era gotejada em uma alíquota retirada da solução sobrenadante (positivo - precipitado de AgCl; negativo - sem precipitado).

Utilizou-se a relação molar para metal:ácido cítrico:etilenoglicol 1:3:6, sendo que 1 mol de estanho para 3 mols de ácido cítrico e 6 mols de etilenoglicol. Dissolveu-se completamente 0,6 mols de ácido cítrico em água, ajustou-se o pH em 5, utilizando hidróxido de amônio, então adicionou-se o hidróxido de estanho preparado. Manteve-se a solução a aproximadamente 60ºC sob agitação, até que ocorresse dissolução completa, adicionou-se 1,2 mol de etilenoglicol e manteve-se a solução a 60ºC sob agitação por 2 h. A solução resultante foi filtrada e então apresentou aspecto límpido e homogêneo, sendo então armazenada para posterior utilização.

3.1.1.3 Solução De Prata

Para a preparação da solução Pechini de prata utilizou-se também a seguinte proporção molar 1:3:6, sendo que para cada 1 mol de nitrato de prata utilizou-se 3 mols de ácido cítrico e 6 mols de etilenoglicol.

Inicialmente dissolveu-se 0,1 mol de ácido cítrico em água deionizada, à 60ºC sob agitação, depois adicionou-se 0,03 mol de $AgNO_3$ e manteve-se a solução sob agitação à 60ºC durante 30 minutos, e então adicionou-se 0,2 mol de etilenoglicol e manteve-se a solução a 60ºC sob agitação durante 2 horas, posteriormente filtrou-se a solução. A solução

resultante apresentou aspecto límpido e homogêneo e foi armazenada para posterior utilização.

3.1.1.4 Padronização das soluções Pechini.

Para a padronização das soluções Pechini, o método de gravimétrico foi utilizado, sendo que para isso foram utilizados cadinhos de platina. Para todas as soluções, o método de padronização foi igual, sendo descrito a seguir.

Foram utilizados três cadinhos de platina, e a massa seca de cada cadinho foi medida, sendo estas massas chamadas de m_{ci1}, m_{ci2} e m_{ci3}. Foram então adicionados aproximadamente 1 grama de solução Pechini em cada cadinho, sendo que estas massas de solução também foram medidas e chamadas de m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}.

Estas soluções foram calcinadas a 800ºC em forno tipo mufla, pelo período de uma hora, para garantir que todos os compostos orgânicos fossem oxidados a $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(g)}$, restando no cadinho apenas o óxido do metal em questão. Os cadinhos foram deixados esfriar, e quando estavam à temperatura ambiente, suas massas finais foram medidas, sendo chamadas de m_{cf1}, m_{cf2}, m_{cf3}.

Então pode-se aferir a concentração média de metal na solução Pechini, chamada de c_p, usando-se a equação seguinte (Eq. 21):

$$c_p = \frac{((m_{cf1} - m_{ci1}) + (m_{cf2} - m_{ci2}) + (m_{cf3} - m_{ci3})}{(m_{s1} + m_{s2} + m_{s3})} \qquad (21)$$

3.1.2 Preparação Dos Pós Via Pechini e MOX

A Tabela 2 descreve as porcentagens de cada óxido na composição final. E a sua nomenclatura utilizada, adotou-se TiO_2 75mol% e SnO_2 25mol%, como composição base, resultado obtido previamente em conjunto com o aluno Pegler, demonstrado por Perazolli et al.[21]. Portanto o diferencial entre os pós foi a composição molar de Prata, que variou de 0,00 até 1,00mol% e também a forma de preparação, descrita a seguir.

Dois métodos de preparação foram utilizados, sendo que no primeiro método os pós foram obtidos pela mistura dos precursores poliméricos na composição desejada e então calcinados. No segundo método, os precursores de titânio e prata foram misturados na proporção desejada e calcinados e o precursor de estanho foi calcinado separadamente. Os pós resultantes foram então misturados por MOX.

Tabela 2 - Composições molares adotadas para o estudo do desempenho fotocatalítico da degradação da Rodamina B, via método Pechini:

Nome do Sistema	Composição (mol%)			MOX	Pechini	Pechini +MOX
	TiO_2	SnO_2	Ag^0			
mTSAg 1,00(**)	74,250	24,750	1,000	X		
P-TiO_2	100,000	0	0		X	
P-SnO_2	0	100,000	0		X	
P-TSn	75,000	25,000	0,000		X	
P-TSAg 0,01	74,992	24,998	0,010		X	
P-TAg 0,05	99,933	0	0,067		X	
P-TAg 0,10	99,867	0	0,133		X	
P-TAg 0,50	99,334	0	0,666		X	
P-TAg 1,00	98,671	0	1,329		X	
Pm-TSAg 0,05	74,962	24,988	0,050			X
Pm-TSAg 0,10	74,925	24,975	0,100			X
Pm-TSAg 0,50	74,625	24,875	0,500			X
Pm-TSAg 1,00	74,250	24,750	1,000			X
mP-TSAg 1,00	74,250	24,750	1,000			X

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2.1 Preparação dos pós via Precursores Poliméricos (Pechini)

Os precursores foram misturados na proporção desejada, e esta solução foi mantida em chapa de aquecimento sob agitação constante (aproximadamente 180°C) até adquirir forma vítrea, sendo então transferida para um forno de mufla e realizada uma pré-calcinação a 390ºC durante 4 horas, na qual obtém-se o "puff" (material com aparência de uma esponja de carvão, devido à alta quantidade de compostos orgânicos e alta porosidade devido à grande quantidade de $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(g)}$ expulsos na calcinação), então macerado em almofariz (de agate), assim obtendo um pó finamente dividido. Este pó foi submetido a homogeneização e desaglomeração das partículas em moinho rotativo a 150rpm por 3 horas.

(**) O pó de nomenclatura mTSAg 1,00 foi obtido em trabalho preliminar em conjunto com o aluno Guilherme Francisco Pegler. A obtenção deste pó fotocatalisador foi um dos motivadores deste trabalho e, também, propiciou a continuidade dos dois trabalhos, no primeiro o pó foi obtido por mistura de óxidos comerciais e no segundo pelo Método Pechini.

Após, este pó foi calcinado a 500ºC durante 8 horas, já que nesta temperatura ocorre a calcinação da maioria dos compostos orgânicos e a cristalinidade dos óxidos sem conversão significativa da fase anatase (do TiO_2) a rutilo.

Também foram preparados separadamente os pós de TiO_2 e SnO_2 puros, seguindo o mesmo procedimento de calcinação.

Os pós sintetizados por este procedimento foram P-TiO_2, P-SnO_2, P-TSn e P-TSAg 0,01.

Porém, neste ponto do trabalho, análises de DRX demonstraram que os sistemas P-TSn e P-TSAg 0,01 tinham fase cristalina rutilo (verificar seção de resultados). Por ser a fase anatase mais ativa para a fotocatálise, mudou-se então o método de preparação, sendo adotado o seguinte método:

3.1.2.2 Preparação dos pós via Pechini seguido de mistura de óxidos (MOX)

Os precursores de titânio e prata foram misturados nas proporções desejadas, foram então mantidos em chapa de aquecimento sob agitação constante até formação de uma resina de alta viscosidade com aparência vítrea, que foi pré-calcinada a 390ºC por 4 horas, obtendo-se o "puff", que foi então macerado em almofariz (de ágata), obtendo assim um pó finamente dividido. O pó foi então submetido a moinho de bolas rotativo a 150 rpm por 3 horas.

Após desaglomeração, estes pós foram calcinados a 500ºC durante 8 horas. Os pós sintetizados por este procedimento foram os seguintes: P-TAg 0,05 até 1,00. Estes pós foram então misturados nas proporções desejadas ao P-SnO_2 e submetidos à mistura em moinho de bolas rotativo a 150 rpm por 3 horas.

O pó de nomenclatura mTSAg 1,00 foi preparado por mistura dos óxidos comerciais TiO_2, SnO_2 e Ag_2O, em moinho de bolas rotativo a 150 rpm por 3 horas, e então realizado tratamento térmico a 400ºC[21].

O pó de nomenclatura mP-TSAg 1,00 foi obtido de forma diferente dos demais, sendo que utilizou-se dos seguintes pós nas proporções desejadas: P-TiO_2, P-SnO_2 e Ag_2O (óxido comercial - Vetec), os três pós foram submetidos à mistura de óxidos em um moinho de bolas rotativo à 150 rpm por 3 horas, e posteriormente realizou-se tratamento térmico a 400°C, por 4 horas, na tentativa de obter um óxido estruturalmente semelhante ao mTSAg 1,00.

3.2 Caracterização dos pós por DRX, BET, FEG/SEM, XPS e Espectroscopia de refletância no UV-Vis (determinação de "band-gap")

Os métodos de caracterização e aparelhagem utilizadas estão descritos a seguir.

3.2.1 Caracterização por DRX

As análises foram realizadas no laboratório de Difração de Raios X (equipamento DRX - Rigaku Rint-2000) LabCACC, com o auxílio do Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, utilizando-se como fonte de radiação a linha de emissão do cobre (Cu Kα, λ = 0,154nm), com voltagem de aceleração de 42kV, corrente de 120mA e velocidade de varredura de 2θ a 4º min^{-1}, a fim de se verificar a cristalinidade do material, sendo assim possível identificar se a fase principal dos fotocatalisadores de TiO_2 é a fase esperada, ou seja, anatase.

3.2.2 Caracterização por SBET

As medidas de SBET (para verificar a área superficial das partículas) foram realizadas num equipamento de análise de adsorção de N_2 (B.E.T. - Micrometrics ASAP 2010), também com o auxílio do Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos.

3.2.3 Caracterização por FEG/SEM

Para a obtenção de micrografias dos pós, foi utilizada a técnica de microscopia de varredura. Utilizou-se um microscópio do tipo Field Emission Scanning Electron Microscope, da marca JEOL e modelo JSM-7500F de ampliação máxima 1.000.000 de vezes, que se encontra no laboratório LIEC. As amostras foram preparadas pelo técnico, previamente suspensas em acetona e submetidas à ultrassom para dispersão do pó, posteriormente uma gota desta suspensão foi adicionada ao porta-amostra de silício, e a acetona deixada evaporar, a tensão de aceleração utilizada foi de 2,0kV até 7,0kV, dependendo da amostra. As micrografias foram obtidas com o auxílio do Prof. Dr. Mário Cilense. A caracterização por FEG/SEM é utilizada para que se possa verificar a morfologia das partículas, ou seja, seu tamanho e forma, a existência de aglomerados etc.

3.2.4 Caracterização por XPS

A análise de XPS foi realizada pelo professor Peter Hammer, utilizando-se um espectrômetro (UNI-SPECS UHV) para analisar o ambiente químico e verificar as alterações na composição em função da dopagem com prata. A pressão base do sistema foi menor que 10^{-6} Pa. A linha Mg Kα foi usada (hν = 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 polímero fixado em 285,0 eV. A composição da camada da superfície foi determinada pelas proporções das áreas de picos relativas corrigidas pelos fatores de sensitividade (Scoffield) dos elementos correspondentes.

3.2.5 Caracterização por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinação de "band-gap"

Os pós foram submetidos à caracterização por espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro da marca VARIAN, modelo CARY 500. O "band-gap" dos óxidos foi obtido utilizando-se a função de remissão de Kubelka-Munk, descrita por LAGORIO na equação abaixo (Eq. 22)[60]:

$$F(R) = \left(\frac{(1-R)^2}{2\,R}\right) \qquad (22)$$

Esta equação relaciona a função remissão F(R) com a refletância medida pelo espectrofotômetro. Pode-se ainda utilizar o gráfico de Tauc[61] para obter o valor numérico do "band-gap".

O gráfico de Tauc[61] (exemplo na seção 4.1.5) pode ser obtido pelo quadrado da multiplicação da função remissão pela energia de fótons versus a energia de fótons, ou seja: $(F(R).E)^2$ versus E. Sendo que o valor numérico do "band-gap" pode ser obtido extrapolando-se a linearização da curva na região exponencial, para o eixo das abscissas, quando $(F(R).E)^2 = 0$.

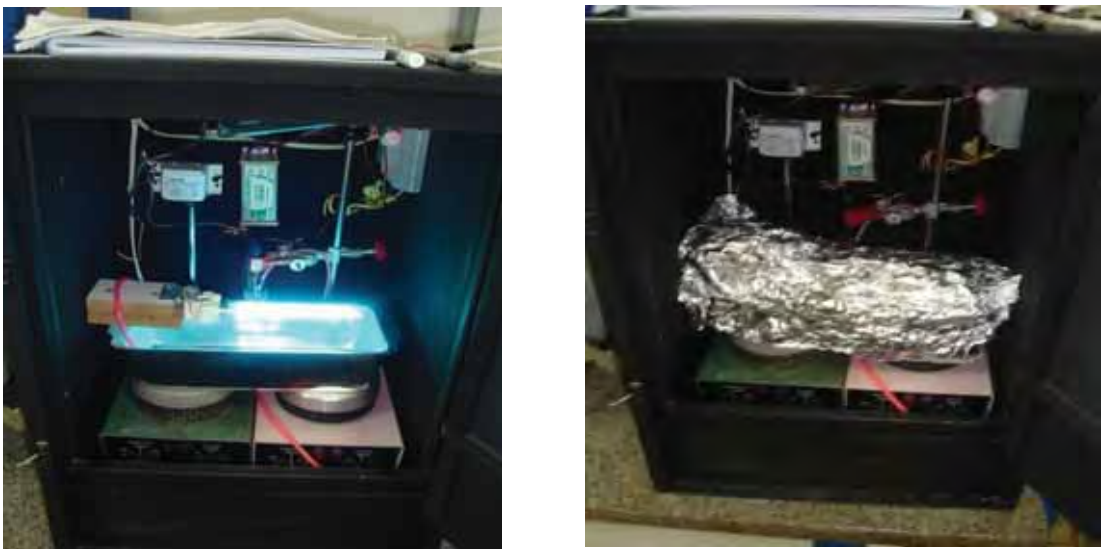
3.3 Estudo fotocatalítico

O reator utilizado para os testes de degradação foi construído em nossos laboratórios, procurou-se estabelecer um formato no qual a lâmpada germicida não entrasse em contato com a solução.

A Figura 8 ilustra o reator, construído em nossos laboratórios

Para garantir a oxigenação da solução utilizou-se uma bomba de ar (modelo Boyu air-pump), com um dispersor de ar na saída da mangueira. Utilizou-se dois agitadores magnéticos, devido à geometria retangular do recipiente, para garantir a homogeneização da solução durante o tempo. Foi utilizada uma lâmpada da marca Phillips, tipo TUV, 9W, com pico de emissão em 254nm. Utilizou-se também papel alumínio para recobrir o sistema, desta forma pode-se direcionar a maior parte da radiação da lâmpada para a solução no reator.

Figura 8 - Fotos do reator fotocatalítico. À esquerda a lâmpada acesa. À direita o papel alumínio recobrindo o reator e a lâmpada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.1 Condições dos Ensaios de Degradação

Nos ensaios realizados para a análise do tempo de degradação, considerou-se o tempo necessário para que a absorbância da solução de Rodamina B decaísse a 10% do valor

inicial. Para a obtenção da curva de decaimento foi utilizado o procedimento descrito a seguir.

3.3.1.1 Degradação usando irradiação por UV (lâmpada germicida)

Para os ensaios de degradação, foram utilizadas soluções de Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}) com fotocatalisador em suspensão (c=100mg.L^{-1}). As suspensões foram submetidas, antes dos ensaios, à ultrassom por 10 minutos para que houvesse uma melhor dispersão do pó fotocatalisador. Após, a suspensão foi deixada sob agitação no reator fotocatalítico, e a primeira alíquota foi retirada, sendo considerada alíquota inicial (t=0 min), em todos os casos a lâmpada permanecia apagada antes da retirada da alíquota t=0 min. Todos os ensaios de fotodegradação foram efetuados com agitação e oxigenação da solução constantes. Foram realizados ensaios utilizando os fotocatalisadores: P25, mTSAg 1,00, P-TSAg 0,01, P-TSn, P-TiO_2, P-TAg 0,05 até 1,00 e P-TSAg 0,05 até 1,00.

Irradiou-se as suspensões com luz germicida (utilizando lâmpada marca Phillips, tipo TUV, 9W), e retirou-se alíquotas em intervalos de 5 minutos, até os 30 minutos, após isso em intervalos de 15 minutos, até 60 minutos, depois uma última alíquota em 90 minutos.

Ensaios preliminares, comprovaram que a aplicação de ultrassom na suspensão dos pós, antes dos ensaios de fotodegradação, melhora o desempenho fotocatalítico, diminuindo o tempo de degradação em até 15 minutos, dependendo do óxido. O ultrassom ajuda na dispersão das partículas, facilitando a suspensão e reduzindo o efeito de precipitação dos pós fotocatalisadores.

3.3.1.2 Degradação por irradiação solar

Para os ensaios de degradação solar, também foram utilizadas soluções de Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}) com fotocatalisador em suspensão (c=100mg.L^{-1}). As suspensões foram submetidas, antes dos ensaios, à ultrassom por 10 minutos para que houvesse uma melhor dispersão do pó fotocatalisador. Após, a suspensão foi deixada sob agitação no mesmo recipiente reacional que os testes de degradação por luz UV foram realizados, porém neste caso o sistema foi totalmente coberto com papel alumínio para evitar o início da reação, e a primeira alíquota foi retirada (em escuro), sendo considerada alíquota inicial (t=0 min). Todos os ensaios de fotodegradação solar foram efetuados com constantes agitação e

oxigenação da solução. Após a retirada do papel alumínio iniciou-se o cronômetro, sendo assim o tempo de irradiação foi considerado apenas após a retirada do recobrimento.

Expôs-se então as suspensões à luz solar, e retirou-se alíquotas em intervalos de 15 minutos, até os 60 minutos, após isso em intervalos de 30 minutos, até 120 minutos, depois uma última alíquota em 180 minutos. Exceção para o ensaio realizado com o pó mTSAg 1,00, que as primeiras alíquotas foram retiradas aos 10, 20 e 30 minutos, depois seguiu-se o mesmo esquema dos outros ensaios até 180 minutos.

Para garantir que a exposição à luz solar diretamente fosse efetiva, as cubas reacionais foram constantemente realocadas, de forma a minimizar a "sombra" efetuada pelas paredes do reator. Os ensaios de degradação solar foram efetuados iniciando-se por volta das 11h da manhã, sendo assim os reatores receberam irradiação solar por todo o tempo. As condições climáticas dos dias de ensaio foram sol aberto sem nuvens, para garantir que em todo o tempo do experimento houvesse irradiação solar efetiva nos reatores. Estes ensaios foram realizados nos dias 15 a 18 de abril, sendo que a temperatura média destes dias no período dos ensaios foi aproximadamente 23ºC.

3.3.1.3 Espectroscopia de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para estudar a variação da concentração do corante nas alíquotas, foi utilizado um espectrofotômetro da marca FEMTO, modelo CIRRUS 80. O aparelho foi utilizado no modo de varredura, sendo que a faixa utilizada foi de 300 a 700nm, já que o pico de absorção para soluções de Rodamina B é de aproximadamente 554nm. Após a retirada das alíquotas dos ensaios, estas eram submetidas à centrifugação à 2000 rpm por 5 minutos, para separar o fotocatalisador da solução de rodamina, já que em suspensão o óxido poderia alterar o resultado da absorbância, mascarando a absorbância do fotocatalisador.

Os espectros de absorbância relativa foram obtidos utilizando como referência água deionizada, a mesma utilizada nas soluções em estudo. O aparelho CIRRUS 80 foi conectado ao computador via porta serial, e emitia para cada análise uma tabela de dados com absorbância versus comprimento de onda. O valor do pico de absorbância em aproximadamente 554nm foi utilizado para calcular a absorbância relativa nos diferentes tempos de reação, sendo que a absorbância inicial, para $t = 0$, foi considerada 100% de absorbância para o composto Rodamina B, em todos os casos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós foram caracterizados utilizando-se das técnicas de DRX, SBET, e FEG/SEM, na tentativa de elucidar os efeitos gerados pela mudança da fase cristalina, da área superficial e da morfologia das partículas no efeito fotocatalítico. Os pós Pm-TSAg 1,00 e mTSAg 1,00 também foram caracterizados por XPS, para verificar as interações atômicas e analisar a estrutura da superfície dos óxidos, que pode ajudar na explicação da fotoatividade.

4.1 Caracterização dos pós

Os resultados de caracterização dos pós estão ilustrados nos itens seguintes.

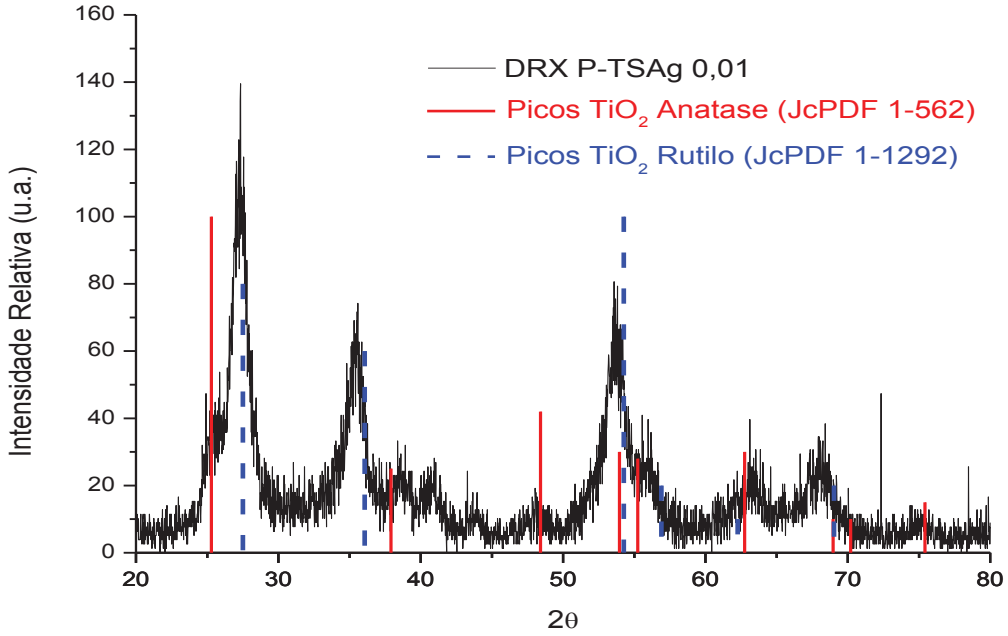
4.1.1 Difratogramas de Raios X

As Figuras 9 e 10 ilustram os difratogramas de Raios X das amostras: P-TSAg 0,01 e P-TSn, respectivamente. Observa-se um deslocamento dos picos de maior intensidade em relação aos picos originais do TiO_2, que pode ser atribuído à inserção dos átomos de SnO_2 na rede cristalina do TiO_2, já que o raio atômico do Sn é maior que o do Ti, ocorrendo um aumento no parâmetro de rede.

