

CARLA YURI KISEN

**Avaliação da Atividade Fotocatalítica de Filmes
Multicamadas SnO_2 / Ag / TiO_2**

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

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

K46a Kisen, Carla Yuri
Avaliação da atividade fotocatalítica de filmes multicamadas SnO₂/ Ag/ TiO₂ / Carla Yuri Kisen. – Araraquara : [s.n.], 2017
81 f. : il.

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

1. Dióxido de titânio. 2. Semicondutores dopados. 3. Catálise heterogênea. 4. Filmes semicondutores. 5. Heteroestruturas. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

CARLA YURI KISEN

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

Araraquara, 18 de maio de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Drª Elaine Cristina Paris
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / EMBRAPA / São Carlos - SP

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Carla Yuri Kisen

Nome em citações bibliográficas: Kisen, C. Y.; Kisen, Carla Yuri

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química - Unesp

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química

Rua Prof. Francisco Degni, 55

Bairro: Quitandinha

14800-060 - Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- 07/ 2015 - atual: Bolsista de extensão CNPq
- 2013/2014: Estágio no Departamento de Gestão de Resíduos da UFSCar

TRABALHOS APRESENTADOS

- Brazilian MRS Meeting/ 2016 / Poster/ Influence of Silver on Photocatalytic Activity of TiO₂.
- VIII Meeting on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes and II Iberoamerican Congress of Advanced Oxidation Technologies/ 2015/ Oral /Photocatalytic Activity of TiO₂ modified with Ag
- V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental/ 2014/ Poster/ Avaliação do desempenho de um foto reator para o estudo da degradação de resíduos contendo formol pelo processo foto Fenton.
- 6th International Symposium on Residue Management in Universities/ 2013/ Poster/ Formaldehyde Residue Treatment by Advanced Oxidation Processes

- 6th International Symposium on Residue Management in Universities/ 2013/
Poster/ Organic Residue Degradation by Advanced Oxidation Processes
Photoreactor Project.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos que contribuíram direta e indiretamente para que este projeto fosse possível.

À minha família, pelo apoio incondicional e por dar sentido a todas as batalhas, derrotas e vitórias alcançadas.

Aos professores e orientadores que estimularam meu desenvolvimento acadêmico, o interesse pela ciência e pesquisa e que constantemente me ensinam pelo exemplo o tipo de profissional que desejo ser.

Aos amigos e colegas de jornada que contribuíram tanto para que esse passo tão importante fosse dado, trazendo alegrias, boas risadas, muitos cafés, muitos conselhos, muito aprendizado.

Aos profissionais da Unesp, pelo serviço prestado com tanto carinho e qualidade.

Aos laboratórios: laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução e de Microscopia Eletrônica de Transmissão do LIEC-Araraquara e São Carlos, GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X, ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do instituto, ao professor Dr. Maximo Siu li, do Instituto de Física da USP/ São Carlos, pelo auxílio nas medidas de Fotoluminescência, ao professor Dr. Valmor Roberto Mastelaro, do Instituto de Física da USP/ São Carlos, pelo auxílio nas medidas de XPS.

E, por fim, às agências de fomento a pesquisa, CNPq e FAPESP.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades fotocatalíticas de filmes multicamadas $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ e $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ dopado com Ag. A camada de TiO_2 (sem e com dopagem de Ag) foi obtida pelo método Pechini. Os catalisadores foram preparados com diferentes percentagens de prata (0,0, 0,5 e 1,0%) e diferentes temperaturas de calcinação (500, 600 e 700°C). Foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (FEG - SEM) com espectroscopia de dispersão de energia (EDS), difração de Raios X (DRX), espectroscopia de reflexão difusa (ERD), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), área de superfície específica baseado no método BET, espectroscopia de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de fotoelétrons de Raios X (XPS). A atividade fotocatalítica dos pós foi determinada por testes de descoloração do corante Rodamina-B. A solução contendo o corante e o catalisador, na concentração de 0,01 mmol L⁻¹ e 0,1 g L⁻¹, respectivamente, foi submetida a radiação com lâmpada germicida de 11 W por 120 minutos. Os testes de controle, para efeito de comparação, foram realizados com TiO_2 anatase (marca Synth) e testes de fotólise. Nas imagens, obtidas por MEV, todas as composições de prata empregadas apresentaram morfologias semelhantes, a elevação da temperatura de calcinação leva a uma diminuição da porosidade e a geração de agregados de partículas (coalescência). Os difratogramas de Raios X indicam a influência da prata na geração de fases distintas de TiO_2 , durante a síntese dos catalisadores, estabilizando a fase anatase. As análises BET, HRTEM e refletância difusa indicaram um aumento na área de superfície do material, a prata na forma metálica e a redução do band gap do semicondutor com a adição de prata, respectivamente. Os espectros de PL indicam, com a dopagem, a criação de níveis intermediários no band gap e a diminuição dos defeitos do tipo vacâncias de oxigênio. Entre os catalisadores, o que apresentou maior atividade foi o TiO_2 com 0,5% Ag e temperatura de calcinação de 500°C, com 100% de descoloração do corante em 60 minutos de radiação. Os filmes multicamadas foram produzidos por eletroforese para deposição de SnO_2 e TiO_2 e por Sputtering para deposição de Ag, passando por tratamento térmico a 450°C durante 1 hora. Os filmes apresentaram alta atividade fotocatalítica, sendo que o filme $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ dopado com Ag obteve 90% de descoloração da Rodamina-B em duas horas de radiação UV-C.

Palavras- Chave: Processos Oxidativos Avançados. Filmes multicamadas. Óxido de titânio dopado com prata.