Estes pós foram sintetizados utilizando-se apenas o método Pechini, as soluções estoque foram misturadas diretamente, sendo que a estequiometria final obtida foi a seguinte para o P-TSn (base TiO_2 75mol% e SnO_2 25mol%) e para o P-TSAg 0,01 (TiO_2 74,9925mol%, SnO_2 24,9975 mol% e Ag 0,0100 mol%).

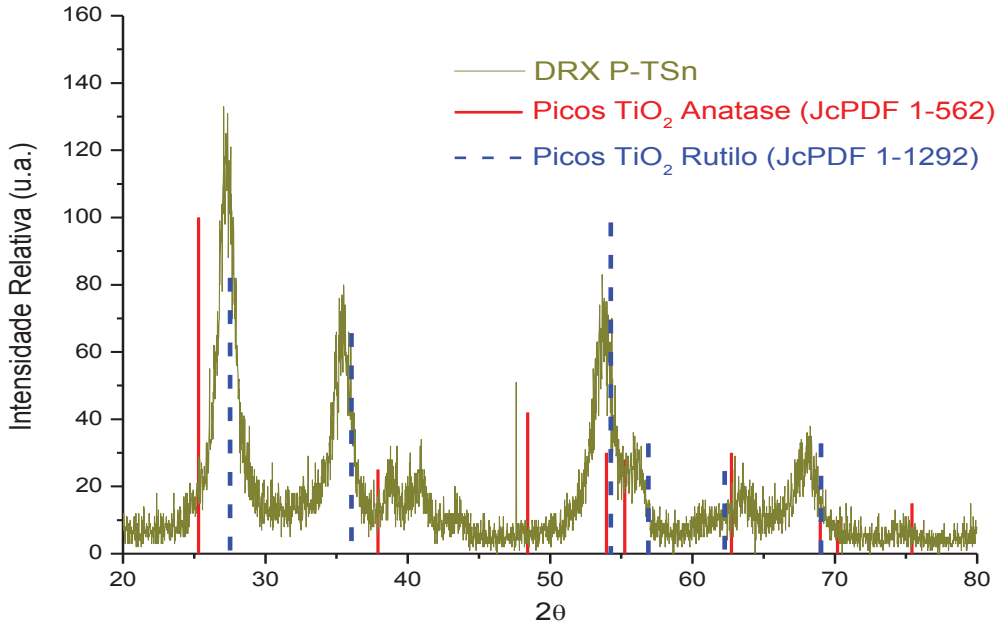
A única fase cristalina obtida após a sinterização destes pós foi rutilo, pois o SnO_2 rutilo provavelmente formou solução sólida com o TiO_2 e levou à formação da fase rutilo, conforme indicam os difratogramas de Raios X das Figuras 9 e 10. Um fotocatalisador que apresenta apenas fase rutilo não é interessante pois possui baixa fotoatividade frente à outro de fase principal anatase. Para obter pós com fase cristalina anatase, o método de preparação foi então alterado, sendo que inicialmente realizou-se a preparação do óxido binário TiO_2/Ag_2O (Pechini) nas composições adequadas e adicionou-se então o óxido P-SnO_2 por mistura de óxidos e posterior tratamento térmico (400°C / 4h), assim, os óxidos Pm-TSAg, nas variadas composições, foram obtidos com sua fase cristalina predominante anatase.

Figura 9 - Difratograma de Raios X do sistema P-TSAg 0,01. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2. Calcinado a 500ºC por 8 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

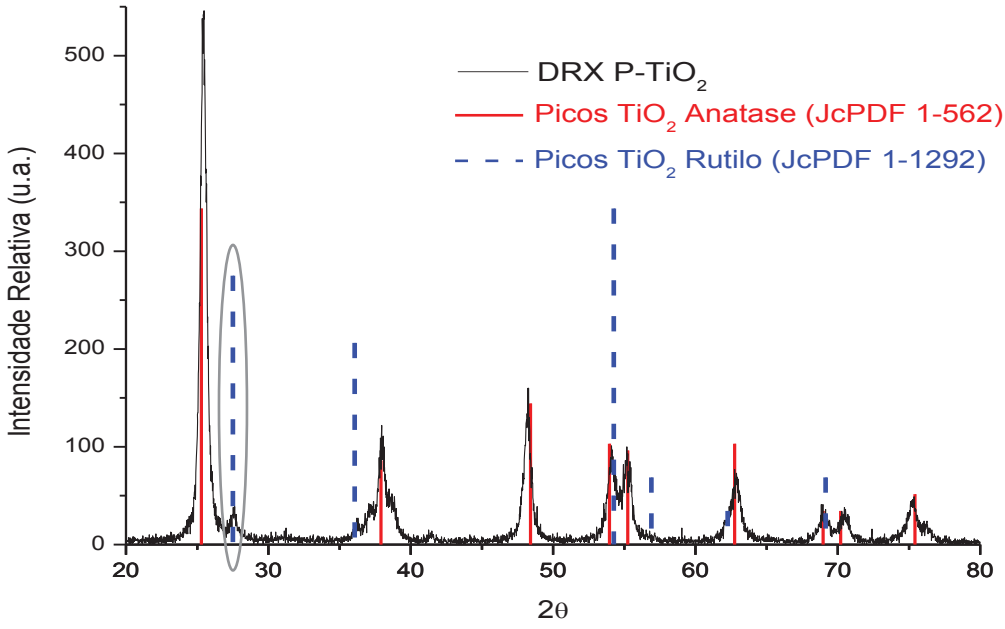
Figura 10 - Difratograma de Raios X do sistema P-TSn. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2. Calcinado a 500ºC por 8 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 11 ilustra o difratograma de Raios X do composto P-TiO_2. Verifica-se que foi possível obter óxido de titânio com fase cristalina anatase, utilizando-se do método Pechini. A área superficial desta amostra de TiO_2 pura foi de 43m^2/g. Pode-se observar também nesta figura a presença da fase rutilo no pico 2θ = 27,5º (região demarcada no gráfico), que é o segundo maior pico em intensidade para a fase rutilo. Como a temperatura de conversão de fase é muito próxima da temperatura de calcinação utilizada, entende-se que este seja o motivo do início da conversão para a fase rutilo no TiO_2, como também em todos os outros difratogramas seguintes, exceto para os óxidos com maior concentração de prata.

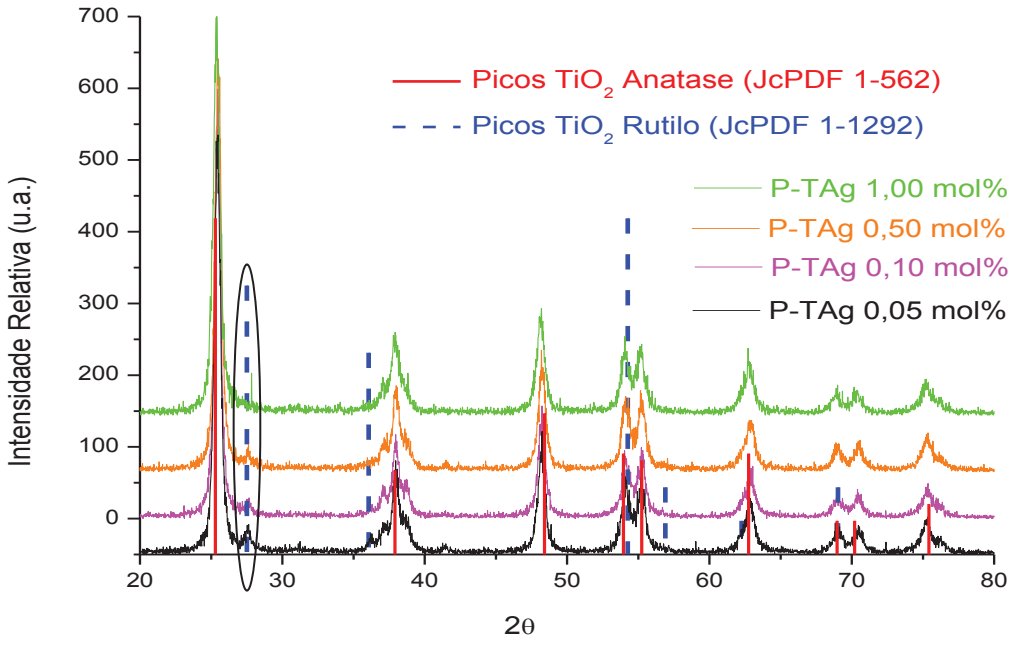
Figura 11 - Difratograma de Raios X para P-TiO_2. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2. Calcinado a 500ºC por 8 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 12 ilustra os difratogramas de Raios X para as amostras P-TAg 0,05 até 1,00. Verifica-se a existência da fase rutilo no óxido P-TAg 0,05, porém com o aumento da concentração de prata verifica-se uma diminuição da fase rutilo, sendo que na amostra P-TAg 1,00 a fase rutilo já não está presente, o que sugere que a adição de prata no óxido de titânio desfavorece a transição de fase para rutilo (região demarcada).

Figura 12 - Difratograma de Raios X para P-TAg 0,05 até 1,00. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2. Calcinado a 500ºC por 8 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

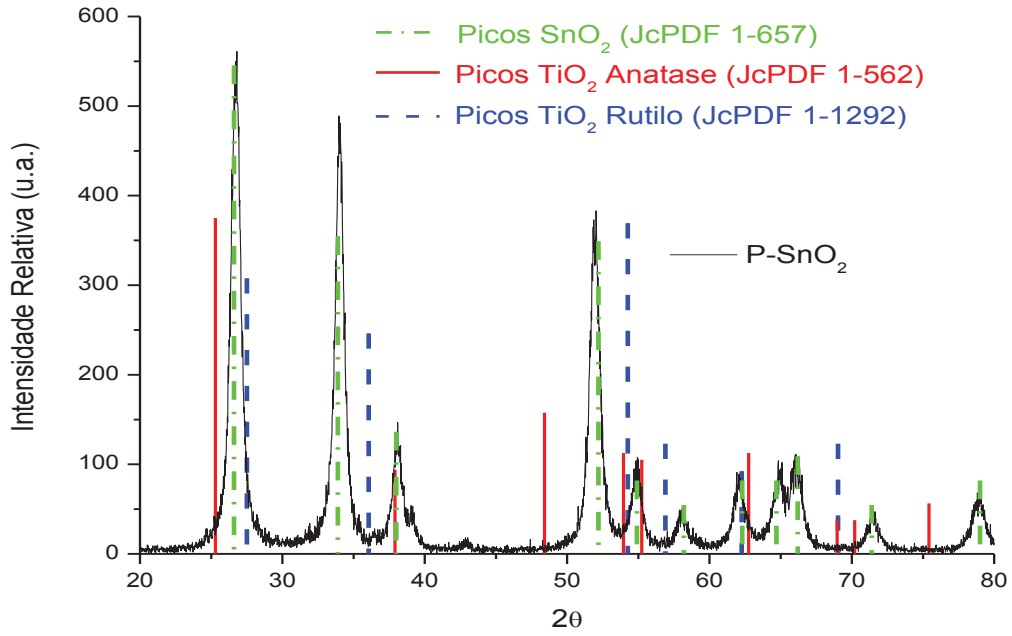
Choi et al.[34] realizaram um estudo da influência de vários metais sobre a fotoatividade do TiO_2 na luz visível, e constataram que a alguns metais podem facilitar a transição de fase anatase a rutilo (diminuem a temperatura de transição de fase), enquanto outros suprimem esta transição (aumentando a temperatura de transição de fase).

A Figura 13 ilustra o difratograma de Raios X do composto P-SnO_2. Pode-se verificar que o composto P-SnO_2 formado a partir da síntese por Pechini encontra-se na fase rutilo, pois os picos base coincidem com os do óxido SnO_2 nesta fase.

A Figura 14 ilustra o difratograma de Raios X para o composto Pm-TSAg 1,00. Verifica-se que as únicas fases presentes são anatase do TiO_2 e cassiterita do SnO_2, o que indica que não houve a conversão da fase anatase em rutilo do TiO_2 com a MOX e o tratamento térmico a 400ºC por 4 horas. Como um dos objetivos do trabalho era produzir óxidos com alta fotoatividade, então alteramos o método de preparação proposto inicialmente, assim pudemos gerar compostos com melhor atividade fotocatalítica.

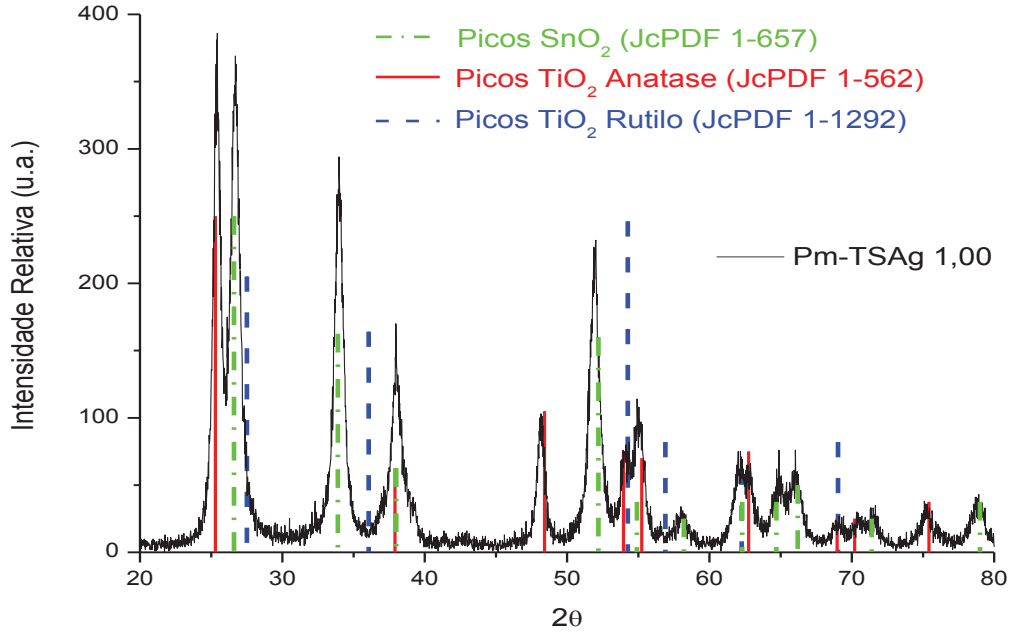
A Figura 15 ilustra os difratogramas de Raios X para os compostos Pm-TSAg 0,05 até 1,00, compostos que foram obtidos pelo método descrito no parágrafo anterior (P-TAg + P-SnO_2 via MOX), pode-se verificar nesta figura que o tratamento térmico a 400°C não levou à transformação da fase anatase do TiO_2 à rutilo.

Figura 13 - Difratograma de Raios X para o P-SnO_2. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2 e os picos base do óxido SnO_2. Calcinado a 500ºC por 8 horas.



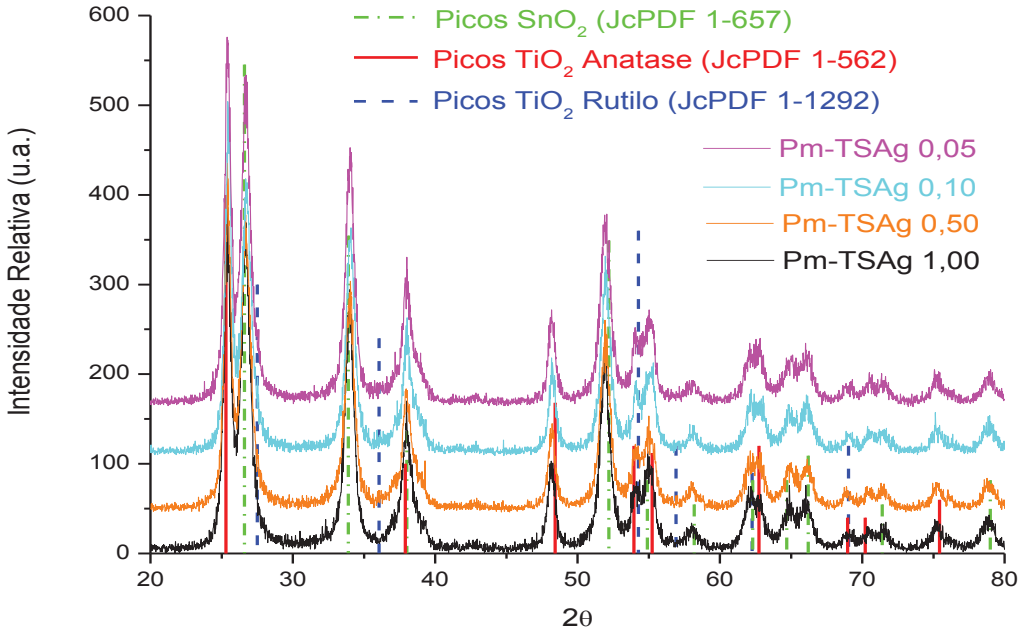
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Difratograma de Raios X para o Pm-TSAg 1,00. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2 e os picos base do óxido SnO_2. Calcinado a 500ºC por 8 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Difratograma de Raios X para os compostos Pm-TSAg 0,05 até 1,00. As barras verticais indicam os picos base das fases anatase e rutilo do TiO_2 e os picos base do óxido SnO_2. Calcinado a 500ºC por 8 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados discutidos nos difratogramas de Raios X apresentados nas Figuras 9 e 10 foram os motivos que justificaram a preparação dos óxidos separadamente P-TAg 0,05 até 1,00 e posterior adição do P-SnO_2 por MOX, para obtenção dos sistemas Pm-TSAg 0,05 até 1,00, já que os sistemas P-TSn e P-TSAg 0,01 apresentaram apenas a fase rutilo, que de acordo com Nogueira e Jardim[19], tem baixa atividade fotocatalítica. Ainda segundo estes autores, a fase anatase é a fase que apresenta fotoatividade, tendo as outras duas (rutilo e brookite), pouca ou nenhuma contribuição no processo, sendo a baixa adsorção de O_2 na superfície do óxido com estrutura rutilo um dos motivos prováveis.[19]

Os resultados ilustrados nas Figuras 14 e 15 indicam ser possível obter óxidos ternários de $TiO_2/SnO_2/Ag_2O$ por preparação seletiva do Pechini seguido de mistura de óxidos, de forma ao óxido TiO_2 permaneça na fase anatase, que comprova o fato de termos atingido nosso objetivo em relação às fases formadas. O resultado demonstrado nas Figuras 9 e 10 ilustra que não é possível a preparação direta desta mistura de óxidos por Pechini, já que a calcinação do polímero com estes três compostos simultaneamente gerou compostos

de fase principal rutilo. A transição de fase de anatase a rutilo é irreversível, já que a fase rutilo é mais estável que anatase, que é metaestável[34].

4.1.2 Medidas de área superficial (SBET)

A Tabela 3 ilustra os resultados obtidos referentes à área superficial para os pós P-TiO_2 e P-TAg 0,05 até 1,00.

A adição de prata no TiO_2 gera uma diminuição da área superficial, nesta concentração (P-TAg 0,05 e 0,10) a prata deve favorecer a formação de aglomerados de TiO_2. Porém com o aumento da concentração de prata dos sistemas P-TAg 0,10 para 0,50 e 1,00, percebe-se um aumento da área superficial, já que a prata tende a se aglomerar preferencialmente na superfície das partículas de TiO_2, evitando o crescimento das partículas, quando comparado às outras composições de prata. Os átomos de prata possuem baixa solubilidade na rede do TiO_2, pois tem raio atômico maior que o átomo de Ti (1,15Å da prata(+1) versus 0,60Å do titânio(+4)), não podendo formar solução sólida na rede do TiO_2, não podendo gerar defeitos substitucionais ou intersticiais.

Tabela 3 - Áreas superficiais versus concentração de prata para os sistemas:

Sistema	Área Superficial BET (m^2/g)	Sistema	Área Superficial BET (m^2/g)
P-TiO_2	42,0	P-SnO_2	34,7
P-TSn	76,5	P-TSAg 0,01	79,9
P-TAg 0,05	28,3	Pm-TSAg 0,05	27,4
P-TAg 0,10	18,2	Pm-TSAg 0,10	27,0
P-TAg 0,50	20,8	Pm-TSAg 0,50	25,6
P-TAg 1,00	35,5	Pm-TSAg 1,00	35,1
P25	40,0	mP-TSAg 1,00	33,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os sistemas Pm-TSAg são compostos pela mistura dos sistemas P-TAg 0,05 até 1,00 com óxido P-SnO_2 por mistura de óxidos, por isso verifica-se que a área superficial destas misturas sejam semelhantes à dos óxidos inicias, já que provavelmente o tratamento térmico não resultou em mudanças da estrutura das partículas nem dos aglomerados.

Quando a calcinação foi efetuada simultaneamente com o titânio e estanho pelo método Pechini, a área superficial destes óxidos, P-TSn e P-TSAg, foi mais que o dobro da área superficial para o pó de maior área P-TiO_2 (verificar Tabela 3). Porém a área superficial não é o único fator que determina a fotoatividade, sendo que neste caso os dois óxidos apresentaram fase cristalina principal rutilo, o que resultou em óxidos com baixa fotoatividade frente aos outros óxidos com fase cristalina anatase. Basicamente espera-se que materiais com maior área superficial apresentem melhor fotoatividade frente a materiais semelhantes com menor área, pois uma maior área provê mais sítios de adsorção disponíveis.

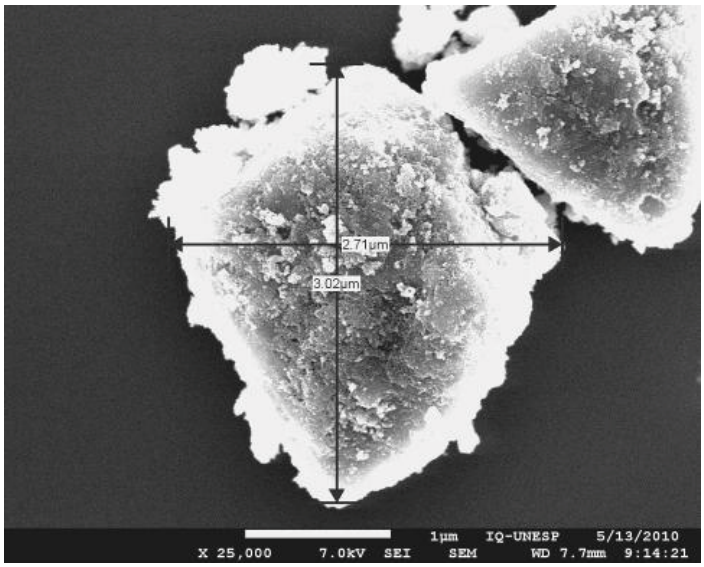
Um dos objetivos do trabalho era obter óxidos fotocatalíticos com maior área superficial específica que o sistema mTSAg 1,00, que apresentou 6 m^2/g de área superficial. Este objetivo foi alcançado, já que os óxidos sintetizados por Pechini apresentaram área superficial maior que esta, sendo de 18,2 m^2/g para o P-TAg 0,10 (composto que apresentou menor área superficial dentre os pós sintetizados) até 79,9 m^2/g para o P-TSAg 0,01 (composto com maior área superficial dentre os pós sintetizados), porém este aumento na área superficial não resultou necessariamente aumento na fotoatividade .

4.1.3 Micrografias de FEG-SEM

As Figuras 16 e 17 ilustram as micrografias obtidas por FEG-SEM do pó P-TiO_2. Verifica-se a existência de partículas de tamanho micrométrico (aproximadamente 2,80μm x 3,02μm) formadas por aglomerado de partículas nanométricas (aproximadamente 20nm de diâmetro). É possível verificar que a superfície deste aglomerado está repleta poros levando à porosidade na superfície, e consequentemente apresenta também porosidade interna.

A Figura 17 é um detalhamento da partícula ilustrada na Figura 16, pode-se verificar que as partículas nanométricas do P-TiO_2 possuem formato arredondado, porém também é possível verificar a ocorrência de poros entre as partículas.

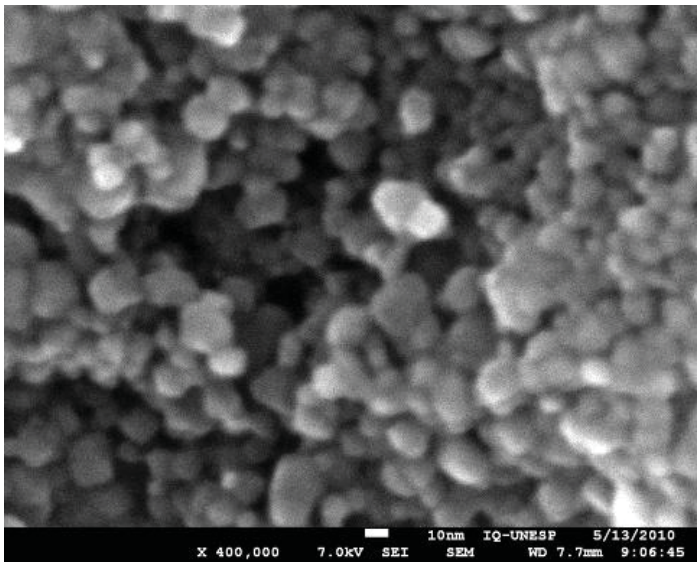
Figura 16 - Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-TiO_2, ampliação de 25 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-TiO_2, ampliação de 400 mil vezes.

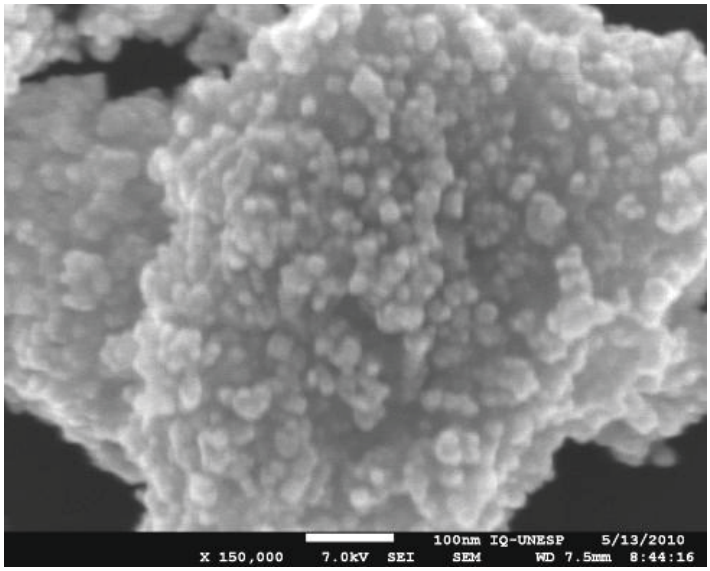
.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 18 e 19 ilustram as micrografias obtidas por FEG do pó P-SnO_2. É possível observar partículas nanométricas gerando aglomerados de tamanho micrométrico. Estes aglomerados tem a superfície áspera e rugosa quando comparados à superfície do P25.

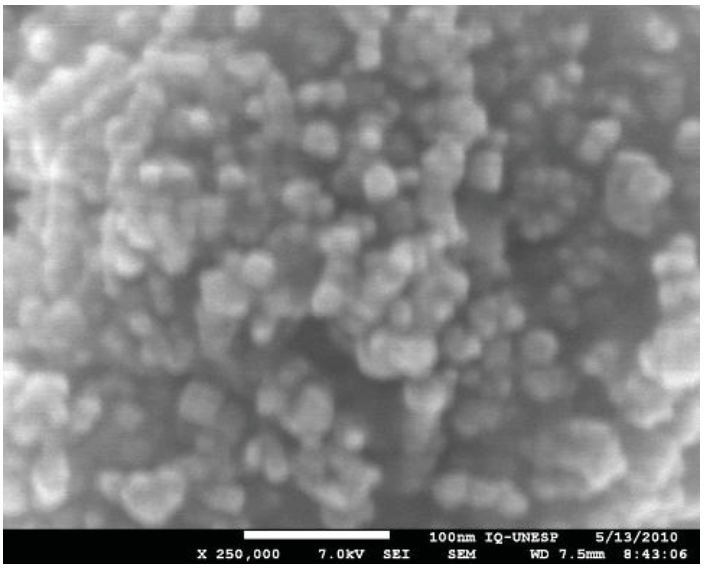
Figura 18 - Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-SnO_2, ampliação 150 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 19 é possível ainda verificar a existência de poros entre as partículas, o que pode caracterizar a elevada porosidade interna deste óxido.

Figura 19 - Micrografia obtida por FEG-SEM do óxido P-SnO_2, ampliação 250 mil vezes.

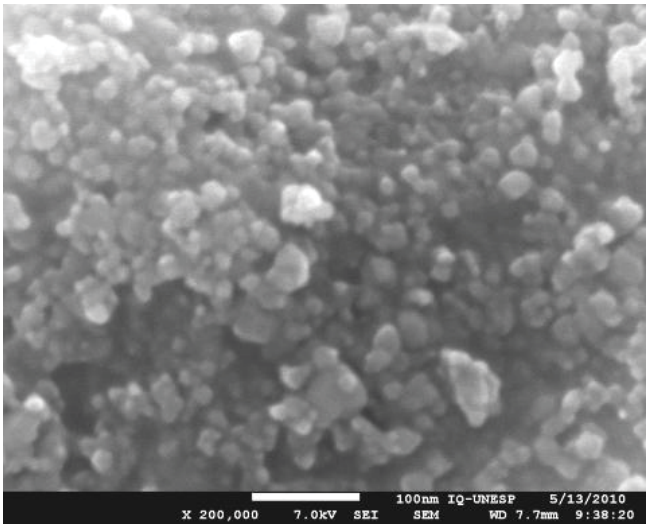


Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se verificar que as Figuras 17 e 19 são semelhantes, mesmo sendo óxidos diferentes (TiO_2 e SnO_2), isto se deve devido ao método de obtenção, que gera partículas semelhantes.

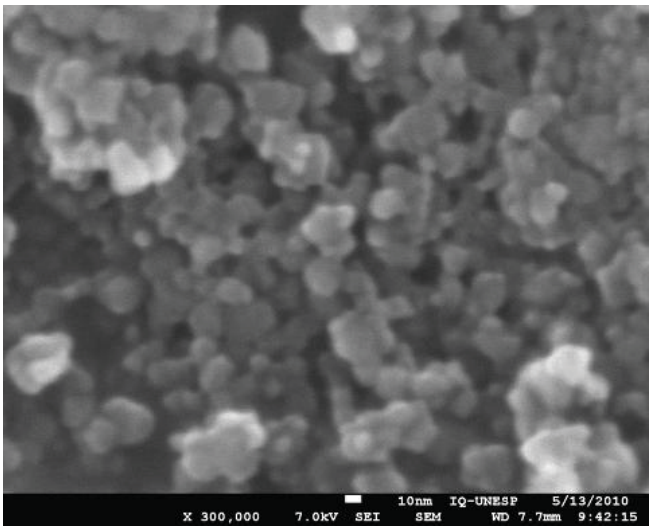
As Figuras 20 e 21 ilustram as micrografias obtidas por FEG do pó P-TAg 0,05. Pode-se observar partículas nanométricas aglomeradas formando partículas de tamanho micrométrico.

Figura 20 - Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 0,05, ampliação 200 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 0,05, ampliação 300 mil vezes.

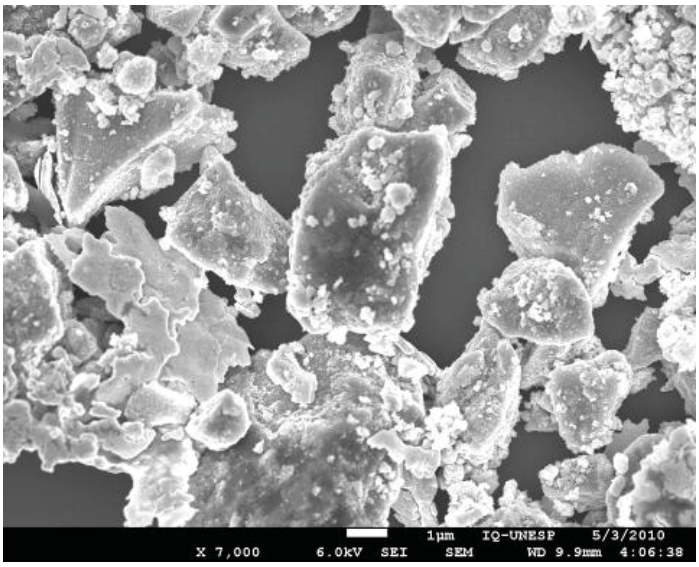


Fonte: Elaborado pelo autor.

As partículas ilustradas nas Figuras 20 e 21 apresentam formato menos arredondado que as de P-TiO_2 (Figuras 16 e 17) e os aglomerados apresentam superfície rugosa, devido ao alto grau de aglomeração das partículas. Ainda pode-se verificar grande porosidade interna nos aglomerados.

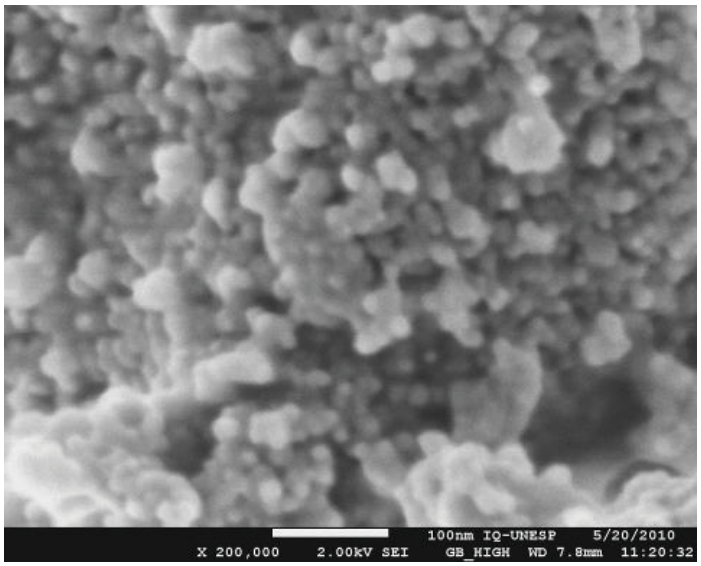
As Figuras 22 e 23 ilustram as micrografias obtidas por FEG do sistema P-TAg 1,00 sintetizado pelo método Pechini.

Figura 22 - Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 1,00, ampliação 7 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 - Micrografia obtida por FEG do óxido P-TAg 1,00, ampliação 200 mil vezes.

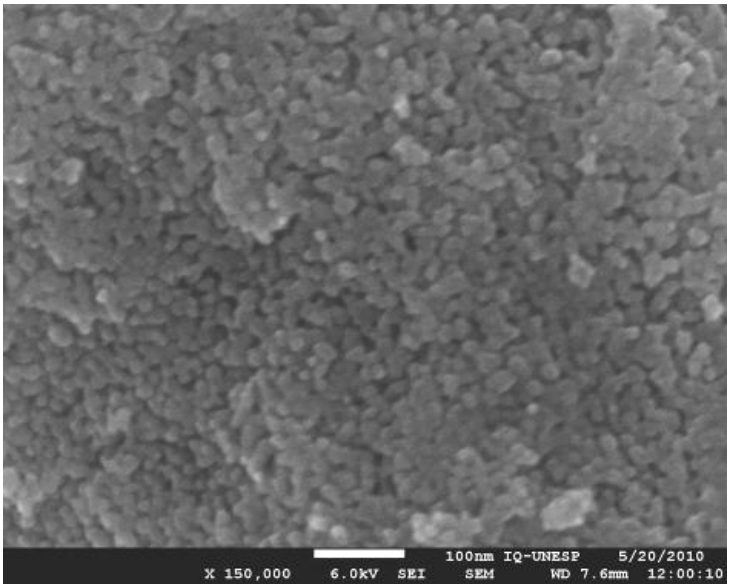


Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando compara-se a forma da superfície dos aglomerados no P-TAg 1,00 (Figura 22) em relação ao P-TiO_2 (Figura 16), percebe-se que no P-TiO_2 a superfície é mais arredondada, enquanto que no P-TAg 1,00 a superfície apresenta formato mais achatado. A superfície dos aglomerados em ambos os casos é bastante rugosa.

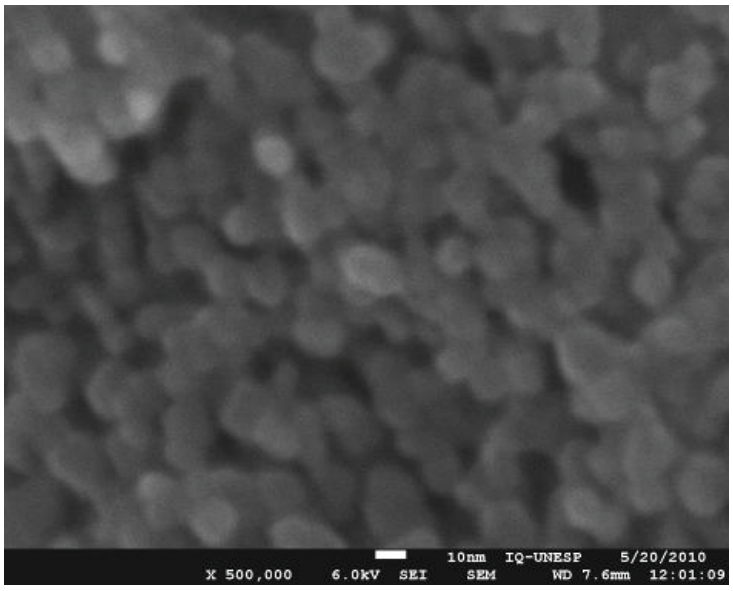
As Figuras 24 e 25 ilustram as micrografias obtidas para o sistema P-TSn obtido por Pechini. Esta mistura gerou um óxido de fase principal rutilo (DRX ilustrado na Figura 10).

Figura 24 - Micrografias obtidas por FEG do óxido P-TSn, ampliação 150 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Micrografia obtida por FEG do óxido P-TSn, ampliação 500 mil vezes.



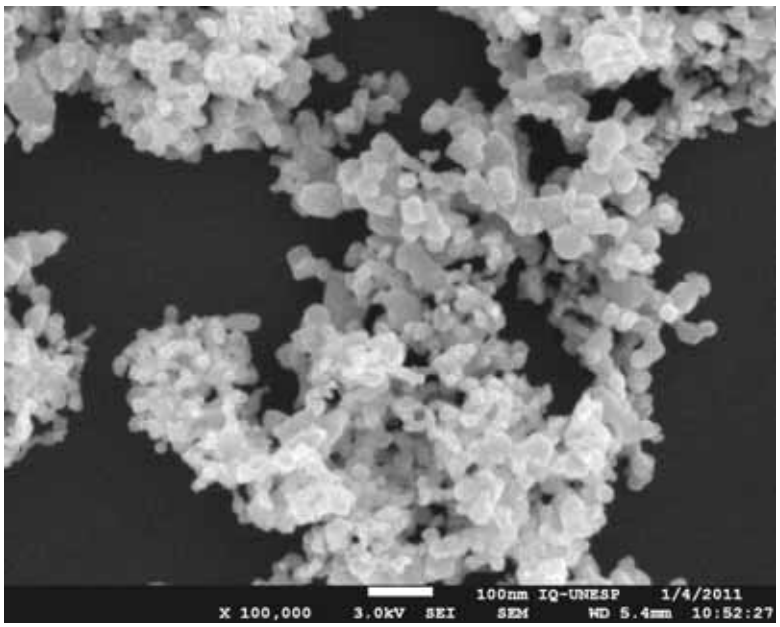
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se na Figura 25 que as partículas tem tamanho uniforme, aparentemente o óxido de estanho deve estar distribuído de forma uniforme na estrutura cristalina do óxido de titânio (ausência de segregados), a presença unicamente da fase rutilo neste material pode justificar este comportamento. Também pode-se observar partículas nanométricas aglomeradas formando partículas de dimensões micrométricas.

Observa-se nas micrografias obtidas do óxido P-TSn (Figuras 24 e 25) que os sistemas obtiveram partículas nanométricas de tamanho uniforme, porém estão aglomeradas em partículas maiores, sendo que a superfície destes aglomerados é bastante rugosa e irregular, outro fator importante é o fato de que existem poros entre as partículas, podendo caracterizar porosidade interna dos aglomerados.

As Figuras 26 e 27 ilustram as micrografias obtidas para o óxido comercial P25 (Degussa). Pode-se verificar que para o óxido comercial P25, as partículas também estão aglomeradas, porém verifica-se que estes aglomerados estão bastante dispersos, como se fossem cadeias ramificadas, sendo que praticamente toda a área superficial das partículas está exposta à adsorção das substâncias necessárias à fotocatálise.

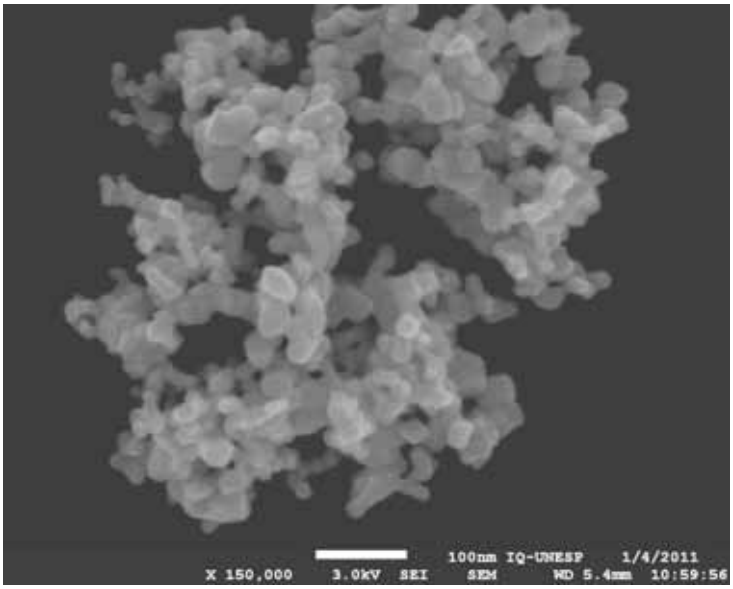
Figura 26 - Micrografia obtida por FEG do óxido P25 (Degussa), ampliação 100 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se verificar também nas Figuras 26 e 27 que as partículas são muito homogêneas, além do que deve ser fácil desaglomerar estas partículas, ao contrário do que pode ser observado nos sistemas sintetizados por Pechini.