ABSTRACT

In this work, a study of photocatalytic properties of multi-layer films consisting of $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ and $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ doped with silver. The TiO_2 layer (without and with Ag doping) was obtained by the Pechini method. The catalysts were prepared with different percentage of silver (0, 0,5 and 1,0 %) and different calcination temperatures (500, 600 and 700°C), characterized by field emission gun - scanning electron microscopy (FEG-SEM) with spectroscopy energy dispersive (EDS), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (ERD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), specific surface area based on the BET method, Photoluminescence spectroscopy (PL) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The powders' photocatalytic activity was defined by Rhodamine-B discoloration test. The solution containing the dye and the catalyst, in the concentration of 0,01 mmol L⁻¹ e 0,1 g L⁻¹ respectively, were submitted to radiation with 11 W germicidal lamp for 120 minutes. The control tests, for comparison effects, were made with TiO_2 anatase (Synth brand) and photolysis tests. In the images, obtained by SEM, all the silver compositions employed presented similar morphologies, the calcination temperature rise leads to a decreased porosity and the generation of particles clusters. The X-ray diffractograms indicates the doping influence in the generation of distinct TiO_2 phases during the catalysts synthesis, stabilizing the anatase phase. The BET, HRTEM, ERD analysis showed an increase in the material's surface area, the silver in the metallic form and the reduction of the band gap of the semiconductor with the addition of silver, respectively. The PL spectra indicate the creation of intermediate levels in the band gap and the decrease of the oxygen vacancies defects with silver. Among the catalysts, what presented greater activity was the TiO_2 with 0,5 % Ag and calcination temperature of 500°C, which degraded around 100 % in 60 minutes. The films were produced by electrophoresis process for SnO_2 and TiO_2 deposition and by Sputtering process for Ag deposition followed by 450°C thermal treatment for 1 hour. The films showed high photocatalytic activity, and the film $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ doped with silver obtained 93 % discoloration of Rhodamine-b in two hours of UV-C radiation.

Keywords: Advanced Oxidative Processes. Multi-layer films. Titanium oxide with silver.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Sistemas dos Processos Oxidativos Avançados.....	14
Figura 2-	Ativação de um semicondutor por absorção de radiação UV.....	15
Figura 3-	Estruturas cristalinas do TiO_2	17
Figura 4-	Tipos de defeitos intrínsecos e extrínsecos no TiO_2	18
Figura 5-	Representação dos níveis de energia gerados pelos defeitos no TiO_2	18
Figura 6-	Dopantes promotores e inibidores da transformação de fase.....	20
Figura 7-	Heterojunção Metal/ Semicondutor do tipo-n em (a) no instante do contato e (b) no equilíbrio termodinâmico.....	21
Figura 8-	Heterojunção $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	23
Figura 9-	Sequência das reações do Método Pechini.....	27
Figura 10-	Fluxograma da síntese do TiO_2 dopado com Ag.....	28
Figura 11-	Esquema do reator de fotocatalise.....	31
Figura 12-	Representação das camadas do filme.....	32
Figura 13-	Esquema da deposição eletroforética.....	32
Figura 14-	Imagem da célula eletrolítica.....	33
Figura 15-	Imagem dos filmes depositados sobre placa de titânio (2x1cm).....	34
Figura 16-	Filmes Mono, Bi e Multicamadas.....	35
Figura 17-	Esquema do foto reator.....	36
Figura 18-	Micrografia com ampliação de 75.000x com dopagem de 0,5% de Ag.....	37
Figura 19-	Espectro de EDS para o TiO_2 dopado com 1,0% de Ag, calcinado a 500°C.....	38
Figura 20-	Difratogramas de Raios X dos catalisadores calcinados a 500°C.....	39

Figura 21-	Difratogramas de Raios X dos catalisadores calcinados a 600°C.....	40
Figura 22-	Difratogramas de Raios X dos catalisadores calcinados a 700°C.....	41
Figura 23-	Micrografias de HRTEM para o TiO ₂ dopado com 0,5% de Ag, calcinado a 500°C com as estruturas de Ag, anatase e rutilo identificados.....	42
Figura 24-	Micrografias de HRTEM para o TiO ₂ dopado com 0,5% de Ag, calcinado a 500°C com a identificação dos aglomerados de nanopartículas de Ag.....	45
Figura 25-	Gráfico obtido pelo método K-M para o TiO ₂ dopado com 0,5% de Ag, calcinado a 500°C.....	46
Figura 26-	Energia de band gap dos materiais (eV).....	47
Figura 27-	Espectros de emissão por fotoluminescência dos materiais calcinados a 500°C e 600°C.....	47
Figura 28-	Espectros de emissão por fotoluminescência dos materiais calcinados a 700°C.....	50
Figura 29-	Espectro deconvoluído do TiO ₂ puro calcinado a 500°C.....	51
Figura 30-	Espectro deconvoluído do TiO ₂ com 0,5% de Ag calcinado a 500°C.....	52
Figura 31-	Espectro de XPS para o TiO ₂ puro e com 0,5% de Ag, calcinados a 500°C.....	53
Figura 32-	Espectro da região 2p do titânio para a amostra pura e dopada.....	54
Figura 33-	Espectro da região 1s do oxigênio para a amostra pura e dopada.....	55
Figura 34-	Espectro da região 3d da prata para a amostra dopada.....	56
Figura 35-	Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os materiais calcinados a 500°C.....	57
Figura 36-	Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os materiais calcinados a 600°C.....	58
Figura 37-	Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os materiais calcinados a 700°C.....	59

Figura 38-	Gráfico da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os catalisadores calcinados a 500°C.....	60
Figura 39-	Gráfico da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os catalisadores calcinados a 600°C e TiO ₂ calcinado a 700°C.....	62
Figura 40-	Micrografia do filme de SnO ₂	63
Figura 41-	Micrografia do filme de TiO ₂ com ampliação de 50x.....	65
Figura 42-	Micrografia do filme de TiO ₂ com 0,5% de Ag com ampliação de 100x.....	66
Figura 43-	Esquema do filme com as espessuras médias de cada camada.....	66
Figura 44-	Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os filmes SnO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ /TiO ₂ e SnO ₂ /Ag/TiO ₂	67
Figura 45-	Gráfico para determinação da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ /TiO ₂ e SnO ₂ /Ag/TiO ₂	68
Figura 46-	Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os filmes SnO ₂ , TiO ₂ dopado, SnO ₂ /TiO ₂ dopado e SnO ₂ /Ag/TiO ₂ dopado.....	69
Figura 47-	Gráfico para determinação da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO ₂ , TiO ₂ dopado, SnO ₂ /TiO ₂ dopado e SnO ₂ /Ag/TiO ₂ dopado.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Estrutura cristalina do TiO_2 para as fases anatase e rutilo.....	17
Tabela 2-	Aplicação do sistema TiO_2 - Ag em processos fotocatalíticos.....	21
Tabela 3-	Métodos de revestimento de TiO_2 com diferentes suportes para aplicação em fotocatalise.....	24
Tabela 4-	Variáveis independentes do projeto.....	26
Tabela 5-	Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.....	29
Tabela 6-	Parâmetros padronizados.....	35
Tabela 7-	Porcentagem de Anatase e Rutilo dos catalisadores calcinados a 500°C	41
Tabela 8-	Porcentagem de Anatase e Rutilo dos catalisadores calcinados a 600°C	42
Tabela 9-	Tamanho do cristalito do TiO_2 da fase anatase (nm).....	44
Tabela 10-	Área superficial dos catalisadores calcinados a 500°C	45
Tabela 11-	Porcentagem de descoloração da Rodamina-B para todos os catalisadores.....	61
Tabela 12-	Valores das constantes de velocidade aparente (K_{ap}), coeficientes de determinação (R^2) e tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) dos catalisadores na descoloração da Rodamina-B.....	64
Tabela 13-	Resultados do processo de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO_2 , TiO_2 , $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	69
Tabela 14-	Resultados do processo de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO_2 , TiO_2 dopado, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ dopado e $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ dopado.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Processos oxidativos avançados (POAs).....	14
1.2	Fotocatalise heterogênea (FH).....	16
1.3	Dióxido de Titânio (TiO₂).....	20
1.4	Adição de metais.....	21
1.5	Acoplamento com semicondutores.....	22
1.6	Filmes de TiO₂.....	23
1.7	Motivação.....	23
2	OBJETIVOS	
2.1	Geral.....	23
2.2	Específicos.....	24
3	METODOLOGIA	
3.1	Primeira etapa.....	24
3.1.1	Preparação dos catalisadores de TiO ₂	24
3.1.2	Análises para caracterização dos catalisadores.....	27
3.1.3	Testes de atividade fotocatalítica.....	28
3.2	Segunda etapa:	29
3.2.1	Deposição dos filmes.....	34
3.2.2	Caracterização dos filmes.....	34
3.2.3	Testes de atividade fotocatalítica	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	Primeira etapa: fotocatalisadores de TiO₂ dopados com Ag	
4.1.1	Microscopia de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	36
4.1.2	Difratometria de raios x (DRX).....	37
4.1.3	Área superficial (BET).....	42
4.1.4	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).....	43
4.1.5	Refletância difusa.....	45
4.1.6	Fotoluminescência.....	47
4.1.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	52
4.1.8	Fotocatálise dos pós.....	56