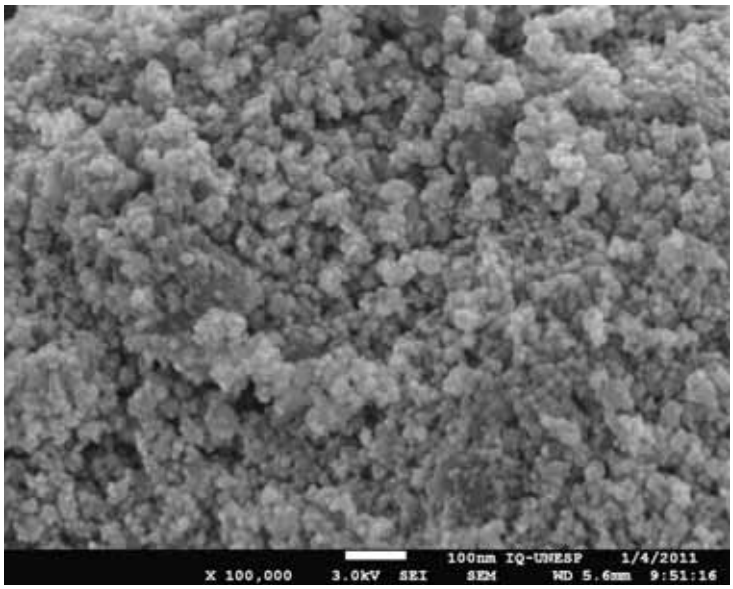
Figura 27 - Micrografia obtida por FEG do óxido P25 (Degussa), ampliação 150 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 28 e 29 ilustram as micrografias obtidas para o sistema mP-TSAg 1,00, referente à mistura dos pós de P-TiO_2, P-SnO_2 e Ag_2O (óxido comercial - Vetec) por MOX.

Figura 28 - Micrografia obtida por FEG do óxido mP-TSAg 1,00, ampliação 100 mil vezes.

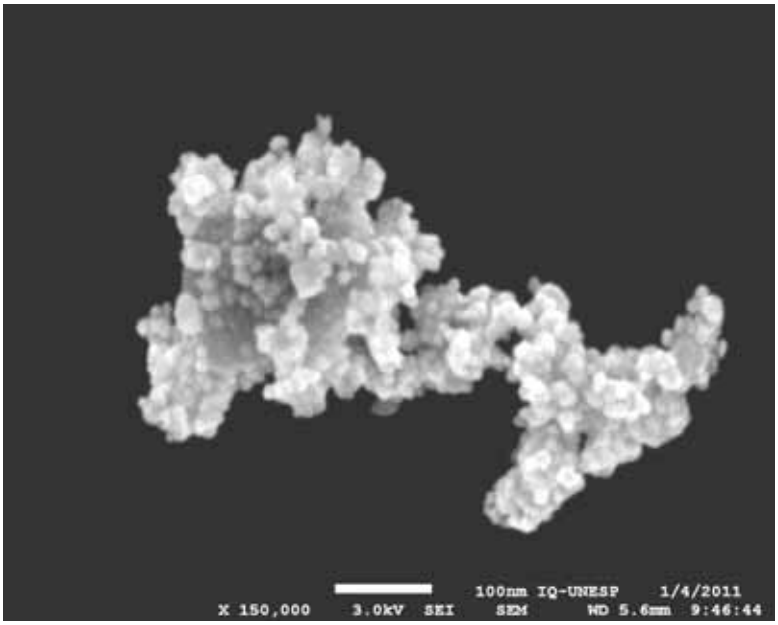


Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que as partículas estão bastante aglomeradas, desta forma a área útil para

a fotocatálise (área externa exposta à radiação) é baixa quando comparada à do P25, porém a área superficial medida para este pó foi de aproximadamente 33,4 m^2/g, que é próxima à área superficial do P25 (~50 m^2/g.)

Figura 29 - Micrografia obtida por FEG do óxido mP-TSAg 1,00, ampliação 150 mil vezes.

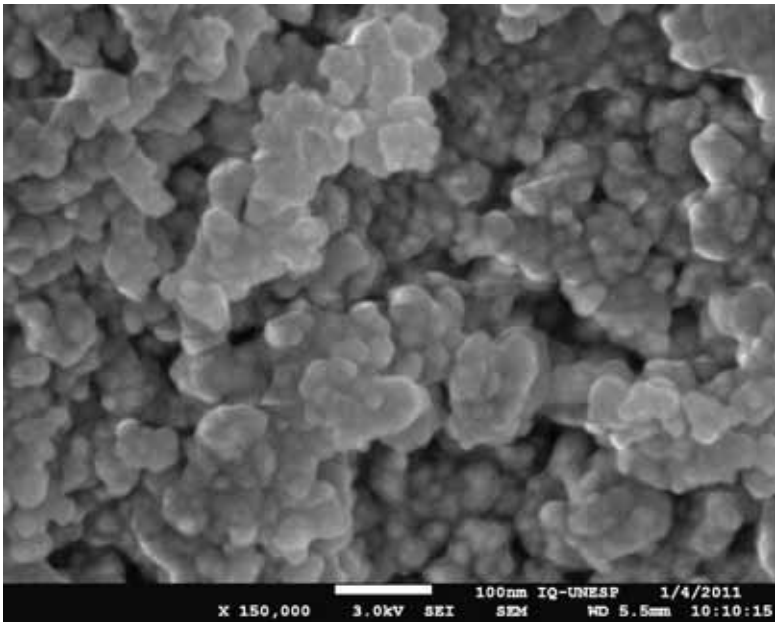


Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 30 e 31 ilustram as micrografias obtidas para o composto Pm-TSAg 0,05, verifica-se pela micrografia que este óxido tem a superfície irregular e com partículas gerando aglomerados de dimensões micrométricas. Existe também bastantes poros entre as partículas, podendo apresentar assim porosidade interna.

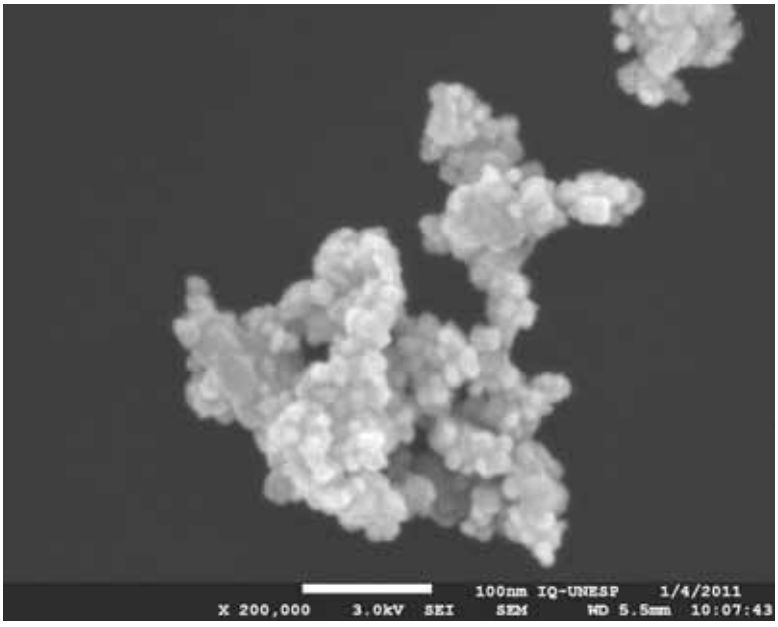
As Figuras 32 e 33 ilustram as micrografias obtidas para o composto Pm-TSAg 1,00, este composto foi obtido pela mistura dos pós P-TAg 1,00 e P-SnO_2 por MOX. Pode-se verificar que neste óxido existem grandes aglomerados, estes óxidos apresentam superfície bastante irregular e também porosidade interna.

Figura 30 - Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 0,05, ampliação 150 mil vezes.



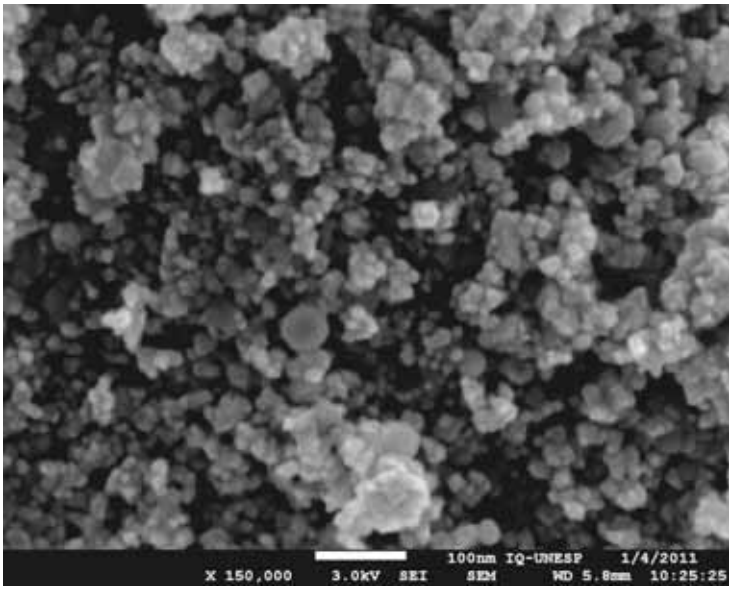
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 - Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 0,05, ampliação 200 mil vezes.



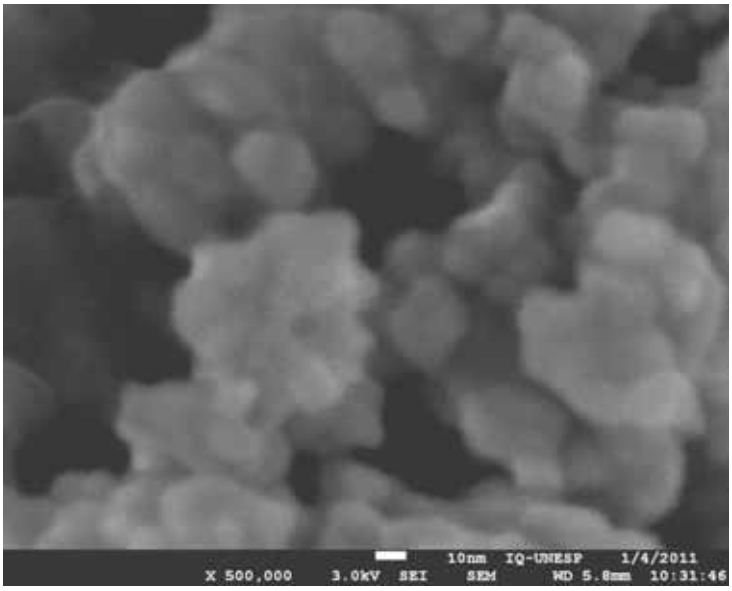
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 - Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 1,00, ampliação 150 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Micrografia obtida por FEG do óxido Pm-TSAg 1,00, ampliação 500 mil vezes.

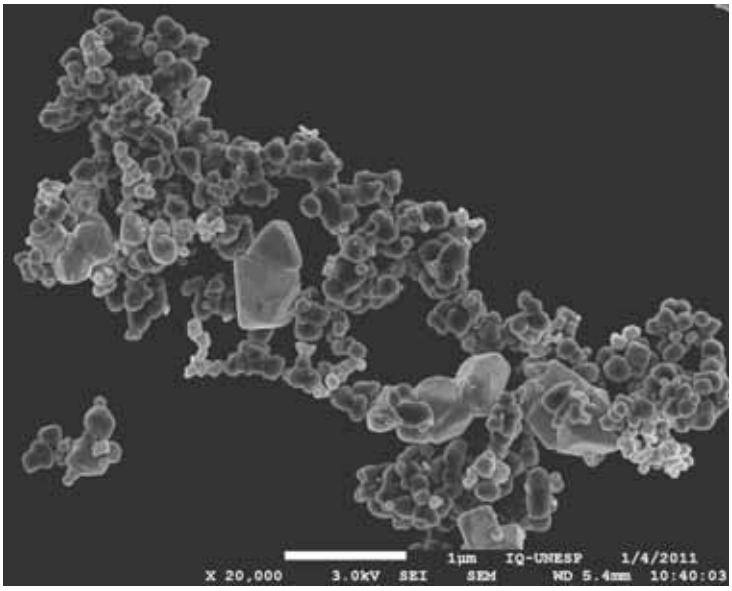


Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se verificar nas Figuras 30 a 33 as mesmas características de todos os outros óxidos sintetizados por Pechini, mesmo tendo estes óxidos sido submetidos à MOX e a tratamento térmico a 400ºC por 4 horas, todos apresentam aglomerados de superfície rugosa com porosidade interna, aparentemente não houve mudanças significativas na superfície após o tratamento térmico.

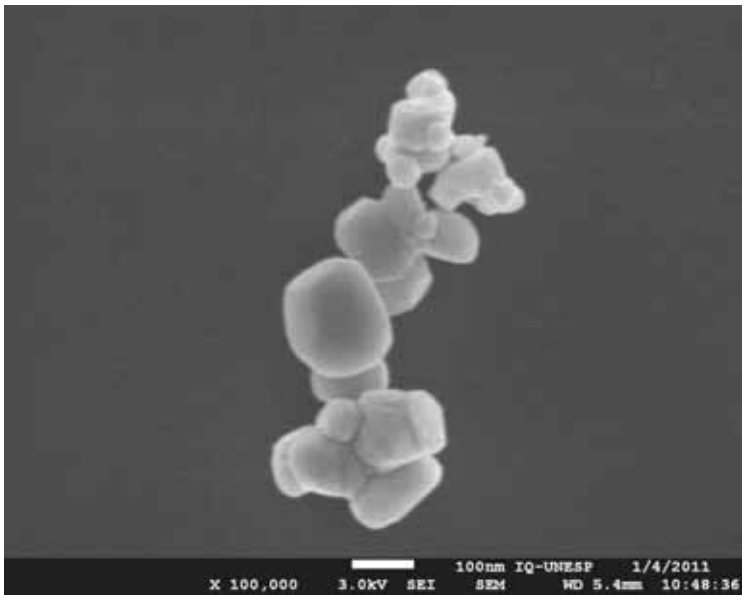
As Figuras 34 e 35 ilustram as micrografias obtidas para o composto mTSAg 1,00, obtido pela mistura dos óxidos comerciais TiO_2 (Synth), SnO_2 (Cesbra) e Ag_2O (Vetec) por MOX, e tratado termicamente a 400°C durante 4 horas.

Figura 34 - Micrografia obtida por FEG do óxido mTSAg 1,00, ampliação 20 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 - Micrografia obtida por FEG do óxido mTSAg 1,00, ampliação 100 mil vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 34 e 35 é possível verificar que as partículas deste óxido são maiores, quando comparadas às partículas dos óxidos sintetizados via Pechini. Também pode-se verificar pequenas incrustações em algumas partículas, que provavelmente são depósitos de prata metálica ou óxido de prata na superfície dos óxidos de TiO_2 e SnO_2. Verifica-se ainda que não existe porosidade interna neste material (mTSAg 1,00), as partículas aparentam estarem aderidas, como se tivessem sofrido um processo de sinterização, ou ainda como se tivessem se aglomerado devido ao auxílio da prata metálica, como proposto por Perazolli et al.[21]. Este fato será descrito posteriormente.

Conclui-se que apesar dos óxidos sintetizados por Pechini (ou combinando-se a síntese via Pechini com MOX), apresentarem uma área superficial elevada (Tabela 3), apresentam também a formação de aglomerados de partículas nanométricas, exceto para o óxido mTSAg 1,00, assim pode apresentar porosidade interna, um fator muito importante, que pode degradar o efeito fotocatalítico, à medida que aumentam a quantidade de sítios de recombinação para os elétrons na parte interna dos aglomerados. Outro motivo que prejudicaria a fotocatálise seria o fato de que estas superfícies não estão expostas à solução, já que se encontram no interior dos aglomerados, sendo assim, grande parte da área superficial deste óxido não é utilizada para a fotocatálise.

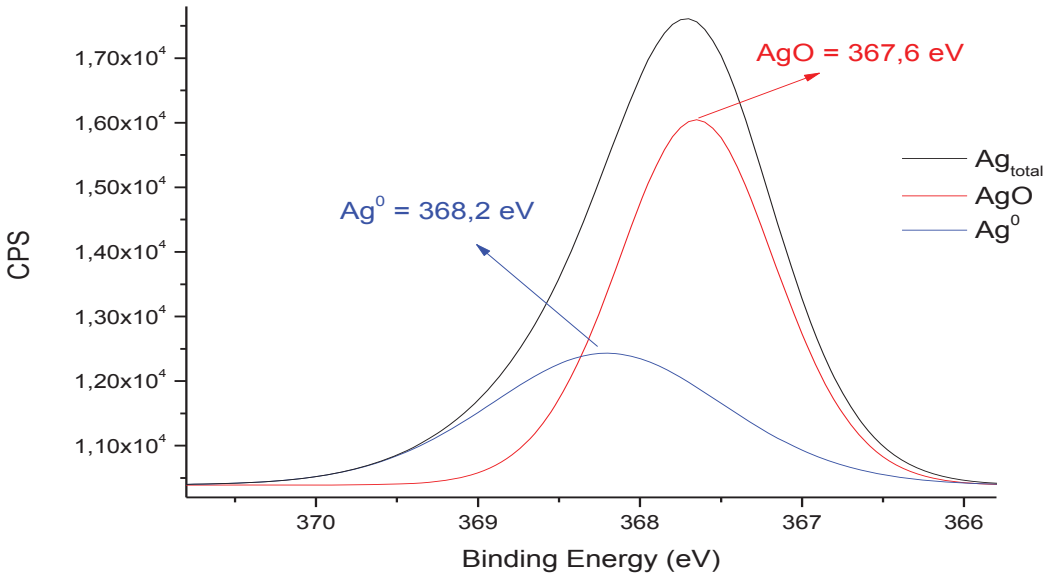
4.1.4 Caracterização por XPS

As análises de XPS foram obtidas em conjunto com o Professor Peter Hammer (Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons, Departamento de Físico-Química), a fim de determinar a interação entre os átomos das superfície dos materiais, de amostras significativas ao projeto proposto. Os pós fotocatalisadores analisados por XPS foram os seguintes: mTSAg 1,00; Pm-TSAg 1,00 e branco ou referência (TiO_2/SnO_2, composição equivalente à base dos óxidos fotocatalisadores estudados, ou seja, 75mol% de TiO_2 e 25mol% de SnO_2, obtido por mistura de óxidos em moinho rotativo a 150 rpm por 3 horas, submetido a tratamento térmico a 400ºC por 4 horas). Estes pós foram submetidos a análises de XPS com o intuito de estudar a interação da prata com os sistemas estudados e a configuração eletrônica da mesma, a fim de saber a localização da prata e se esta encontra-se na forma metálica ou não.

A Figura 36 ilustra o espectro de XPS para o composto mTSAg 1,00 na região da prata, e a deconvolução dos picos que elucida a condição eletrônica da prata na superfície

das partículas. A deconvolução se faz necessária, pois o pico é assimétrico, sendo alargado para a região mais próxima a 370 eV.

Figura 36 - XPS do óxido mTSAg 1,00, energia na região da prata.



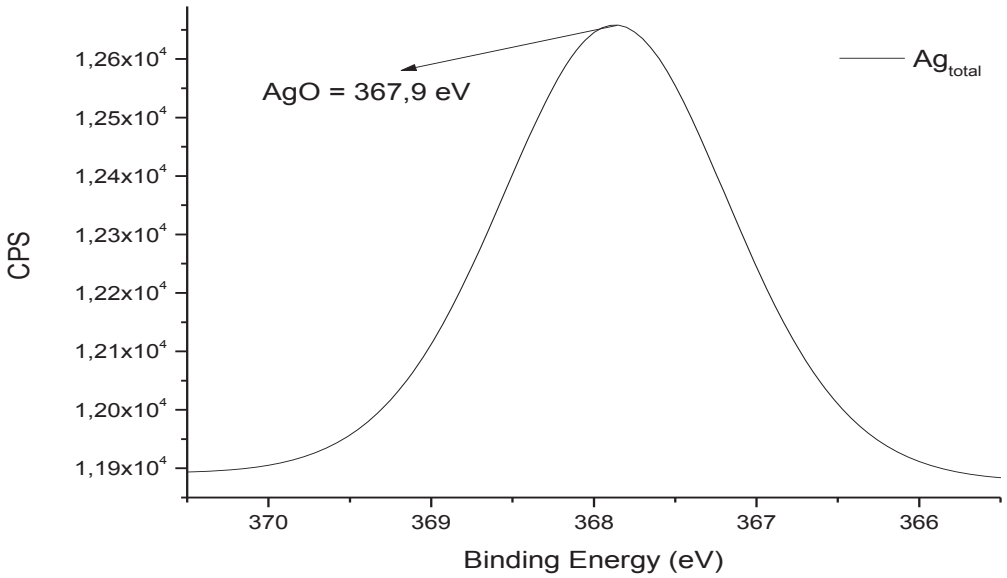
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se na Figura 36 que o espectro de XPS ilustra a presença de prata em dois estados de oxidação diferentes, sendo eles: Ag^{2+} e Ag^{0}. A combinação dos picos da prata com espectros Auger MVV indicou a predominância da fase AgO (367,6 eV), com uma fração de aproximadamente 30% de prata metálica (368,2 eV). No caso da existência de clusters (aglomerados, neste caso) de prata, a origem da prata deve ser no interior destes clusters, porém a semelhança dos espectros impedem de realizar conclusões sobre a localização da prata (bulk-superfície). Porém os fenômenos que induziram a formação destes clusters de prata foram o tratamento térmico a 400ºC por 4 horas. Pode-se esperar que a prata foi reduzida completamente a Ag^{0} durante o tratamento térmico, mas com o passar do tempo, a superfície externa dos clusters de prata, expostos ao O_2, teriam sido oxidadas a AgO, assim pode-se atribuir que a prata está localizada preferencialmente na superfície das partículas.

Na Figura 37 está ilustrado o espectro de XPS da amostra Pm-TSAg 1,00 na região da prata, e neste caso houve apenas uma fase presente, a fase AgO, não houve necessidade de desconvolução do pico. Este sistema foi sintetizado utilizando-se dos pós P-TAg 1,00 e

P-SnO_2, tendo sido realizada mistura de óxidos em moinho rotativo a 150 rpm por 3 horas e posterior tratamento térmico a 400ºC por 4 horas. Isto é atribuído ao método de obtenção do pó que leva à produção conjunta dos óxidos dos metais utilizados.

Figura 37 - XPS do óxido Pm-TSAg 1,00, energia na região da prata.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 37, o pico de maior intensidade é o de 367,9eV e corresponde à fase AgO, porém esta energia de ligação e cinética (MVV) é compativel também com a fase Ag_2O, não sendo possível distinguir exatamente qual a fase presente, nem tampouco a localização da prata (bulk-superfície). Este sistema foi sintetizado pela mistura do óxido sintetizado por Pechini, P-TAg 1,00, com o outro óxido também sintetizado por Pechini, P-SnO_2, sendo que o primeiro foi sintetizado a partir da mistura prévia das soluções estoque de titânio e prata, portanto, pode-se supor que a prata, neste caso, não tenha formado clusters na região externa dos aglomerados de partículas nanométricas, portanto, é possível que a prata esteja dispersa na região superficial, na forma de AgO ou Ag_2O. Isto ajuda a explicar o aumento da fotoatividade com o aumento da concentração de prata, que migra para a superfície, porque a prata é pouco solúvel na estrutura cristalina do TiO_2, devido à diferença de raios iônicos.

A diferença entre os dois sistemas estudados por XPS está baseada no fato de que em um deles, mTSAg 1,00, a prata foi localizada na forma metálica, na superfície, e no outro sistema, Pm-TSAg 1,00, a prata foi localizada apenas na forma AgO ou Ag_2O, sem que fosse

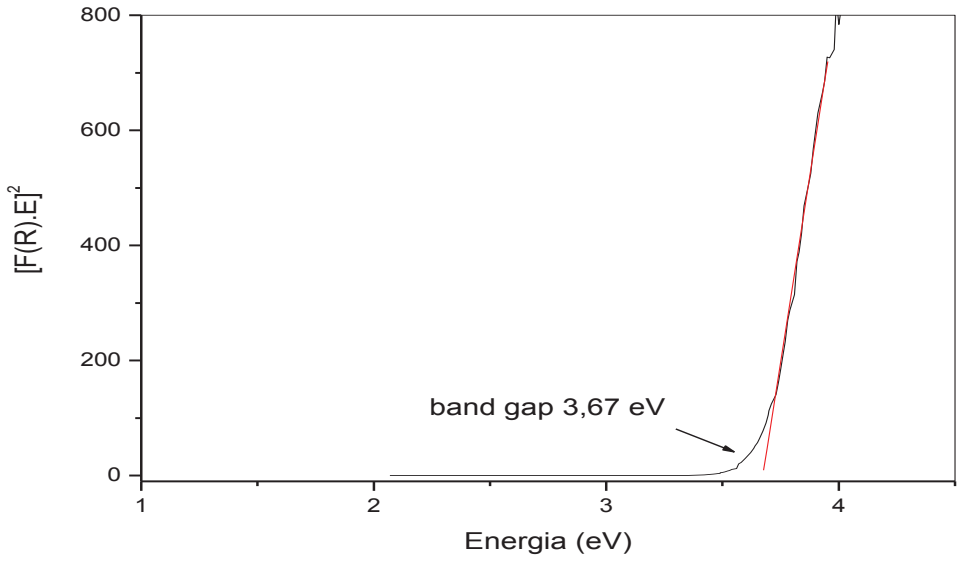
possível distinguí-las. Provavelmente a forma de preparação dos dois óxidos resultou nestas diferenças, já que no primeiro, a prata (Ag_2O) foi misturada por mistura de óxidos a partículas de óxido de titânio e de estanho que já tinham sua fase cristalina definida, já que eram óxidos comerciais. Já no segundo óxido, Pm-TSAg 1,00, a forma de preparação, que foi calcinação da mistura dos precursores de titânio e prata, gerou uma interação diferente com a prata, provavelmente os pontos de formação de óxido de prata ou prata metálica, durante a calcinação, surtiram em limites de crescimento para partículas do TiO_2 que foi calcinado em conjunto com o polímero precursor de prata.

4.1.5 Medidas de "band-gap" a partir da espectroscopia de refletância difusa

O valor numérico do "band-gap" óptico para os diversos óxidos foi obtido através da extrapolação da linearização na região exponencial do gráfico de Tauc[61], obtido a partir da relação entre o quadrado da multiplicação da função remissão de Kubelka-Munk (descrita por LAGORIO[60]) pela energia de fótons versus a energia de fótons, que foram obtidos a partir dos espectros de absorção (refletância difusa, no caso, pois o estudo foi realizado com óxidos em pó) na região do UV-Vis.

A Figura 38 ilustra o gráfico de Tauc para o óxido comercial P25. Os gráficos obtidos pela função de Tauc[61] foram semelhantes para todos os compostos.

Figura 38 - Gráfico de Tauc para o óxido comercial P25, determinação do "band-gap".



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 4 ilustra os valores numéricos dos “band-gaps” calculados para os óxidos fotocatalisadores, seguindo o exemplo da Figura 38.

Tabela 4 - Valores calculados de “band-gap”, expresso em elétrons Volt (eV) e comprimento de onda do foton (nm).

Nome do Sistema	“band-gap” (eV)	“band-gap” (nm)
P25	3,67	338,2
P-TAg 1,00	3,42	362,9
P-TAg 0,05	3,42	362,9
Pm-TSAg 1,00	3,50	354,6
Pm-TSAg 0,05	3,49	355,6
mTSAg 1,00	3,44	360,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nenhum dos pós submetidos a análise de refletância difusa apresentou absorção na região da luz visível, todos apresentaram absorção na região do UV. Já que nenhum dos pós apresentou absorção na região do visível, é possível que a parcela da luz solar responsável pela fotodegradação do corante, nos ensaios de luz solar, seja atribuída à luz UVA (320 a 400nm) solar que chega até a superfície da terra, já que esta representa aproximadamente 95% de todo o UV solar.

4.2 Estudo fotocatalítico

Os ensaios de degradação realizados com luz UV (lâmpada germicida marca Philips, modelo TUV, 9W, com pico de emissão em 254nm) seguiram sempre o mesmo procedimento experimental para todos os pós fotocatalisadores obtidos, no entanto devido à alta fotoatividade de alguns pós obtidos foi necessário retirar as alíquotas em menores tempos para estes. A alíquota final foi retirada em 90 minutos para todas as soluções, com exceção feita ao pó mTSAg 1,00 que teve suas alíquotas retiradas em menores tempos (descritos a seguir), devido à alta fotodegradação dos corantes por este fotocatalisador.

Já os ensaios de degradação à luz solar tiveram os tempos de retirada de alíquotas a cada 15 min até 60 min, depois aos 90, 120 e aos 180 min, com exceção novamente feita ao

pó mTSAg 1,00 devido à alta fotodegradação dos corantes por este. Os ensaios foram realizados com condições muito semelhantes, com agitação e oxigenação constantes e tendo início (exposição solar) sempre às 11 horas da manhã.

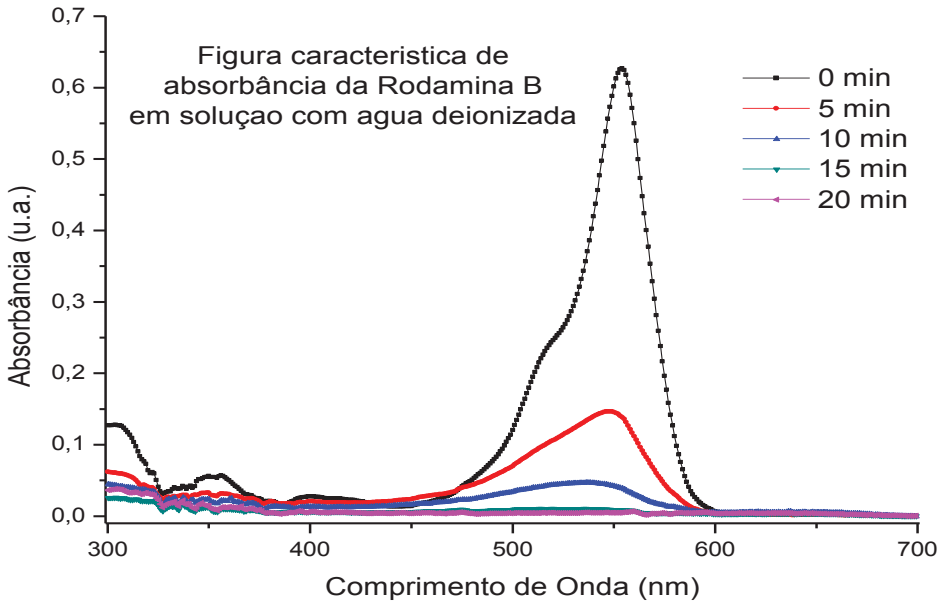
4.2.1 Ensaios de fotodegradação utilizando Luz UV

Para a obtenção dos resultados foram realizados os seguintes ensaios:

4.2.1.1 Ensaios de fotodegradação para o P25 e mTSAg 1,00

A Figura 39 ilustra o espectro de absorção da solução de Rodamina B (obtido com espectrofotômetro de UV-Vis) em função do tempo de reação para o óxido comercial P25, utilizado como referência, com alíquotas retiradas nos tempos 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. A Figura 39, porém, apresenta apenas os espectros de absorbância para os tempos das alíquotas retiradas. É possível verificar que a absorbância da solução em 5 minutos de reação já atinge um valor de aproximadamente 25% do valor da absorbância inicial

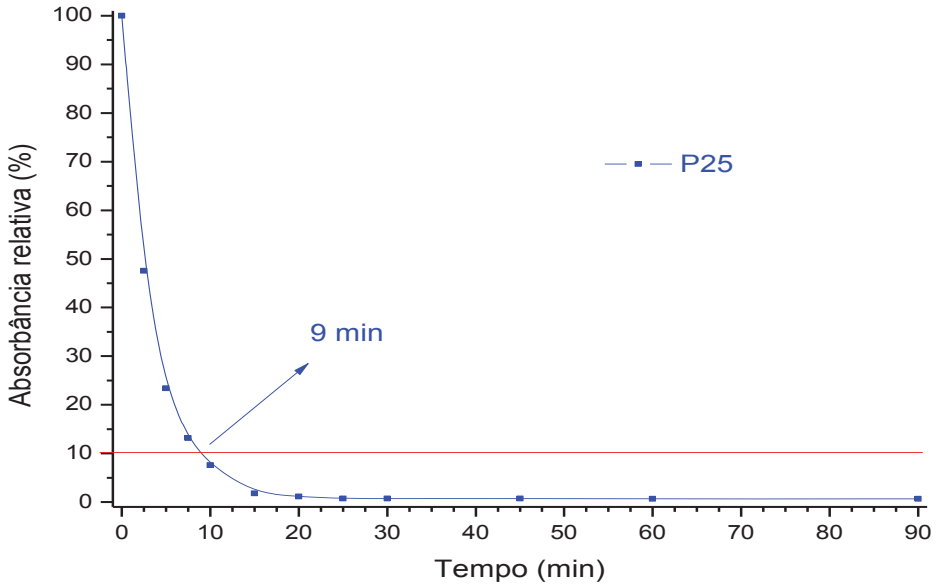
Figura 39 - Espectro de absorção para a solução de Rodamina B para os tempos 0 e 5 minutos. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 40 ilustra a curva de decaimento de absorbância em função do tempo de irradiação para a degradação com o óxido comercial P25. Este sistema foi utilizado como referência para as medidas de fotoatividade dos outros óxidos, obtidos por Pechini e mistura de óxidos (MOX). Para a obtenção das curvas de decaimento, utilizou-se os máximos (de absorbância, para valores de comprimento de onda próximos a 554nm) para cada tempo de alíquota, sendo que o máximo obtido na curva de 0 min (em cada ensaio) foi considerado 100%, os outros máximos resultavam numa porcentagem deste pico inicial, que é proporcional à concentração da solução de rodamina B presente na alíquota retirada.

Figura 40 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o óxido comercial P25. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



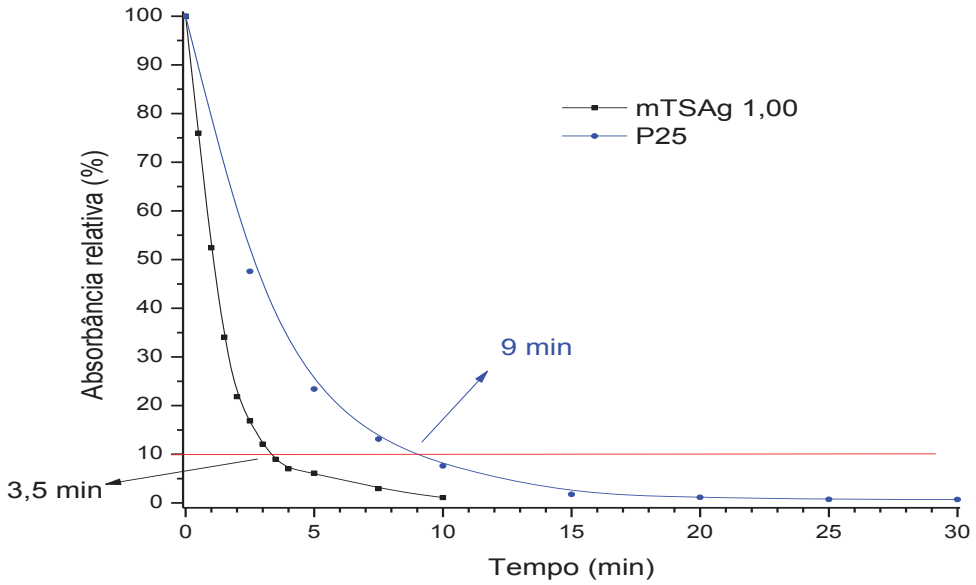
Fonte: Elaborado pelo autor.

O P25 é utilizado em vários trabalhos como sistema de referência, já que possui características bem conhecidas e estudadas[22,23]. De acordo com a Figura 40 o sistema apresentou degradação do corante a 10% de sua concentração inicial em apenas 9 minutos.

A Figura 41 ilustra a curva de degradação da Rodamina B obtida para o mTSAg 1,00, comparada à curva de degradação do óxido P25. Devido ao tempo de degradação ser inferior a 5 minutos para atingir 10% da absorbância inicial, fez-se necessário retirar alíquotas nos seguintes tempos: 0s, 30s, 60s, 90s, 120s, 150s, 180s, 210s, 240s, 300s,

450s, 600s, totalizando 10 minutos de exposição à luz UV. Observa-se na Figura 41, que o sistema ternário mTSAg 1,00 obtido por mistura de óxidos[21] teve um desempenho fotocatalítico superior ao do óxido comercial P25, com tempo de degradação a 10% da absorbância inicial igual a aproximadamente 3,5 minutos.

Figura 41: Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o mTSAg 1,00, comparado ao P25. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O óxido mTSAg 1,00 foi utilizado também como fator comparativo pois foi o óxido que obteve melhor fotoatividade frente aos outros óxidos preparados por MOX em conjunto com o aluno, no momento dos estudos, de iniciação científica Guilherme Francisco Pegler[21].

4.2.1.2 Ensaios de branco

Os seguintes ensaios de branco foram realizados:

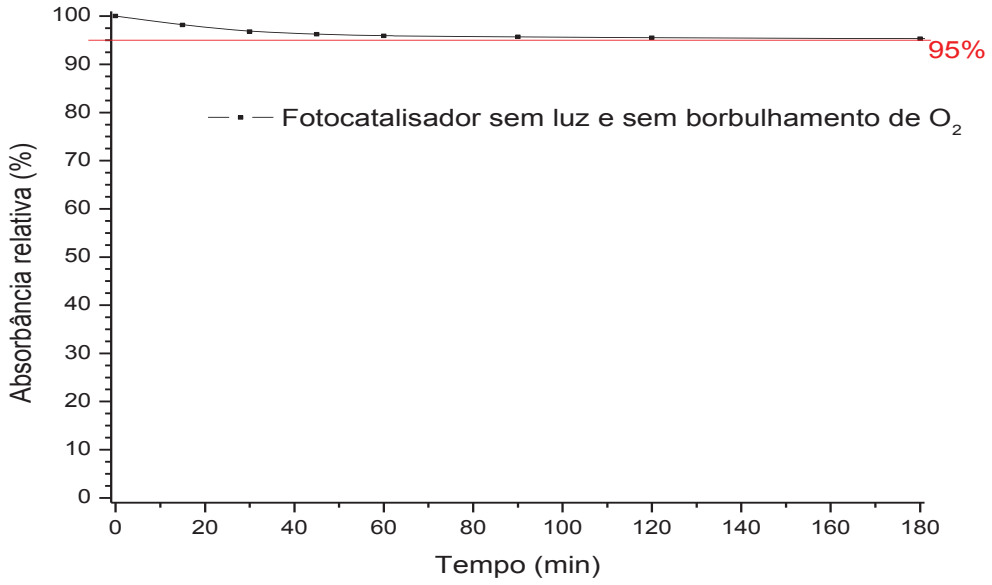
- Brancos de fotocatalisador - Solução de Rodamina B sem óxido fotocatalisador, borbulhando O_2 ou não, para verificar a influência da luz UV sobre o corante e também a influência do O_2 na fotodegradação.

- Branco de luz: Solução de Rodamina B com óxido fotocatalisador, na ausência de luz, para verificar a influência da adsorção do corante na superfície do fotocatalisador.

Os tempos de retirada de alíquota para os ensaios de branco de luz foram: 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 180 minutos.

A Figura 42 ilustra a curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o branco de luz UV, sendo que esta curva foi obtida para o fotocatalisador P25, na ausência de luz UV:

Figura 42 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação sem fotocatalisador. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), sem fotocatalisador, luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.

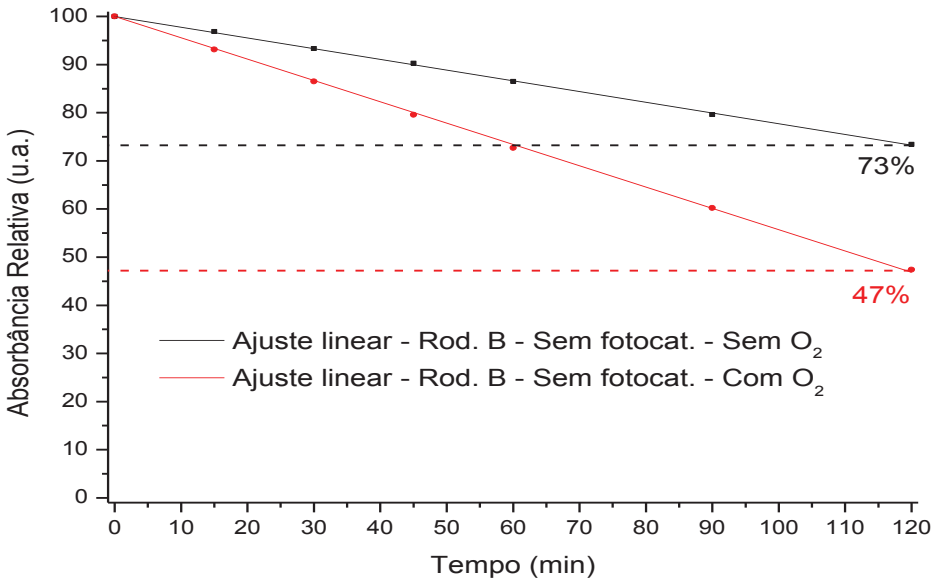


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ensaios de branco para os óxidos sem luz foram realizados para medir a característica de adsorção dos pós. Os ensaios de branco para todos os pós foi muito semelhante, sendo que a adsorção nunca foi superior a 5% da concentração inicial para nenhum dos óxidos utilizados.

A Figura 43 ilustra a curva de decaimento da absorbância das soluções de rodamina B sem a presença de fotocatalisador, com luz UV, com e sem borbulhamento de O_2. Os tempos de retirada de alíquota para estes ensaios de branco foram: 0, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos.

Figura 43 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação sem fotocatalisador, com e sem O_2. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), sem fotocatalisador, luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que a decomposição da Rodamina B também ocorre na ausência de fotocatalisador, porém o decaimento ocorre de forma linear, e não exponencial como ocorre com os fotocatalisadores (Figura 43), e portanto segue uma cinética de reação de ordem zero, já que em baixas concentrações de corante a cinética independe da concentração do mesmo. Pode-se verificar ainda que o borbulhamento de O_2 torna mais eficaz o processo de fotodegradação do corante, pois decai para 47% contra os 73% da degradação sem O_2 no mesmo tempo (120 minutos de fotodegradação).