4.2 Segunda etapa: filmes multicamadas

4.2.1 Microscopia de varredura de alta resolução (MEV-FEG).....63

4.2.2 Fotocatálise dos filmes65

5 CONCLUSÃO.....70

REFERÊNCIAS.....72

1 INTRODUÇÃO

Neste tópico serão apresentados conceitos importantes e a revisão bibliográfica relacionada ao projeto e que foram utilizados em todas as etapas, desde a elaboração da proposta até a interpretação dos resultados.

1.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs englobam diversos sistemas (Figura 1), que por mecanismos próprios, geram radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), com elevado potencial de oxidação (2,8 V), que iniciam o processo de degradação de compostos orgânicos podendo levá-los a sua total mineralização, formando CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos.¹

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	Fotocatálise Heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{HO}\cdot$	$\text{O}_3/\text{catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton	

Figura 1 - Sistemas dos Processos Oxidativos Avançados.

Fonte: Souza.²

Por estas características os POAs são objeto de estudo de muitas pesquisas e diversas aplicações têm sido desenvolvidas, tais como a inativação de bactérias em esgotos sanitários, tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos, degradação fotocatalítica de águas residuais urbanas, degradação do antibiótico penicilina e degradação de contaminantes de águas com herbicidas provenientes da agricultura.³⁻⁶

1.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea (FH) é uma técnica que se baseia na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes radicais são gerados quando um fóton ($h\nu$) incide sobre o catalisador (semicondutor) com energia igual ou superior ao seu band-gap, provocando a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução, produzindo um sítio deficiente de elétrons (lacuna), onde ocorrerá a oxidação da água e a subsequente formação do radical hidroxila (Figura 2).⁷

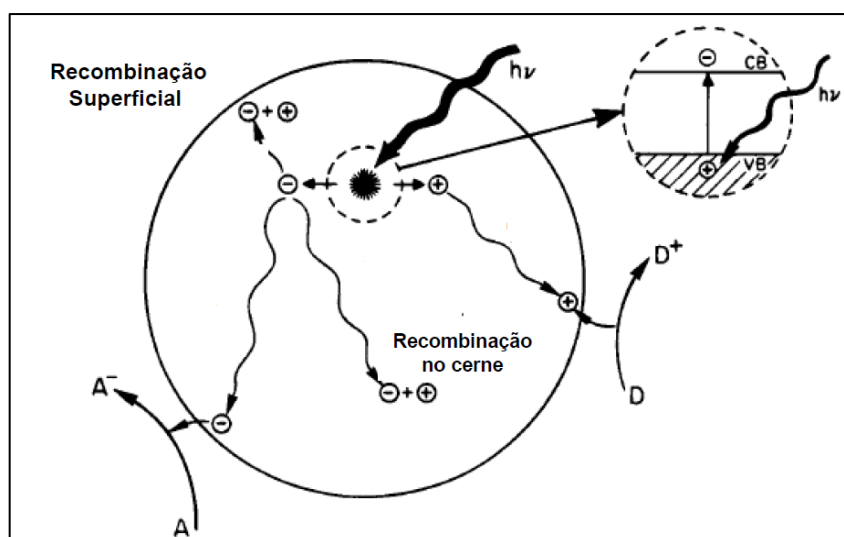


Figura 2 - Ativação de um semicondutor por absorção de radiação UV.

Fonte: Linsebigler et al.⁸

A: espécie aceptora de elétrons (O_2) A^- : espécie reduzida (O_2^-)
D: espécie doadora de elétrons (H_2O) D^+ : espécie oxidada ($\cdot\text{OH}$).

Ocorre no semicondutor uma competição entre os processos de recombinação e os processos de transferência de cargas em reações redox que determinaram a atividade fotocatalítica.

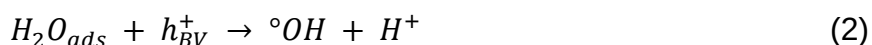
A presença de oxigênio adsorvido no catalisador favorece os processos de fotocatalise por capturar o elétron livre da banda de condução, impedindo a recombinação do par elétron/lacuna, um dos principais problemas apresentados na fotocatalise heterogênea.⁹

As reações de redução e oxidação provocadas pelo par e^-/h^+ nas espécies adsorvidas no catalisador (H_2O e O_2) estão descritas nas reações 1 a 11.¹⁰

- Fotoativação da partícula do semicondutor:



- Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



- Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH^- na superfície da partícula de TiO_2 :



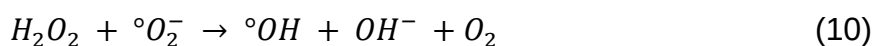
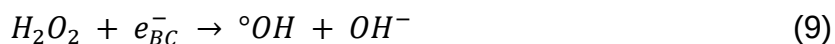
- Formação do íon radical superóxido:



- Formação de peróxido de hidrogênio:



- Geração de radicais hidroxila por meio da quebra de peróxido de hidrogênio:



- Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação com produção de radicais hidroxila:



Através das reações descritas é possível observar a formação de outras espécies reativas além dos radicais hidroxila, como o radical superóxido e o peróxido de hidrogênio.