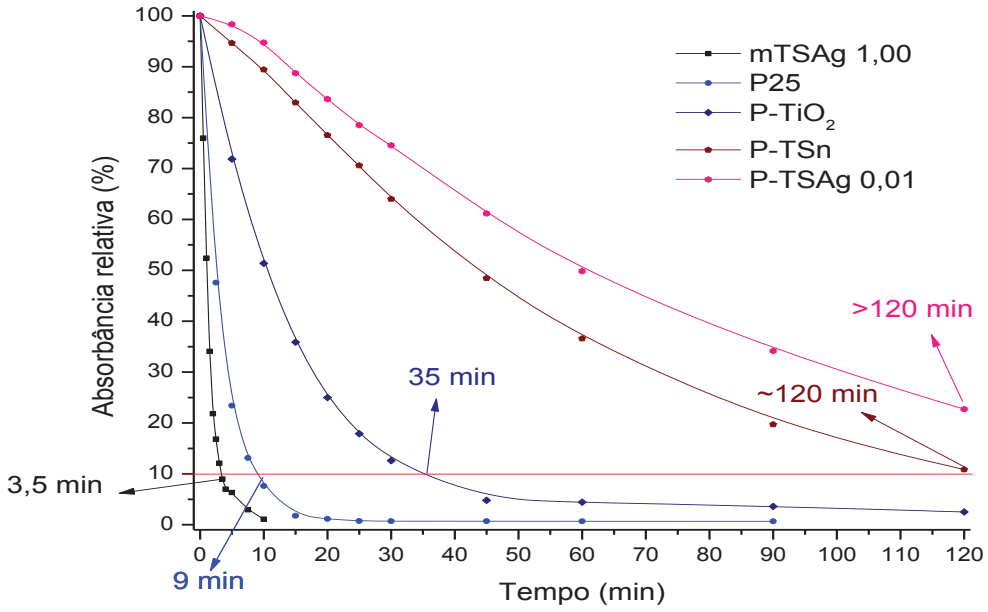
As curvas de decaimento dos ensaios de branco foram omitidas dos gráficos pois são apenas para caráter elucidativo, já que os fenômenos de oxidação e redução na presença de ambos (fotocatalisador e O_2) podem fazer com que o corante adsorvido na superfície do fotocatalisador reaja com elétrons na banda de condução ou com buracos na banda de valência, sendo que estes corantes não ficariam ocupando os sítios de adsorção por muito tempo, já que após a reação ocorreria uma mudança na carga do corante, o que provocaria repulsão dos corantes da superfície. A etapa de formação dos pares elétron/buraco é a etapa mais rápida do processo, portanto o corante adsorvido reage rapidamente liberando o sítio de adsorção. E o O_2 pode se adsorver na superfície do fotocatalisador e reagir com elétrons

excitados à banda de condução, gerando o íon radicalar $O_2^{\bullet-}$ mantendo o buraco eletrônico disponível por mais tempo. Este é o motivo pelo qual borbulha-se O_2. Também importante é o que se verifica na Figura 43, que quando borbulha-se O_2 a degradação do corante é mais eficiente, mesmo sem fotocatalisador. Então, qualquer aumento na fotoatividade deve ser função da adição do fotocatalisador associado à ação da luz ultravioleta e do borbulhamento de O_2.

4.2.1.3 Ensaios de fotodegradação para os pós P-TAg 0,05 até 1,00, P-TiO_2, P-TSn e P-TSAg 0,01

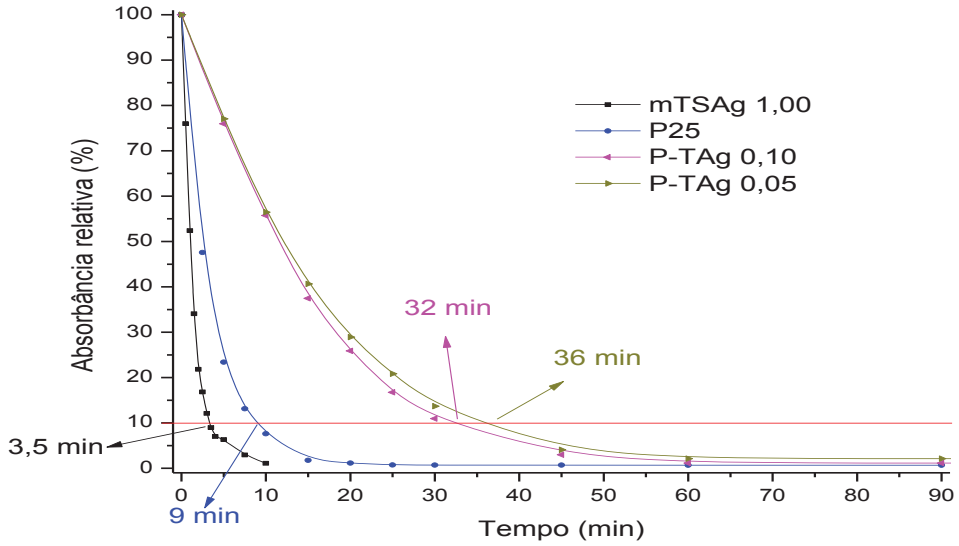
Os óxidos apresentados neste item foram sintetizados exclusivamente por Pechini. As Figuras 44 a 46 ilustram as curvas de decaimento da absorbância em função do tempo para os óxidos P-TiO_2 e os óxidos P-TSn e P-TSAg 0,01 (Figura 44), P-TAg 0,05 e 0,10 (Figura 45), e para os pós P-TAg 0,50 e 1,00 (Figura 46).

Figura 44 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TiO_2, P-TSn e P-TSAg 0,01, em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



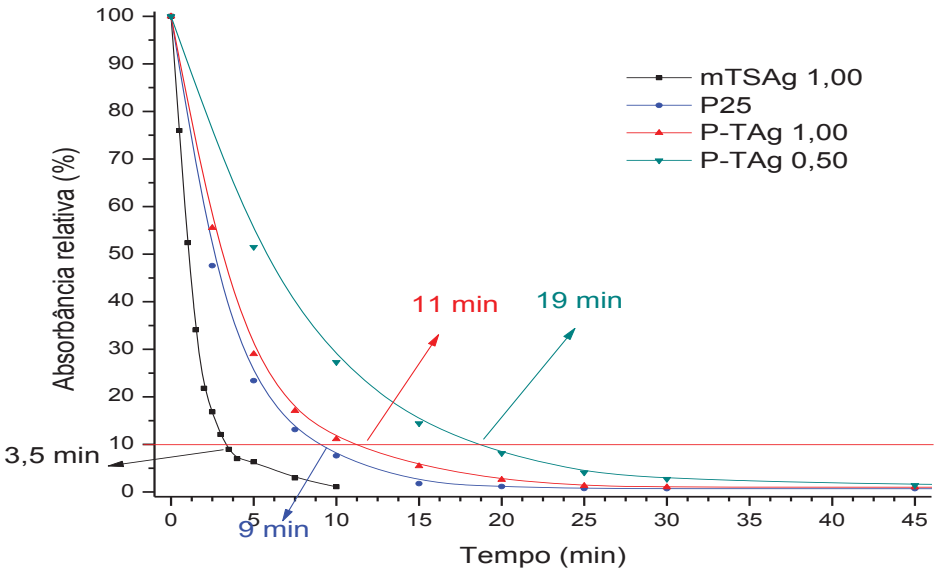
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 0,05 até P-TAg 0,10 em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 0,50 até P-TAg 1,00 em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar nas figuras 44 a 46 que o aumento na concentração de prata do óxido resultou em um aumento no desempenho fotocatalítico. Quando compara-se os pós de titânio com prata sintetizados por Pechini, verifica-se que a adição de 1mol% de prata diminuiu o tempo de degradação de 35 min (P-TiO_2) para 11 minutos (P-TAg 1,00). Já para os pós P-TSn e P-TSAg 0,01, observa-se um baixo desempenho fotocatalítico frente aos outros óxidos, o que pode ser justificado por sua fase principal destes óxidos ser rutilo, considerada menos ativa fotocataliticamente. A presença somente da fase rutilo no P-TSn e P-TSAg 0,01 foi verificada por difratometria de Raios X (verificar Figuras 9 e 10).

Já para os pós com baixa concentração de prata P-TAg 0,05 e 0,10, observa-se que não houve um aumento significativo da fotoatividade frente ao P-TiO_2. Porém comparando a área superficial do P-TiO_2 com os outros pós P-TAg 0,05 e 0,10, verifica-se que o P-TiO_2 possui área superficial bastante superior aos outros dois pós, sendo 42,0m^2/g para o P-TiO_2, 28,3 e 18,2 para o P-TAg 0,05 e 0,10 respectivamente, mas a fotoatividade de ambos estes pós foi bastante semelhante, 35 min para o P-TiO_2, 36 e 32 min para os pós P-TAg 0,05 e 0,10 respectivamente. Acredita-se que com o aumento da concentração de prata, esta pode estar segregando na superfície atuando como uma "antena" condutiva levando a formação do "$O_2^{\bullet-}$" e aumentando o tempo de recombinação e^-/h^+, como descrito por Perazolli et al.[21].

Comparando-se a área superficial dos pós P-TAg 0,50 e 1,00 com o P-TiO_2, verifica-se que novamente a área superficial não foi o fator mais importante para o efeito fotocatalítico, já que o P-TiO_2 apresenta área superficial maior que o P-TAg 0,50 e 1,00 (42 m^2/g do P-TiO_2 versus 20,8 e 35 m^2/g nos óxidos P-TAg 0,50 e 1,00 respectivamente), porém o desempenho fotocatalítico do P-TiO_2 foi menor em ambos os casos, sendo 35 minutos do P-TiO_2, 19 min para o P-TAg 0,50 e 11 min para o P-TAg 1,00. Portanto, o fator mais importante neste caso deve ter sido a diferença de concentração de prata do sistema.

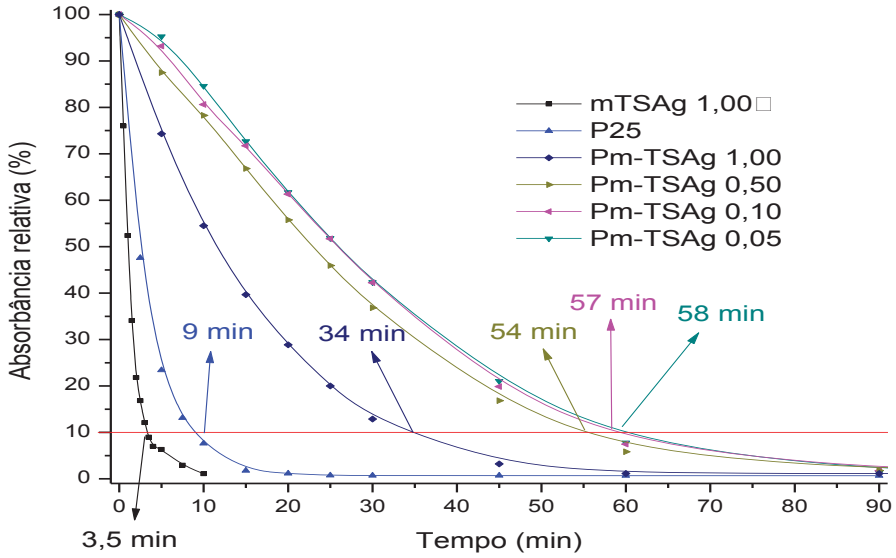
4.2.1.4 Ensaios de fotodegradação para os pós Pm-TSAg 0,05 até 1,00 (Luz UV)

Os óxidos apresentados neste item foram obtidos por MOX dos pós sintetizados por Pechini. A Figura 47 ilustra as curvas de decaimento da absorbância em função do tempo para os óxidos Pm-TSAg 0,05 até 1,00. Verifica-se que os sistemas obtidos por MOX a partir dos óxidos sintetizados por Pechini apresentaram um desempenho fotocatalítico inferior ao óxido P25, e muito inferior ao óxido também obtido por MOX, o mTSAg 1,00. Observa-se que o aumento na concentração de prata aumenta o desempenho fotocatalítico

destes óxidos, sendo que o tempo de degradação variou de 58min (Pm-TSAg 0,05) até 34min (Pm-TSAg 1,00), para o óxido com maior concentração de prata.

Para este estudo, em todos os casos a adição de estanho prejudicou o desempenho fotocatalítico, o que é contrário a estudos preliminares realizados por Perazolli et al.[21].

Figura 47 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos Pm-TSAg 0,05 até Pm-TSAg 1,00, em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00.Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fotodegradação deve ter sido prejudicada devido ao fato de o estanho não ter se ligado à estrutura do titânio da mesma forma que ocorreu no sistema mTSAg 1,00. A forma como os pós P-TAg 0,05 até 1,00 foram obtidos, fez com que os aglomerados de prata ficassem na superfície das partículas nanométricas, dentro dos aglomerados, sendo que desta forma suprimiu o efeito de "sinterização" que aconteceu no pó mTSAg 1,00, já que a prata não atuou como liga para as partículas de TiO_2 e SnO_2. Apesar da diminuição da fotoatividade dos pós Pm-TSAg 0,05 até 1,00 frente aos pós P-TAg 0,05 até 1,00, pode-se verificar que o pó Pm-TSAg 1,00 obteve desempenho semelhante ao óxido fotocatalítico P-TiO_2, sendo que o primeiro obteve 34 minutos para degradação a 10% e o segundo, 35 minutos. Porém, acredita-se que o fator que influenciou para a diminuição do efeito fotocatalítico foi apenas a diminuição da quantidade de P-TAg nas amostras de Pm-TSAg.

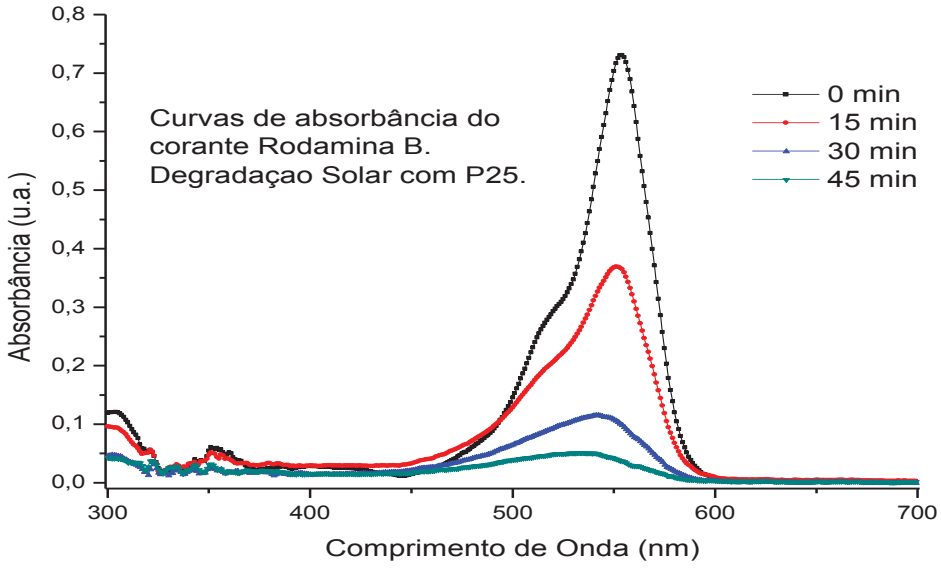
Contudo, não foram estudadas diferentes concentrações de fotocatalisador em suspensão para verificar se um aumento na concentração melhoraria a atividade fotocatalítica destes óxidos.

4.2.2 Estudo de desempenho fotocatalítico utilizando LUZ SOLAR

A Figura 48 ilustra as curvas de absorbância (para a Rodamina B) em função do tempo de exposição solar, degradação realizada pelo fototacalisador P25. Este processo foi realizado utilizando-se da mesma cuba reacional utilizada no fotoreator, porém o sistema (agitadores magnéticos, bomba de ar, cuba reacional) foi submetido à luz solar diretamente.

Antes dos sistemas serem expostos ao sol, estes foram submetidos à ultrassom por 10 minutos (sem irradiação de luz), sendo que os sistemas estavam cobertos totalmente com papel alumínio, foram posteriormente levados ao sol. Quando retirado o papel iniciava-se o cronômetro, considerando este o tempo zero de reação.

Figura 48 - Espectros de absorbância da Rodamina B em função do comprimento de onda para os diferentes tempos de reação. Degradação por P25. Condições do ensaio: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}) P25 (c=100mg.L^{-1}), exposição direta à luz solar.

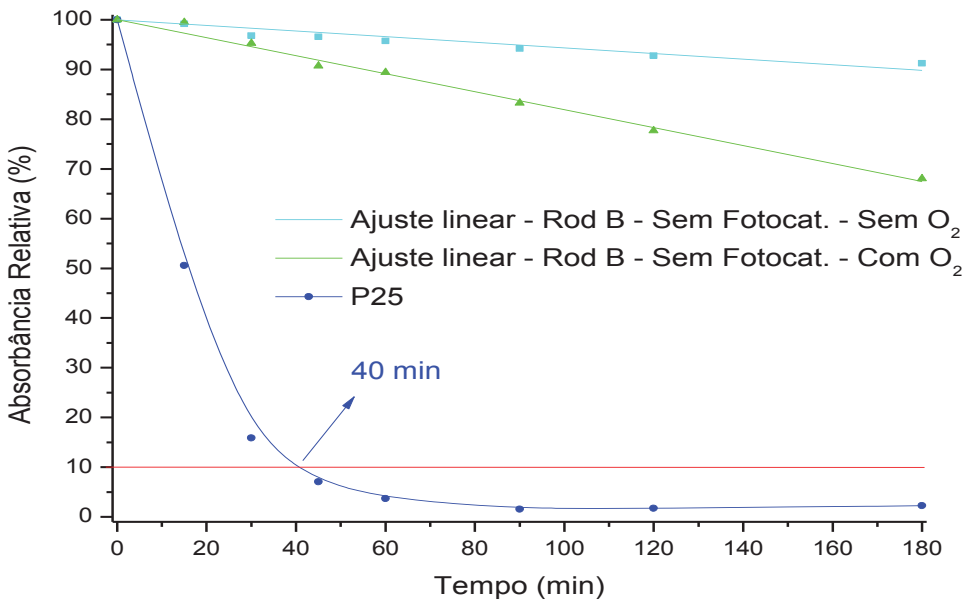


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 49 ilustra as curvas de decaimento da absorbância (da solução de Rodamina B) em função do tempo de reação para o óxido comercial P25 e também as curvas de

decaimento para a solução de Rodamina B sem fotocatalisador (com e sem borbulhamento de O_2 - brancos de fotocatalisador).

Figura 49 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o óxido P25 e para as soluções controle (sem fotocatalisador). Condições dos ensaios: P25: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), P25 (c=100mg.L^{-1}), luz solar; Sem Fotocat.: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), sem óxido fotocatalisador, exposição à luz solar, com e sem O_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

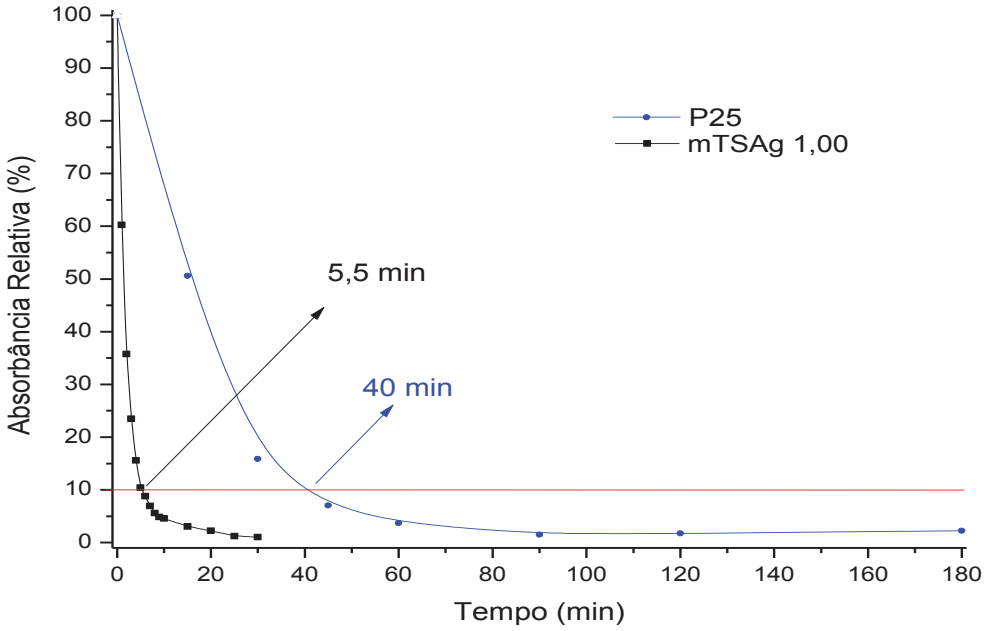
Os ensaios sem fotocatalisador foram realizados sob a irradiação solar para verificar o efeito de degradação solar do corante sem a presença de fotocatalisador. Pode-se verificar que o decaimento da absorbância sem fotocatalisador e sem O_2 foi menor que 5% em 3 horas. Já com borbulhamento de O_2 verifica-se que a degradação aumentou em 25%, apresentando degradação de aproximadamente 30%. Isto corrobora a informação que o O_2 dissolvido favorece o processo de degradação do corante, mesmo sem fotocatalisador. Porém, a degradação solar sem fotocatalisador não seria um processo viável, já que o tempo de fotodegradação foi muito elevado. Fazendo-se uma extrapolação linear, pode-se verificar que o tempo de degradação a 10% para a solução sem fotocatalisador e com borbulhamento de O_2 é de 540 minutos, ou seja, 9 horas. Pode-se verificar que a curva de absorbância da solução sem fotocatalisador se aplica a uma equação de pseudo ordem zero, já que o decaimento da absorbância em função do tempo apresenta comportamento linear,

significando que, neste caso, a degradação não depende da concentração da solução de Rodamina B.

Os ensaios de degradação solar foram realizados com os óxidos que apresentaram melhores resultados, dentre os métodos de preparação diferente, nos testes de degradação com luz UV. Portanto foram testados os óxidos P-TAg 1,00, Pm-TSAg 1,00 e mTSAg 1,00, desta forma pode-se comparar o desempenho fotocatalítico dos óxidos quando expostos à luz solar.

A Figura 50 ilustra as curvas de decaimento da absorbância (da solução de Rodamina B) em função do tempo de reação para o óxido mTSAg 1,00 comparado ao P25.

Figura 50 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para o óxido m-TSAg 1,00 comparado ao P25. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}),óxidos (c=100mg.L^{-1}), irradiado com luz solar.

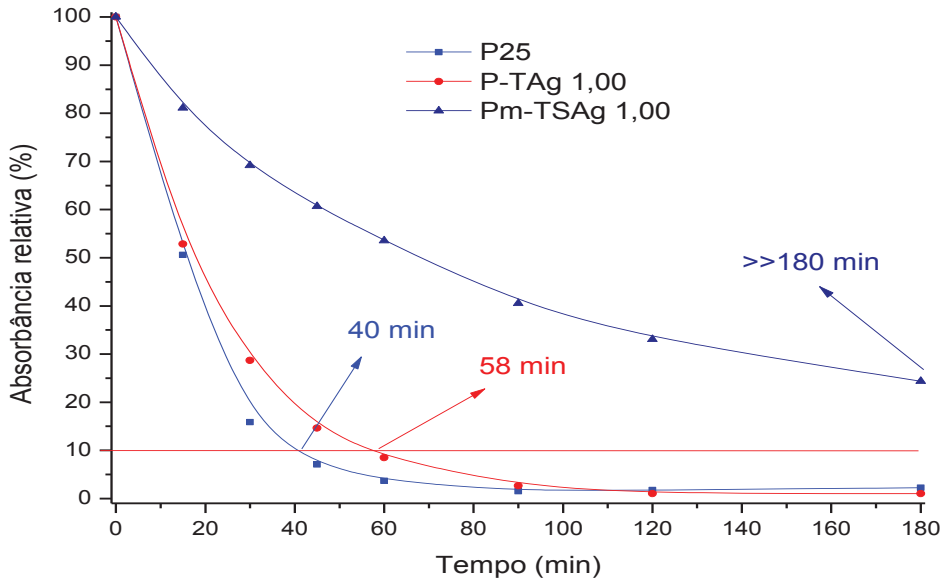


Fonte: Elaborado pelo autor.

O óxido fotocatalítico mTSAg 1,00 obteve um tempo de degradação muito menor que o P25 para degradação solar, apresentando uma degradação a 10% do corante em menos de 6 minutos, demonstrando ser muito mais eficiente que o óxido comercial P25 que obteve degradação a 10% do corante em aproximadamente 40 minutos, para as mesmas condições.

A Figura 51 ilustra as curvas de decaimento da absorbância (da solução de Rodamina B) em função do tempo de reação para os óxidos P-TAg 1,00 e Pm-TSAg 1,00, comparados ao P25.

Figura 51 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 1,00 e Pm-TSAg 1,00 comparados ao P25. Condições dos ensaios:Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), P25 (c=100mg.L^{-1}), luz solar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O óxido P-TAg 1,00 apresentou bons resultados, sendo que a degradação solar do corante ocorreu em aproximadamente 58 minutos (Figura 51), próximo aos 40 minutos do P25. Já o óxido mTSAg 1,00, obteve o melhor desempenho fotocatalítico para a degradação solar, degradando a Rodamina B em menos de 6 minutos, tendo sido praticamente 8 vezes mais rápido que o óxido P25 nas mesmas condições. Esta alta fotoatividade do óxido mTSAg 1,00 se explica usando o modelo de ação da prata, proposto pelos autores[21], no óxido fotocatalisador, sendo que esta age como um nanoeletrodo na superfície (efeito "antena", devido ao acúmulo de cargas negativas em um ponto, igual uma antena) ou mesmo como um eletrodo entre as partículas de TiO_2 e SnO_2, facilitando a condução eletrônica na superfície destas (gerando armadilhas eletrônicas no SnO_2).

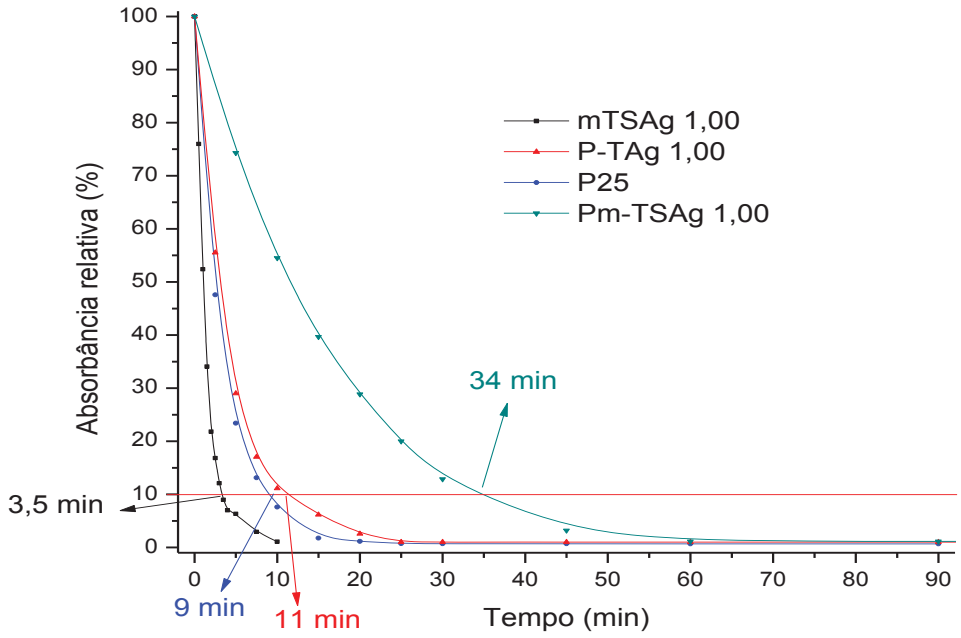
Os resultados ilustrados na Figura 51 indicam que o pó Pm-TSAg 1,00 também obteve baixa fotoavitidade frente ao P-TAg 1,00, mesmo para a degradação com luz solar, mas mesmo assim demonstra um gráfico de decaimento exponencial, que significa que o pó

apresentou fotoatividade quando exposto à luz solar. Provavelmente assim como aconteceu nos ensaios de luz UV, a parte ativa fotocataliticamente para este pó foram os óxidos de titânio e prata, já que estavam em quantidades inferiores quando comparadas à dos pós P-TAg 0,05 a 1,00, devido à mistura com o óxido de estanho. Porém, este motivo não pode ser comprovado já que não foram realizados ensaios com concentrações maiores dos fotocatalisadores.

4.2.3 Comparando os óxidos de melhor desempenho fotocatalítico

A Figura 52 ilustra as curvas de decaimento da absorbância em função do tempo para os óxidos mTSAg 1,00, P-TAg 1,00, Pm-TSAg 1,00, comparados ao óxido comercial P25. Estes ensaios foram realizados com irradiação por luz UV.

Figura 52 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 1,00, Pm-TSAg 1,00, em comparação ao P25 e ao mTSAg 1,00. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), luz germicida marca Phillips modelo TUV 9W, com pico de emissão em 254nm.



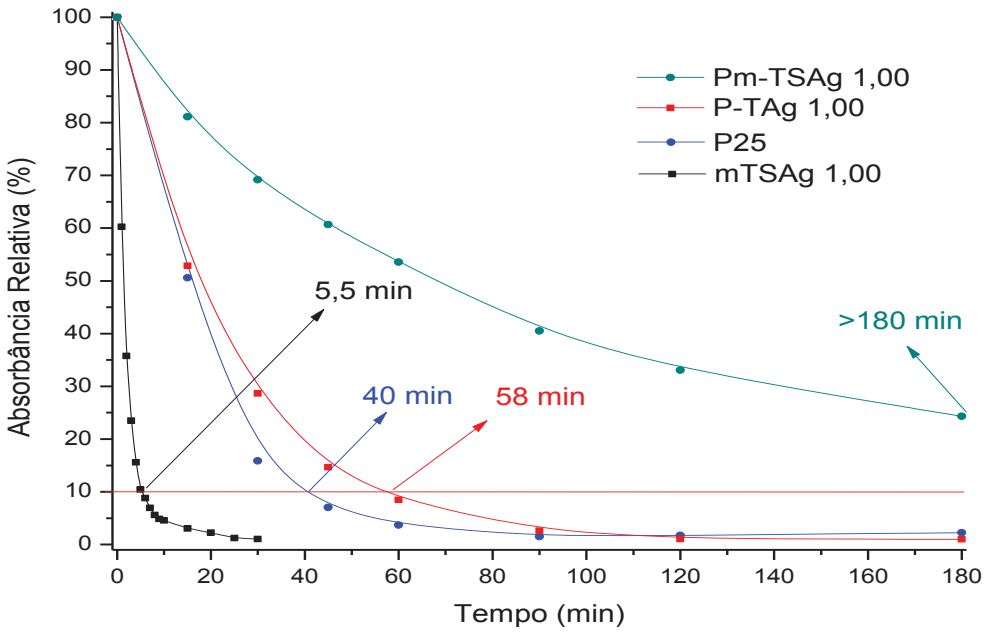
Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta figura ilustra a comparação dos óxidos semicondutores de maior atividade dentre os diferentes métodos de preparação e composição (para degradação por irradiação

com luz UV). O óxido P-TAg 1,00 foi o óxido de melhor desempenho frente aos óxidos obtidos pelo método Pechini que continham apenas óxido de titânio e prata. O Pm-TSAg 1,00 foi o óxido com óxidos de titânio, estanho e prata (sintetizado pela mistura de óxidos dos pós preparados por Pechini, sendo P-TAg em várias composições de prata e P-SnO_2), que obteve o melhor desempenho fotocatalítico frente às outras concentrações de prata. Esta figura compara estes óxidos ao óxido mTSAg 1,00, e também ao P25 (DEGUSSA), sendo que o P-TAg 1,00 obteve desempenho semelhante ao P25, já o Pm-TSAg 1,00 obteve desempenho bastante inferior, provavelmente pelos motivos explicados anteriormente. Já o mTSAg 1,00 obteve a melhor fotoatividade frente os outros óxidos, sendo que o mesmo atingiu os 10% de degradação do corante em menos de 4 minutos, comparado aos 9 minutos do P25.

A Figura 53 ilustra as curvas de decaimento da absorbância em função do tempo de degradação solar para os óxidos mTSAg 1,00, P-TAg 1,00, Pm-TSAg 1,00, comparados ao óxido comercial P25.

Figura 53 - Curva de decaimento da absorbância em função do tempo de irradiação para os óxidos P-TAg 1,00, Pm-TSAg 1,00 e mTSAg 1,00 em comparação ao P25. Condições dos ensaios: Rodamina B ($c_{inicial}$=0,01mmol.L^{-1}), fotocatalisador (c=100mg.L^{-1}), exposição à luz solar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando as curvas de decaimento para os sistemas expostos à luz UV com os sistemas expostos à luz solar, pode-se verificar que o comportamento de ambos os sistemas foi semelhante, porém existe um decréscimo da fotoatividade para os sistemas expostos à luz solar. Provavelmente estes óxidos estão sendo sensibilizados apenas pela luz UV presente no espectro solar, já que parte da luz solar também é composta pela luz UV. O fato de os sistemas irradiados diretamente pela luz germicida apresentarem um tempo de degradação menor se justifica pela intensidade da luz UV, já que a porcentagem da luz UV solar que chega até nós é bastante reduzida, pois grande parte é absorvida pelas várias camadas da atmosfera. Dos raios ultravioleta que chegam até a terra, 95% destes são do tipo UVA (400 a 320 nm), os 5% restante são do tipo UVB (320 a 280nm) e os raios UVC (280 a 100nm) são totalmente absorvidos pelo ozônio. A potência média de luz solar que atinge a terra é por volta de 342 W/m^2 por dia, e cerca de 5% desta quantidade é composta pela luz UV, sendo então equivalente a 17 W/m^2 em média por dia.

A Tabela 5 ilustra os tempos para atingir a absorbância relativa igual a 10% para os diferentes sistemas óxidos estudados, nos ensaios com luz UV. Verifica-se que o aumento da concentração de prata no óxido melhora o desempenho fotocatalítico.

Tabela 5 - Tempo necessário para atingir 10% da absorbância relativa. Luz UV.

Nome do Sistema	Tempo até 10% da Abs. Relativa (min)	Nome do Sistema	Tempo até 10% da Abs. Relativa (min)
mTSAg 1,00	3,5	P-TSAg 0,01	>120
P25	9	P-TSn	120
P-TiO_2	35	-	-
P-TAg 1,00	11	Pm-TSAg 1,00	34
P-TAg 0,50	19	Pm-TSAg 0,50	54
P-TAg 0,10	32	Pm-TSAg 0,10	57
P-TAg 0,05	36	Pm-TSAg 0,05	58

Fonte: Elaborado pelo autor.

Um fator importante que deve ser verificado é que para todas as composições dos óxidos estudados foi comprovada a fotoatividade dos óxidos para a fotodegradação, já que em todos os sistemas a cinética de reação apresentou ordem 1, ou seja, a velocidade de degradação do corante depende da concentração do mesmo.

A fotoatividade destes materiais aparentemente é o resultado da soma dos efeitos positivos ou negativos de cada uma das variáveis, que são: área superficial específica, presença de metais na superfície do semicondutor, formato das partículas, existência de aglomerados, porosidade interna nas partículas, fase cristalina principal etc. Um dos objetivos do trabalho foi elucidar as diferenças ocasionadas nestes aspectos com a adição de diferentes concentrações de prata no composto.

A Tabela 6 ilustra os tempos para atingir a absorbância relativa igual a 10% para os sistemas óxidos estudados, nos ensaios com luz solar, sendo que estes sistemas foram os que apresentaram melhor fotoatividade para a luz UV.

Tabela 6 - Tempo necessário para atingir 10% da absorbância relativa. Luz Solar.

Nome do Sistema	Tempo até 10% da Abs. Relativa (min)	Nome do Sistema	Tempo até 10% da Abs. Relativa (min)
mTSAg 1,00	5,5	P25	40
P-TAg 1,00	58	Pm-TSAg 1,00	>180

Fonte: Elaborado pelo autor.

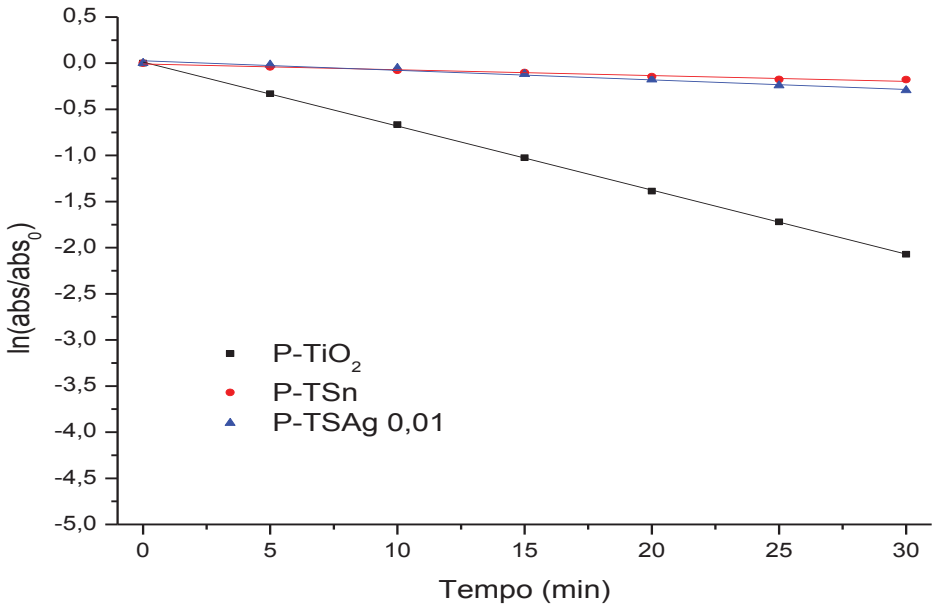
Pode-se verificar na Tabela 5 que a adição de óxido de estanho ao P-TAg 1,00 prejudicou também os ensaios de degradação solar, da mesma forma como aconteceu nos ensaios de luz UV. Para a degradação irradiada por luz solar, o óxido P-TAg 1,00 obteve desempenho fotocatalítico semelhante ao P25 e o mTSAg 1,00 obteve desempenho muito superior ao P25, semelhante aos resultados obtidos com luz UV. Ou seja, os sistemas estudados apresentaram o mesmo comportamento frente a Luz UV e solar, com a diferença no tempo de reação que foi maior para a exposição à luz solar.

4.3) Estudo Cinético

Os estudos de cinética foram realizados apenas para os ensaios com luz UV, já que os ensaios com luz solar apresentaram comportamento semelhante.

A Figura 54 ilustra o gráfico de *ln(abs/abs$_0$)*, no qual abs é a absorbância relativa e abs$_0$ a absorbância relativa em t = 0 (ou seja, 100%), em função de *t* para os óxidos (P-TiO$_2$, P-TSn e P-TSAg 0,01), pode-se verificar que ambos os óxidos P-TSn e P-TSAg 0,01, por apresentarem fase cristalina rutilo (Figuras 8 e 9), apresentaram baixíssima fotoatividade em relação aos óxidos de fase principal anatase (P-TAg e Pm-TSAg). Como os gráficos seguem o comportamento linear descrito na Equação 18, pode-se verificar a variação na constante cinética analisando a inclinação da reta, já que esta constante, K', é representada pelo coeficiente angular da reta gerada quando se plota o gráfico de *ln(abs/abs$_0$)* em função do tempo (*t*). Portanto, quanto maior a inclinação angular da reta, maior a constante cinética.

Figura 54 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os óxidos P-TiO$_2$, P-TSn e P-TSAg 0,01.



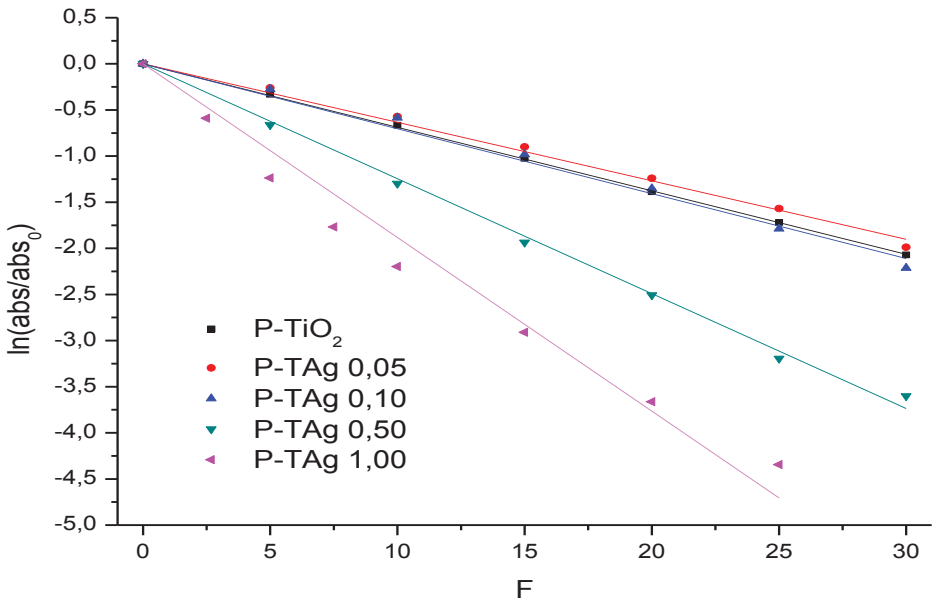
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 54 corroboram a informação de que os óxidos sintetizados com a mistura direta dos precursores de titânio e estanho (ou ainda titânio, estanho e prata) não resultaram em óxidos fotocatalíticos com boa atividade, sendo

necessário alterar a forma de preparo. A constante cinética das reações com estes óxidos foi muito baixa em relação aos outros óxidos estudados. O P-TiO_2 que obteve 35 minutos para degradar o corante a 10% da absorbância inicial possui uma constante cinética bastante maior que os óxidos P-TSn e P-TSAg 0,01, já que estes óxidos possuem baixa fotoatividade. A constante cinética pode representar diretamente o coeficiente de fotoatividade, quanto maior a constante, melhor a resposta fotocatalítica de determinado pó.

A Figura 55 ilustra o gráfico de $ln(abs/abs_0)$ em função de t para os óxidos (P-TiO_2, P-TAg 0,05 até 1,00), pode-se verificar que para todos os sistemas estudados, o modelo de pseudo primeira ordem aplicou-se bem, já que a variação de $ln(abs/abs_0)$ em função de t resultou em funções lineares. Também com o aumento da concentração de prata no sistema, há o aumento da constante de velocidade da reação, constatado com o aumento do coeficiente de inclinação angular, significando maior fotoatividade do óxido.

Figura 55 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os óxidos P-TiO_2 e P-TAg 0,05 até 1,00.



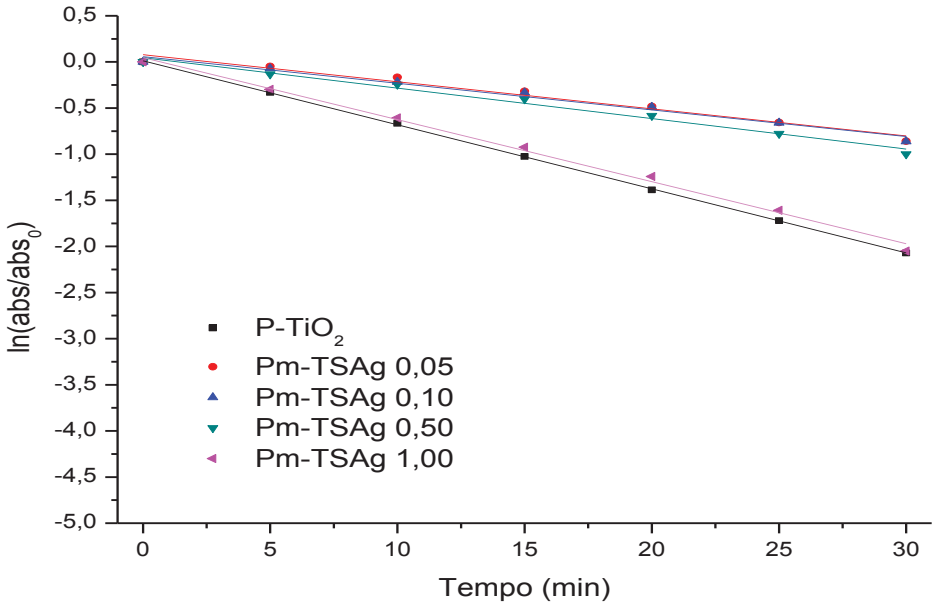
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a análise dos coeficientes angulares das retas demonstradas na Figura 55, pode-se verificar que o óxido P-TAg 1,00 (curva com maior inclinação angular) obteve a melhor atividade fotocatalítica, em relação aos outros óxidos demonstrados na figura (P-TiO_2, P-TAg 0,05, 0,10 e 0,50), já o P-TAg 0,50 apresentou também atividade superior aos óxidos P-TiO_2, P-TAg 0,10 e 0,05. Pode-se verificar ainda que a regressão linear foi uma boa

aproximação para o comportamento destes sistemas, o que possibilitou a aplicação do modelo cinético de pseudo primeira ordem, ver discussão da Figura 54.