1.3 Dióxido de Titânio (TiO₂)

Dentre os semicondutores utilizados na FH, o TiO₂ é o mais utilizado por ter o melhor efeito fotocatalítico devido à sua estrutura física, estabilidade química, baixo custo, baixa toxicidade e boas propriedades hidrofílicas.¹¹

O TiO₂ é um semicondutor do extrínseco do tipo n, encontrado nas formas cristalinas: rutilo, anatase e brookita.

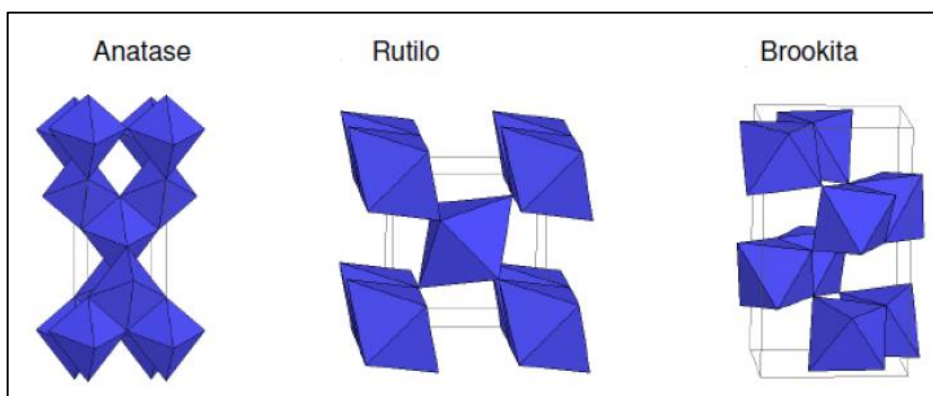


Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO₂.

Fonte: Carp, Huisman e Reller.¹²

As fases anatase e rutilo são as mais utilizadas em processos fotocatalíticos. Ambas possuem configurações octaédricas, com um átomo de titânio no centro coordenados a seis átomos de oxigênio. Essas fases cristalinas diferem nos comprimentos e ângulos de ligação do O-H e nos arranjos do octaedro¹³, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Estrutura cristalina do TiO₂ para as fases anatase e rutilo.

Propriedades	Rutilo	Anatase
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Parâmetros de rede (Å)	a= 4,594 c= 2,959	a= 3,784 c= 9,515
Grupo espacial	P4 ₂ /mm	I4 ₁ /amd
Molécula (cela)	2	4
Densidade (g cm ⁻³)	4,13	3,79
Comprimento de ligação Ti-O (Å)	1,949 (4) 1,980 (2)	1,937 (4) 1,965 (2)

Fonte: Cromer.¹⁴

A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente em altas temperaturas, porém, a anatase é a fase mais estável em escala manométrica (cristalito menor que 11 nm). A transformação irreversível e exotérmica da fase anatase para rutilo é esperada para temperaturas entre 600-700°C. No entanto, a temperatura de transição pode ser afetada com a concentração de defeitos no bulk e na superfície, tamanho de partícula, pressão e tipo de síntese utilizado.¹⁵ A transformação de anatase para rutilo (A→R) é reconstrutiva, envolve a quebra de ligações Ti-O da anatase, reorganização dos parâmetros de rede pela contração do eixo c e a formação de ligações Ti-O do rutilo.¹⁶

Predominam no TiO_2 os defeitos pontuais, incluindo vacâncias de oxigênio (V_O), titânio intersticial (Ti_i), vacâncias de titânio (V_{Ti}), impurezas (resultado de contaminação da amostra ou dopagem com metais) e defeitos nas interfaces. Esses defeitos, dependendo de sua concentração e tipo provocam alterações nas propriedades físico químicas dos materiais.¹⁷⁻¹⁸

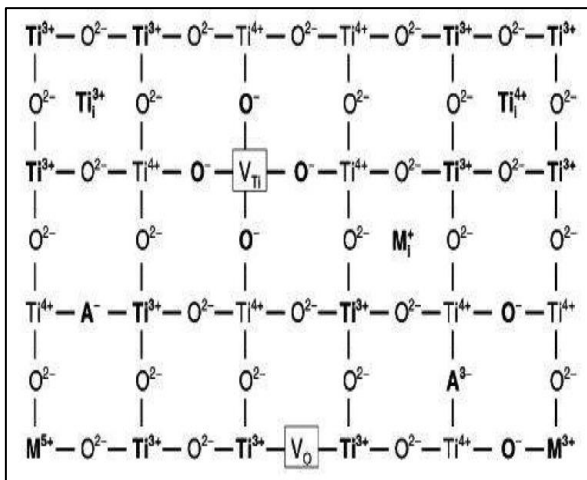


Figura 4- Tipos de defeitos intrínsecos e extrínsecos no TiO_2 .

Fonte: Brandão.²⁶

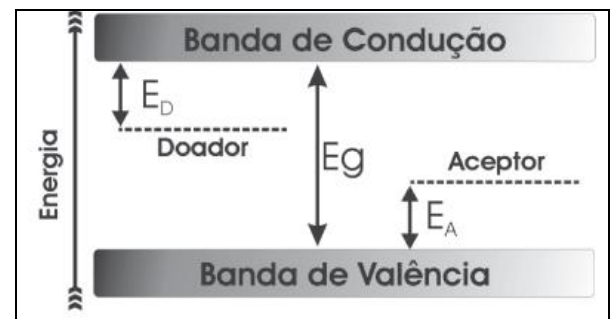
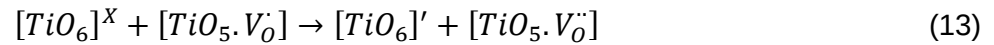
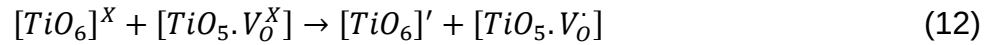


Figura 5- Representação dos níveis de energia gerados pelos defeitos no TiO_2 .

Fonte: Adaptado de He.²⁷

As vacâncias de oxigênio ($V_O^\cdot$ e $V_O^{\cdot\cdot}$ da Figura 4) ocorrem pelo deslocamento de um dos átomos de oxigênio do cluster de TiO_2 neutro da rede cristalina, resultando no excesso de portadores de elétrons, gerando níveis de energia no band gap (E_d na Figura 5) próximos à banda de condução, conforme apresenta as equações seguintes¹⁹:



Em que as valências das equações com notação (^X) representam carga neutra, (·) representam carga efetiva positiva (1+), (·) representam carga efetiva positiva (2+) e (') representam carga efetiva negativa (1-).

O titânio intersticial (Ti_i^{3+} e Ti_i^{4+} da Figura 4) é formado quando os átomos de Ti migram da superfície para os locais intersticiais da rede cristalina a uma temperatura elevada, ou após um tratamento térmico, geram níveis doadores de elétrons próximos à banda de condução (E_d na Figura 5).²⁰

As impurezas (A da Figura 4) introduzidas na rede por dopagem com metais (M da Figura 4) podem ser intersticiais, quando o raio do metal for menor que os dos elementos que compõem a rede cristalina ou podem ser substitucionais, quando o raio do metal e valência forem semelhantes a um dos elementos que compõem a rede. Quando a valência do dopante for menor que o substituinte Ti^{4+} (M^{3+} da Figura 4), essas impurezas são capazes de retirar um elétron da banda de valência do semiconductor formando um buraco e geram um nível de energia do tipo acceptor de elétrons próximos a BV (E_a da Figura 5). Quando a valência do dopante for maior que o substituinte Ti^{4+} (M^{5+} da Figura 4), essas impurezas são capazes de doar um elétron para a banda de condução do semiconductor, geram um nível de energia do tipo doador de elétrons próximos a BC (E_d da Figura 5).²¹⁻²³

Em um processo de dopagem ocorrem alterações na concentração de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e Ti^{3+} , podendo ocorrer aumento ou diminuição dependendo do tipo de reorganização provocada pela impureza para manter o equilíbrio de cargas na rede cristalina. Podem também provocar alteração do comprimento da ligação, dos ângulos de ligação, criando distorções na rede, perturbação na sequência de empilhamento, criando defeitos de interface do tipo contornos de grãos (imperfeições superficiais que separam cristais com diferentes orientações em um mesmo agregado policristalino), além da formação de fases distintas do semiconductor quando o limite de solubilidade do dopante no semiconductor é ultrapassado.²⁴⁻²⁵

Sendo assim, a presença de impurezas, defeitos e/ou dopantes modificam a cinética de transformação da fase anatase em rutilo. Dopantes e impurezas que

ocupam posições intersticiais na rede cristalina retardam a transformação porque aumentam a estabilidade das ligações Ti-O da fase anatase fazendo com que a energia necessária para iniciar a transformação reconstitutiva seja maior. Os dopantes que ocupam posições substitucionais podem tanto retardar como acelerar a transformação. Defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e de contornos de grão são centros de nucleação do rutilo, por serem regiões onde os átomos estão mais fracamente ligados, a transformação reconstitutiva exige menor energia.²⁸⁻³⁰ Alguns estudos avaliaram os efeitos dos dopantes como inibidores e promotores da transição, conforme indica Figura 6, afetando a atividade fotocatalítica do semicondutor.

Dopante promotor da transformação de fase, observado experimentalmente.

Dopante com efeito misto, observado experimentalmente.

Dopante promotor da transformação de fase, não observado experimentalmente.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Figura 6 - Dopantes promotores e inibidores da transformação de fase.

Fonte: Hanaor.¹⁶

Para diminuir a taxa de recombinação do par e^-/h^+ e assim aumentar o rendimento do processo fotocatalítico podem ser realizadas modificações nas superfícies do semicondutor com a adição de metais ou por acoplamento com outros semicondutores.

1.4 Adição de metais

Uma modificação realizada para aumentar a eficiência fotocatalítica dos semicondutores é a adição de metais. A dopagem e/ou decoração com metais aumenta o tempo de recombinação do par e^-/h^+ , deixando os buracos livres para a formação dos radicais ($\cdot OH$), responsáveis pelo processo de degradação dos contaminantes orgânicos. Diminui o band gap dos semicondutores por meio da criação de níveis intermediários no band gap, contribuindo para o aumento da absorção na região do visível, possibilitando o uso de radiação solar.³¹

Metais como Pt, Ag, Au, Pd, Ni e Cu possuem os níveis de Fermi inferiores aos TiO_2 , sendo assim, os elétrons foto excitados são transferidos da banda de condução do TiO_2 para partículas metálicas depositadas na superfície de TiO_2 , deixando as lacunas na banda de valência do TiO_2 livres (Figura 7). Essas lacunas livres aumentam a eficiência dos catalisadores contribuindo para os processos fotocatalíticos.³²

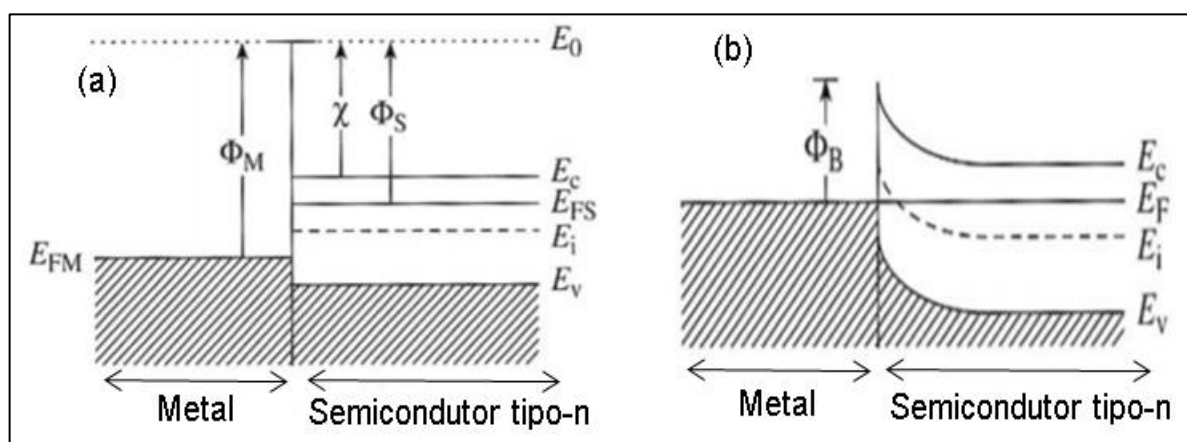


Figura 7 – Heterojunção Metal/ Semicondutor do tipo-n em (a) no instante do contato e (b) no equilíbrio termodinâmico.