A Figura 56 ilustra o gráfico de *ln(abs/abs$_0$)* em função de *t* para os óxidos (P-TiO$_2$, Pm-TSAg 0,05 até 1,00). Para os sistemas Pm-TSAg também aumenta a constante cinética conforme aumenta a concentração de prata no sistema, porém os sistemas Pm-TSAg apresentaram desempenhos fotocatalíticos inferiores quando comparados aos dos sistemas P-TAg com concentração equivalente de prata.

Figura 56 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os óxidos P-TiO$_2$ e Pm-TSAg 0,05 até 1,00.

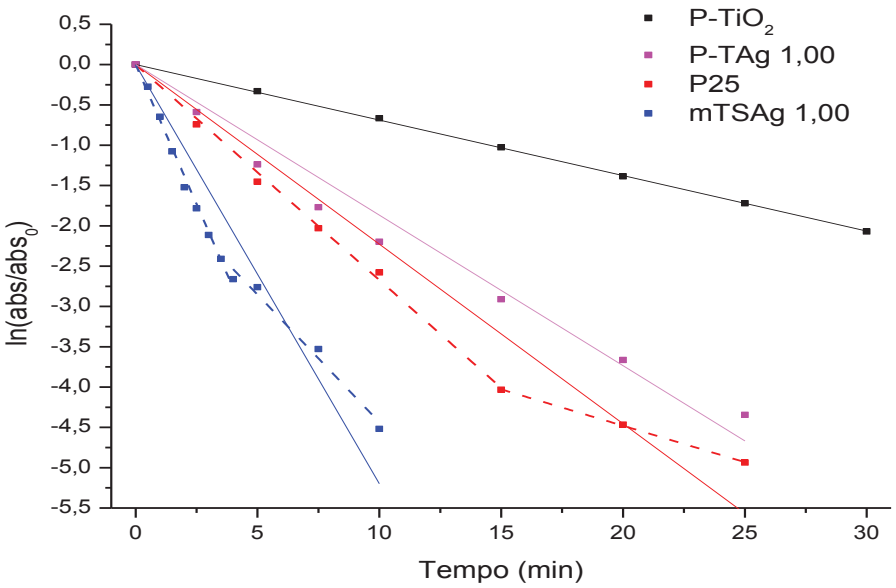


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 57 ilustra o gráfico de *ln(abs/abs$_0$)* em função de *t* para os óxidos (P25, P-TiO$_2$, mTSAg 1,00 e P-TAg 1,00). Uma regressão linear foi realizada para os pós P25 e mTSAg 1,00, porém é possível verificar que o comportamento das curvas aparentemente tem duas partes com inclinação diferentes, sendo possível realizar duas regressões lineares em posições diferentes. Os motivos pelos quais este comportamento acontece não foram elucidados neste trabalho. Porém esta diminuição do coeficiente angular da reta (ou diminuição da constante de reação) se dá por que acontece a competição entre a degradação do corante em si, e talvez de outras espécies (subprodutos) formados na degradação do corante, que estejam competindo com o efeito da degradação, já que o único fenômeno visível nos experimentos de fotodegradação realizados é a atenuação da cor, que pode ser

medida pela absorbância relativa. A atenuação da cor está relacionada ao fenômeno de degradação do corante.

Figura 57 - Taxa de degradação fotocatalítica versus tempo para os sistemas P-TiO_2, P-TAg 1,00, P25 e mTSAg 1,00.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As linhas tracejadas na Figura 57 ilustram as regressões lineares das regiões de constante cinética diferentes para os óxidos fotocatalíticos P25 e mTSAg 1,00. Pode-se percebe que para o óxido P-TAg 1,00 também ocorre uma variação da inclinação da curva após 10 minutos, indicando uma variação na constante cinética. Porém a linha contínua foi utilizada na determinação da constante cinética, considerando que o ajuste linear tenha sido razoável para estes sistemas. Porém isto foi apenas perceptível nos pós com maior fotoatividade, provavelmente devido aos mecanismos reacionais de concorrência citados.

A Tabela 7 ilustra os valores de K' (constante cinética) para os sistemas de fotodegradação com luz UV estudados neste trabalho. Pode-se verificar que os sistemas P-TSAg 0,01 e P-TSn, apresentaram fotoatividade muito baixa em relação aos outros óxidos, o que justificou o motivo de sintetizar separadamente os óxidos TiO_2/Ag_2O e SnO_2. Esta baixa fotoatividade se justifica principalmente pela estrutura cristalina destes óxidos, pois apresentam rutilo como fase cristalina principal.

Tabela 7 - Valores da constante cinética K' de degradação para soluções irradiadas por luz UV.

Nome do Sistema	K' (min^{-1})	Nome do Sistema	K' (min^{-1})
mTSAg 1,00	-0,520	Pm-TSAg 1,00	-0,065
P25	-0,223	Pm-TSAg 0,50	-0,031
P-TiO_2	-0,069	Pm-TSAg 0,10	-0,026
P-TAg 1,00	-0,188	Pm-TSAg 0,05	-0,025
P-TAg 0,50	-0,125	P-TSAg 0,01	-0,009
P-TAg 0,10	-0,070	P-TSn	-0,014
P-TAg 0,05	-0,063	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

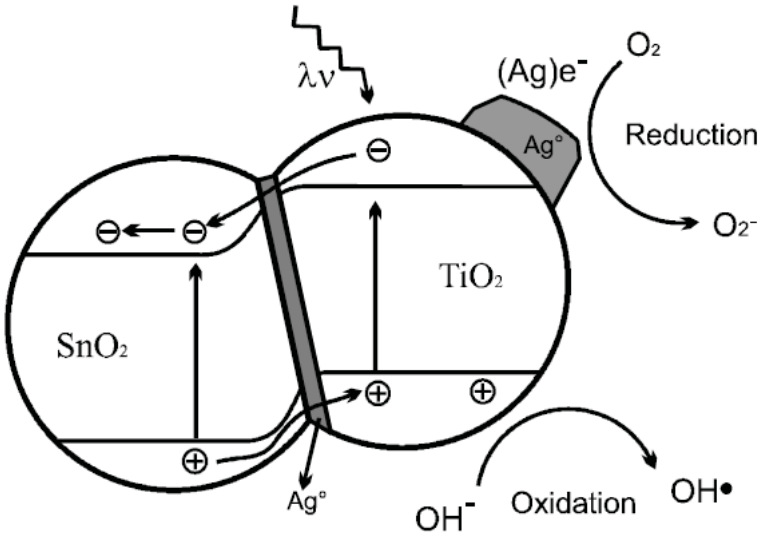
De todos os pós sintetizados por Pechini, o único que obteve desempenho similar ao óxido comercial P25 foi o P-TAg 1,00. Mesmo este pó possuindo uma elevada quantidade de poros intragranulares, ainda assim apresentou uma alta fotoatividade catalítica, isto significa que se for possível sintetizar este óxido (P-TAg 1,00) de forma a diminuir a quantidade de aglomerados, ele irá apresentar maior fotoatividade que atualmente.

Comparando os resultados dos sistemas sintetizados por Pechini com os sintetizados anteriormente, por MOX (trabalho realizado em conjunto com o então aluno de Iniciação Científica Guilherme Francisco Pegler) dos óxidos comerciais, percebe-se que os sistemas de mistura de óxidos obtiveram um desempenho muito superior frente ao sistema Pechini. Este resultado é controverso ao fato de que quanto maior a área superficial, maior a atividade. Porém deve-se ressaltar que para os sistemas sintetizados por Pechini, a ocorrência de porosidade interna (aberta) nos aglomerados deve reduzir significativamente o efeito fotocatalítico, por dois motivos: pode gerar centros de recombinação do par elétron/buraco na superfície dos poros e ainda deve reduzir a área superficial efetiva para a fotocatálise, já que a superfície externa dos aglomerados é está em contato com a solução e que absorve a luz, e ainda em contato com as moléculas envolvidas nas reações de fotocatálise.

Os óxidos comerciais de titânio e de estanho, apesar de possuírem baixa área superficial, quando modificados com prata (por MOX), apresentam alta fotoatividade frente aos outros óxidos. Pode-se supor que o fator determinante para a alta fotoatividade do sistema mTSAg 1,00 é a interação entre a prata e a superfície das partículas dos óxidos de

TiO_2/SnO_2. A mistura de TiO_2, SnO_2 e Ag_2O, quando tratada termicamente, resulta num sistema de óxidos que pode ser representado pelo modelo ilustrado na Figura 58, descrito por Perazolli et al.[21].

Figura 58 - Mecanismo proposto para a oxidação fotocatalítica no sistema TiO_2/SnO_2 modificado com Ag_2O em atuação da luz UV.



Fonte: Perazolli et al. (2010, p. 192) [21].

Este modelo apresentado na Figura 58 descreve a interação entre a prata metálica e a superfície dos óxidos, sendo que num primeiro momento a prata se funde entre as partículas, aglomerando-as e servindo como um condutor metálico entre as partículas de TiO_2 e SnO_2, facilitando o transporte de elétrons, num segundo momento a prata metálica se aglomera na superfície dos óxidos, servindo como uma armadilha de elétrons (ou "antena"), elevando o tempo de recombinação e^-/h^+, favorecendo assim a geração do radical hidroxila ou a oxidação direta dos compostos orgânicos na superfície do fotocatalisador, a prata pode atuar como um eletrodo na superfície das partículas, sendo um ponto de maior densidade eletrônica. Outro fator importante é que o O_2 serve como agente sequestrante de elétrons, sendo que os aglomerados de prata, na superfície dos semicondutores, servem como nanoeletrodos, facilitando com que o O_2 dissolvido retire os elétrons excitados à banda de condução, na superfície do material.

Já para os óxidos formados pela calcinação dos precursores poliméricos (Pechini), apesar de apresentarem uma área superficial relativamente alta ($42m^2/g$ frente aos óxidos obtidos por MOX que tem em torno de $6m^2/g$[21]), verifica-se porosidade interna nos

aglomerados, (Figuras 16 a 35), a porosidade deve atuar como centro de recombinação e^-/h^+ na superfície dos poros, o que diminui a separação de cargas, e também esta superfície dos poros não é iluminada pelos fótons. Para baixas concentrações de prata, esta provavelmente encontra-se dissolvida na estrutura cristalina do TiO_2, gerando mais centros de recombinação e^-/h^+. Já com o aumento da concentração de prata (P-TAg 1,00), esta atinge o seu limite de solubilidade, e começa a se aglomerar na superfície das partículas (Figuras 22 e 23), na forma de prata metálica, resultando na geração de nanoeletrodos na superfície do TiO_2, obtendo resultado semelhante ao apresentado na Figura 58.

5 CONCLUSÃO

Obtemos óxidos com alta fotoatividade catalítica pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), sendo que o P-TAg 1,00 apresenta fotoatividade próxima ao óxido comercial P25. Também obtemos óxidos com alta fotoatividade catalítica por MOX, sendo que o óxido mTSAg 1,00 apresenta fotoatividade superior ao óxido comercial P25.

Estes óxidos apresentam fotoatividade catalítica mesmo quando irradiados por luz solar. Provavelmente pela fração da luz solar correspondente ao UV, já que os óxidos apresentaram "band-gap" entre 3,42 e 3,50eV (entre 363 e 354nm), sendo que estes comprimentos de onda estão no intervalo de comprimentos de onda chamado de UVA que equivale a 95% de todo o UV irradiado pela luz solar.

Verificou-se que o aumento da concentração de prata nos óxidos resultou em melhora do efeito fotocatalítico (até 1,00mol%). E isto deve ocorrer devido ao aumento do tempo de recombinação e^-/h^+ que resulta da interação entre a prata, a superfície dos semicondutores e as moléculas em solução.

O aumento na área superficial dos pós sintetizados por Pechini em relação ao pó mTSAg 1,00 não resultou em melhora na atividade fotocatalítica como esperado, pois concomitante ao aumento da área superficial, ocorreu também a formação de poros internos (abertos) nos aglomerados, que devem atuar como sítios de recombinação eletrônica na superfície dos poros, diminuindo o tempo de recombinação elétron/buraco.

Verificou-se por XPS que o óxido ternário mTSAg 1,00 possui prata metálica em sua superfície, em torno de 30% dos clusters, sendo que o restante dos clusters são formados por AgO, o que indica que existe um caroço de prata metálica recoberta por óxido de prata.

Verificou-se que a adição de SnO_2 desfavoreceu o efeito fotocatalítico para o método de síntese utilizado neste trabalho, e são necessárias modificações no método de síntese para que o efeito do SnO_2 se compare ao obtido por Perazolli et al.[21].

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Sintetizar óxidos com maiores concentrações de prata, e obter filmes destes óxidos.

Obter, por Pechini, os óxidos TiO_2 e SnO_2 e adicionar Ag por mistura de óxidos.

Utilizar processo sol-gel para melhorar o método de obtenção dos pós, com o intuito de diminuir a quantidade de aglomerados e manter a mesma área superficial.

Obter filmes da solução Pechini, na seguinte ordem: solução de estanho, calcinação; solução de prata, calcinação; solução de titânio, calcinação; com ou sem solução de prata novamente e calcinação. Desta forma pode-se melhorar a separação de cargas e garantir que os óxidos estarão agregados à superfície do filme na seguinte ordem: filme/SnO_2/Ag(AgO ou Ag^0)/TiO_2, com ou sem Ag (AgO ou Ag_0) na camada superficial.

Verificar se realmente existem dois mecanismos de reação na fotodegradação com os óxidos P25, mTSAg 1,00, pois as curvas de cinética ilustraram que existe mais de uma constante cinética para o mesmo fotocatalisador em tempos distintos.

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/publicacoes/publicacoes.asp>. Acesso em: 11 fev. 2010.

2 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and enviromental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

3 HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents - a review. **Mutation Research**, v. 277, p. 91-138, 1992.

4 BROWN, M. A.; DEVITO, S. C. Predicting azo-dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, p. 249-324, 1993.

5 VANDEVIVER, P. V.; BIANCH, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, n. 72, p. 289-302, 1998.

6 PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.

7 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.

8 SPERLING, M. V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science Technology**, v. 33, n. 3, p. 59-72, 1996.

9 LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

10 HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

11 MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Review**, v. 22, p. 417-425, 1993.

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

13 PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 83, 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, p. 628-631, 1983.

15 KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes aqueous solution: kinect and mechanistic investigations a review. **Apllied Catalysis B**: Environmental, v. 49, p. 1-14, 2004.

16 ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO2-photocatalysts. **Apllied Catalysis B**: Environmental, v. 26, p. 193-206, 2000.

17 WILLIAMS, R. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. **Journal of Physical Chemistry**, v. 32, p. 1505-1514, 1960.

18 CAO, Y.; ZHANG, X.; YANG, W.; DU, H.; BAI, Y.; LI, T.; YAO, J. A bicomponent TiO2/SnO2 particulate film for photocatalysis. **Chemical Materials**, v. 12, p. 3445-3448, 2000.

19 NUÑEZ, L. **Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores**. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

20 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. G. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1997.

21 PERAZOLLI, L. A.; 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.

22 DEGUSSA, AEROSIL & SILANES. **Technical Information Tl 1243**: titanium dioxide P25 as photocatalyst, 1-1243-0. Parsippany-Troy Hills, 2002. 12 p.

23 BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S. A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, p. 178-190, 1991.

24 MATTHEWS, R. W. Environment: photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds in photochemical conversion and storage of solar energy. In: PELIZZETI, E.; SCHIAVELLO, M. (Ed.). **Photochemical conversion and storage of solar energy**. Netherlands: Kluwer Academi Publisher, 1991. p. 427-449.

25 MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417-425, 1993.

26 PAPP, J.; SOLED, S.; DWIGHT, K.; WOLD, A. Surface acidity and photocatalytic activity of TiO2, WO3/TiO2 photocatalysts. **Chemical Materials**, v. 6, n. 4, p. 496-500, 1994.

27 MACHEJ, T.; HABER, J.; TUREK, A. M.; WACHS, I. E. Monolayer V_2O_5/TiO_2 and MoO_3/TiO_2 catalysts prepared by different methods. **Apllied Catalysis**, v. 70, p. 115-128, 1991.

28 SABATE, J.; ANDERSON, M. A.; KIKKAWA, H.; XU, Q.; CERVERA-MARCH, S.; HILL, C. G. Jr. Nature and properties of pure and Nb-doped TiO_2 ceramic membranes affecting the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid as model of halogenate organic compounds. **Journal of Catalysis**, v. 134, p. 36-46, 1992.

29 ILEPERUMA, O. A.; THAMINIMULLA, C. T. K.; KIRIDENA, W. C. B. Photoreduction of N_2 to NH_3 and H_2O to H_2 on metal doped TiO_2 catalysts (M=Ce,V). **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 28, p. 335-343, 1993.

30 BAMWENDA, G. R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. Photoassisted hidrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO_2 and Pt-TiO_2. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 89, p. 177-189, 1995.

31 LEE, W.; SHEN, H-S.; DWIGHT, K.; OLD, A. Effect of silver on photocatalytic activity of TiO_2. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 106, p. 288-294, 1993.

32 SCLAFANI, A.; MOZZENEGA, M-N.; HERRMANN, J-M. Note: influence of silver deposits on the photocatalytic activity of titania. **Journal of Catalysis**, n. 168, p. 117-120, 1997.

33 HABIBI, M. H.; ISFAHANI, A. Z.; MOHAMMADKHANI, A.; MONTAZEROZOHORI, M. Photooxidation of ethylbenzens with TiO_2 and metal coated TiO_2 and its kinetics. **Monatshefte für Chemie**, n. 135, p. 1121-1127, 2004.

34 CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO_2. **Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 783-792, 2010.

35 KIM, B. G.; LEE, H. L.; KIM, H. S.; KIM, Y. S. High photocatalytic activity of Gd_2O_2S:Tb modified titanium dioxide films. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 675-678, 2009.

36 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. **Catalytical Letters**, v. 128, p. 137-143, 2009.

37 BREZOVÁ, V.; BLAZKOVÁ, A.; BOROSOVÁ, E.; CEPPAN, M.; FIALA, R. The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO_2 suspension. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 98, p. 109-116, 1995.

38 WONG, W. K.; MALATI, M. A. Doped TiO_2 for solar-energy applications. **Solar Energy**, v. 36, p. 163-168, 1986.

39 KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using titanium dioxide as catalyst. **Water Research**, v. 25, p. 823-827, 1991.

40 ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag---TiO_2 in a slurry reactor. **Water Research**, v. 28, p. 1845-1849, 1994.

41 SERPONE, N.; LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERRMANN, J-M. Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO_2 colloids-naked and with the lattice doped with Cr^{3+}, Fe^{3+} and V^{5+} cations. **Langmuir**, v. 10, p. 643-652, 1994.

42 OHTANI, B.; ZHANG, S.; HANDA, J.; KAJIWARA, H.; NISHIMOTO, S.; KAGIYA, T. J. Photocatalytic activity of titanium (IV) oxide prepared from tetra-2-propoxide-reaction in aqueous silver salt-solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 64, p. 223-230, 1992.

43 SCLAFANI, A.; MOZZANEGA, M-N.; PICHAT, P. Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium-dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 59, p. 181-189, 1991.

44 DEVI, L. G.; KRISHNAIAH, G. M. Photocatalytic degradation of p-amino-azo-benzene and p-hidroxy-azobenzene using various heat treated TiO_2 as the fotocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 121, p. 141-145, 1999.

45 VAMATHEVAN, V.; AMALA, R.; BEYDOUN, D.; LOW, G.; McEVOY, S. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 148, p. 233-245, 2002.

46 CLARKE, E. A.; STEINLE, D. Health and environmental safety aspects of organic colorants. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 25, p. 1-5, 1995.

47 HUNGER, K. On the toxicology and metabolism of azo dyes. **Chimia**, v. 48, p. 520-522, 1994.

48 HUNGER, K.; JUNG, R. On the toxicology and ecology of organic colorants. **Chimia**, v. 45, p. 297-300, 1991.

49 LEVINE, W. G. Metabolism of azo dyes-implication for detoxication or aditivation. **Drug Metabolism Reviews**, v. 23, p. 253-309, 1991.

50 WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-Vinyl sulfone. **Water Research**, v. 27, p. 63-67, 1993.

51 HOLME, J.; GRIFFITHS, J. (Ed.). **Developments in the chemistry and technology of organic dyes**. Oxford: Blackwell Science. 1984. 138 p.

52 MOTSCHI, H. Assessment and management of environmental exposure to colorants. In: RICHARDSON, M. **Chemical safety**: international reference manual. Weinheim: VCH, 1994. 329 p.

53 COOPER, P. Removing color from dyehouse waste-waters – a critical – review of technology available. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 109, p. 97-100, 1993.

54 HITZ, H. R.; HUBER, W. E.; REED, R. H. The adsorption of dyes on activated-sludge. **Journal of the Society of Dyers and Colourist**, v. 94, p. 71-76, 1978.

55 VINODGOPAL, K.; BEDJA, I.; KAMAT, P. V. Nanostructured semicondutor films for photocatalysis. Photoeletrochemical behavior of SnO_2/TiO_2 composite systems and its role in photocatalytic degradation of textile azo dye. **Chemical Materials**, v. 8, p. 2180-2187, 1996.

56 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: 28 jul. 2010.

57 ZAMPIERI, M. **Análise teórico-experimental dos complexos citrato precursores para a síntese de compostos do tipo ABO_3 pela rota Pechini modificada**. 2002. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

58 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug 1963, 11 July 1967.

59 CAMPOS, A. B. **Síntese de titanato de bário puro dopado com manganês e nióbio e caracterização fotoluminescente à temperatura ambiente**. 2003. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

60 LAGORIO, M. G. Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color and particle size. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 11, p. 1607-1611, 2004.

61 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

62 TSENG, I-H.; CHANG, W-C.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO_2 using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 37, p. 37-48, 2002.