Fonte: Adaptado de Yu et al.³³

Φ_m : função trabalho do metal	Φ_s : função trabalho do semicondutor
E_{FM} : nível de Fermi do metal	E_{FS} : nível de Fermi do semicondutor
Φ_b : barreira de Schottky	χ : eletroafinidade do semicondutor
E_0 : nível de energia do vácuo	E_C : nível de energia da banda de condução
E_F : nível de Fermi no equilíbrio	E_V : nível de energia da banda de valência

Quando a função trabalho do metal (Φ_m) for maior que a função trabalho do semicondutor (Φ_s), ocorrerá a migração dos elétrons fotoexcitados, durante o contato, da banda de condução do semicondutor para o metal próximo a junção, até que ocorra o alinhamento dos níveis de Fermi (E_F), atingindo o equilíbrio termodinâmico.

Na interface metal semicondutor é gerada uma barreira, conhecida como barreira de Schottky (Φ_b) que interrompe o fluxo de elétrons entre os materiais, atuando como uma armadilha de elétrons, o que dificulta os processos de recombinação do par e^-/h^+ .³³

Na literatura estão descritos alguns resultados de pesquisas que indicam a melhora na eficiência fotocatalítica de semicondutores quando adicionado metais. Especificamente para o sistema $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, seguem alguns trabalhos descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Aplicação do sistema TiO_2 - Ag em processos fotocatalíticos.

Material	Método de síntese	Testes de atividade fotocatalítica	Condições	Resultados	Fonte
Nano compósito de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$	Hidrotérmico (160°C/ 24h)	Descoloração do Azul de Metileno (AM).	-0,1 g de catalisador; -200 mL de AM (6 mg L ⁻¹); - radiação solar (75 - 120 kLux) - 2 horas.	100% de descoloração em 2 horas.	Muniandy et al., 2017. ³⁹
Filmes finos de TiO_2 e Ag em suporte de vidro	-Pechini (0,25; 0,5 e 1,0 % Ag) -Deposição por spin-coating.	Descoloração de Rodamina B	- Rodamina B (2,5 mg L ⁻¹). -Radiação UV-C	Atividade fotocatalítica dos filmes: 0.25% Ag: TiO_2 > 0.5% Ag: TiO_2 > 1.0% Ag: TiO_2 > TiO_2 > Ag	Malagutti et al., 2009. ⁴⁰
Nano compósito de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$	Imobilização de Ag na superfície do TiO_2 rutilo.	Descoloração do Azul de Metileno (AM).	-radiação UV-C - AM (3 mg L ⁻¹) - pH (3 - 9) - massa de catalisador (0,025 g - 0,1 g)	-aumento da constante de velocidade de degradação com o aumento do pH da solução. -aumento da constante de velocidade com o aumento da massa do Ag / TiO_2 .	Kumar et al., 2015. ⁴¹
Nano compósito de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$	Reação espelho de prata	Redução de CO_2	-Radiação UV visível em sistema gasoso (CO_2 + vapor de água) e em solução aquosa (CO_2 + solução saturada de NaHCO_3)	Foram detectados metano e metanol, bem como uma pequena quantidade de C2 e C3 espécies como acetaldeído e acetona.	Yu et al., 2016. ⁴²

1.5 Acoplamento com semicondutores.

Outra forma de melhorar a atividade fotocatalítica através da redução da recombinação é acoplando o TiO_2 a outro semiconductor, como o SnO_2 .

Pela diferença dos níveis de Fermi (E_F) entre os óxidos, visualizadas no esquema da Figura 8, inicia-se a movimentação dos elétrons foto gerados da BC do TiO_2 para a BC do SnO_2 e os buracos se movem em direção contrária, da BV do SnO_2 para a BV do TiO_2 até que se atinja o equilíbrio termodinâmico, quando acontece o alinhamento do nível de Fermi (E'_F). Esse aumento da concentração de buracos na superfície do TiO_2 aumenta a atividade fotocatalítica.³⁸

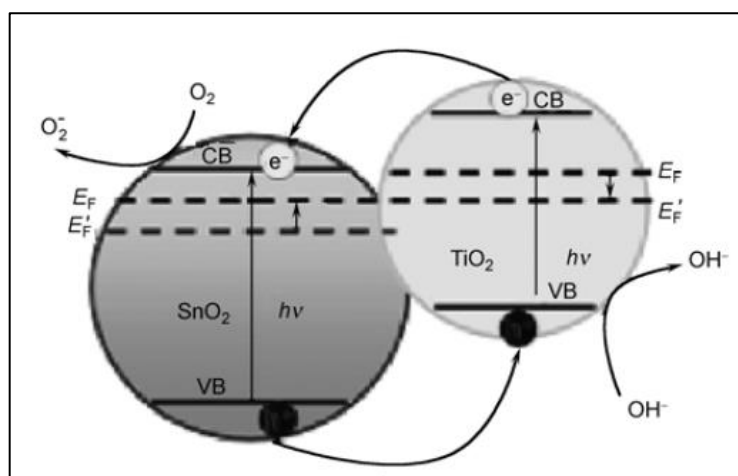


Figura 8 - Heterojunção $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

Fonte: Adaptado de Gupta.³⁸

Vários estudos utilizando diferentes combinações de semicondutores apontam melhoria na atividade fotocatalítica dos materiais quando formam heteroestruturas. Entre eles: $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ ³⁹, BiOI/TiO_2 ⁴⁰, SnO_2/ZnO ⁴¹, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$.⁴²

1.6 Filmes de TiO_2

Para reduzir os custos de recuperação de catalisadores em suspensão, viabilizar a aplicação de FH em escala industrial e em meios gasosos, têm sido sintetizados filmes fotocatalíticos através da imobilização em diferentes substratos, como carvão ativado granular, aço inoxidável, quartzo, vidro, materiais cerâmicos, zeólitas e polímeros.⁴³

Uma desvantagem resultante da imobilização é a diminuição da área de superfície, fazendo com que a atividade fotocatalítica do filme seja menor que a do pó. Os métodos de revestimento de TiO_2 utilizados são dip-coating, spray coating, eletroforese, sputtering, sol-gel, conforme descreve Tabela 3.

Tabela 3- Métodos de revestimento de TiO_2 com diferentes suportes para aplicação em fotocatalise.

Método de revestimento	Suporte	Composto degradado	Fonte
Eletroforese	Cobre	Amido preto 10B	Laamari et al., 2016. ⁴⁴
Dip-coating	Vidro	NOx (meio gasoso)	Negishi et al., 1998. ⁴⁵
Spray coating	Filtro de fibra de poliéster.	Formaldeído gasoso	Han et al., 2012. ⁴⁶
Impressão por Jato de Tinta	Placas de vidro de borossilicato	2,6-dicloroindofenol	Dzik et al., 2010. ⁴⁷
Sputtering	Microesferas de vidro	Descontaminação da água.	Karches et al., 2012. ⁴⁸

1.7 Motivação

A partir dos conceitos expostos anteriormente e de trabalhos realizados anteriormente pelo grupo LabFSiM, o projeto de Mestrado foi elaborado para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 através de dopagem com metal (Ag) e por acoplamento de outro semicondutor (SnO_2), imobilizados em filmes multicamadas.

Em trabalho realizado em 2012, Pegler⁴⁹ avaliou a atividade fotocatalítica de heteroestruturas de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ na forma de pó, sintetizadas por mistura de óxidos através da descoloração dos corantes Rodamina-B e Azul de Metileno, em reator batelada sob radiação UV. Os resultados mostraram que para a Rodamina B, a atividade catalítica do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ foi superior à atividade do TiO_2 comercial (P25). Já pra o Azul de Metileno as atividades do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e do $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ foram semelhantes a do P25. Os materiais obtidos apresentaram área

superficial em torno de $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, inferiores ao do P25 que possui área de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, demonstrando a alta eficiência fotocatalítica dos materiais.

Em 2015, Testoni⁵⁰, avaliou a atividade fotocatalítica de filmes multicamadas compostos por $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$, imobilizados em substrato de titânio metálico por Eletroforese e Sputtering. A atividade foi avaliada por meio da descoloração do corante Azul de Metileno sob radiação UV e os resultados demonstraram que o filme $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ teve melhor atividade quando comparados a filmes de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ e Pt/TiO_2 .

2 OBJETIVOS

A seguir, seguem descritos os objetivos geral e específicos que nortearam o trabalho desenvolvido.

2.1 Geral

Avaliar alterações na atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 provocadas pela dopagem com Ag e pela adição de camadas de SnO_2 e Ag na formação de filmes multicamadas de $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, de tal forma que cada camada possa contribuir para o aumento da eficiência fotocatalítica dos filmes através redução da taxa de recombinação do par elétron/buraco.

2.2 Específicos

Sintetizar e caracterizar catalisadores de TiO_2 dopado com Ag.

Determinar melhor fotocatalisador.

Avaliar influência da Ag na fotocatalise.

Produzir os filmes monocamadas e bicamadas.

Avaliar influência de cada camada do filme e das possíveis interações entre elas, na atividade fotocatalítica.

3 METODOLOGIA

Para uma melhor compreensão e elaboração, o projeto foi dividido em duas etapas, a primeira consistiu na obtenção de fotocatalisadores de TiO_2 dopados com Ag e a segunda, na obtenção dos filmes multicamadas onde foram utilizados os catalisadores que apresentaram as melhores atividades na etapa anterior.

3.1 Primeira etapa

A obtenção dos fotocatalisadores incluiu três subetapas:

3.1.1 Preparação dos catalisadores de TiO_2

Para a obtenção dos catalisadores a base de TiO_2 dopados com Ag utilizou-se o Método dos Precursores Poliméricos (Pechini). As variáveis independentes do processo (porcentagem de Ag e temperatura de calcinação) estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Variáveis independentes do projeto.

Variáveis		Valores		
Porcentagem molar de Ag (%)	0	0,5	1,0	
Temperatura de calcinação (°C)	500	600	700	

Fonte: Elaborada pela autora.

O método Pechini está baseado na polimerização do citrato metálico utilizando etilenoglicol. O ácido cítrico promove a quelação dos cátions em solução aquosa e, a adição de um glicol (etilenoglicol) conduz a formação de um éster orgânico. A polimerização ocorre pelo aquecimento da mistura, resultando na obtenção de uma resina homogênea onde os íons metálicos se distribuem uniformemente, conforme descreve reações da Figura 9.

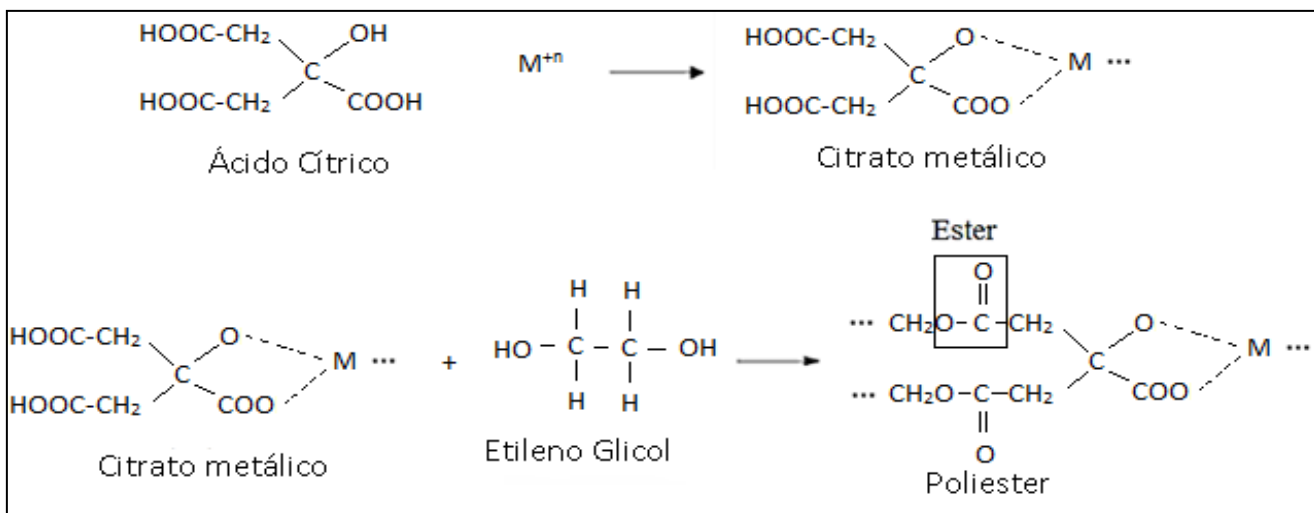


Figura 9 - Sequência das reações do Método Pechini.

Fonte: Lisboa et al.⁵¹

Os fotocatalisadores foram preparados com a adição de 1 mol de Isopropóxido de Titânio em 16 mols de Etilenoglicol. A solução foi mantida com temperatura de 60°C, durante 40 minutos, sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 4 mols de Ácido Cítrico com aumento na temperatura para 90°C, sob agitação por 12 horas, para a formação da solução precursora de Titânio. Nessa solução foram adicionados Nitrato de Prata nas quantidades relativas à porcentagem em mol de prata definidas no projeto (0; 0,5 e 1%). Essa solução foi aquecida a 120°C, sob agitação, até que a solução adquirisse um aspecto vítreo. Em seguida, as soluções vítreas passaram por uma pré calcinação por 4 horas a 380°C para que os orgânicos voláteis fossem eliminados. O material formado dessa pré-calcinação foi desaglomerado em almofariz de ágata e por fim, seguiram para a calcinação final, representando as variáveis do projeto, com temperaturas de 500, 600 e 700°C por 4 horas.

As operações de síntese dos fotocatalisadores estão descritas na Figura 10.

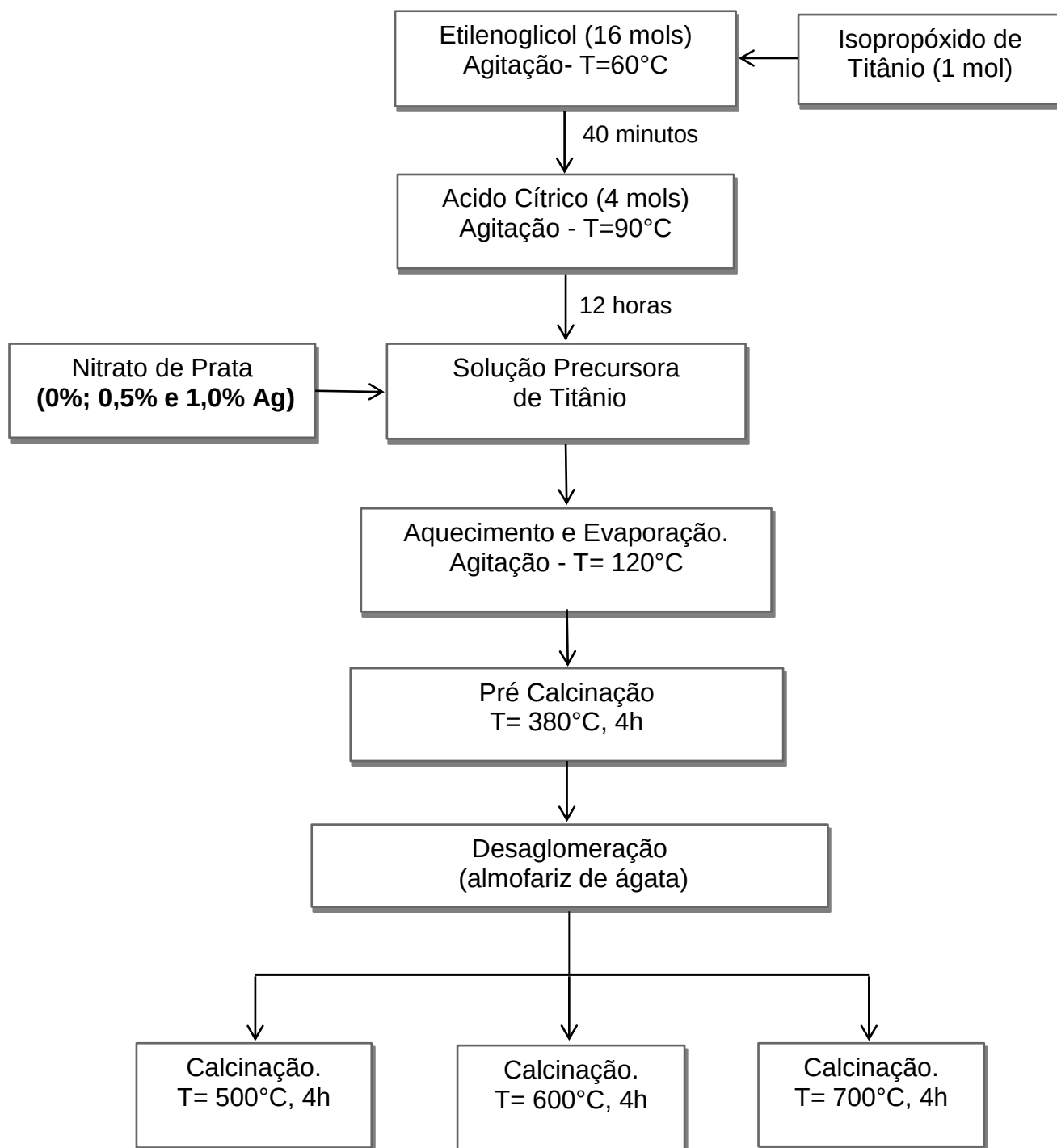


Figura 10 - Fluxograma da síntese do TiO_2 dopado com Ag.

Fonte: Elaborado pela autora

Os reagentes usados para a síntese dos catalisadores estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

Reagente	Fórmula	Marca	Grau de pureza
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti} \{ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \}_4$	Alfa Aesar	95,0%
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Synth	99,0%
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5%
Nitrato de Prata	AgNO_3	Synth	99,0%

Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.2 Análises para caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por:

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV- FEG)**

A morfologia dos materiais foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da marca JEOL modelo 7500F.

- **Difração de Raios X (DRX)**

Os tipos de fases cristalinas presentes no material foram determinados por um difratômetro da marca SIEMENS, modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander com radiação Cu, $\text{K}\alpha$ 2 θ .

- **Área Superficial (BET)**

A área superficial específica foi determinada pela técnica BET a partir de experimentos de adsorção-dessorção de N_2 realizados no equipamento ASAP-MICROMERITICS-Model 2010.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM)**

As amostras foram analisadas por MET utilizando um microscópio Philips CM200, operando com uma aceleração de 200 kV, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de Raios X (EDX).

- **Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível (UV-vis DRS)**

A energia de band gap dos materiais foram calculadas pelos dados de refletância obtidos em espectrofotômetro de absorção na região do UV/Vis da Perkin Elmer em modo de refletância difusa.

- **Espectroscopia de Fotoluminescência**

A estrutura eletrônica dos materiais foram obtidas em espectrômetro de luminescência com monocromador da Thermo Jarrell Ash de 27 cms, acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955. Laser de criptônio Innova 200 da Coherent com comprimento de onda de 350 nm e potência de saída de aproximadamente 500 mW (fonte de excitação).

- **Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios X (XPS)**

A identificação do estado químico dos elementos da superfície foram obtidas em um espectrômetro da ScientaOmicron, modelo ESCA+ espectrômetro equipado com uma fonte de Raios X monocromática (K-Alpha 1486 eV).

3.1.3 Testes de atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos materiais foi analisada por meio de testes de descoloração do corante Rodamina-B, expostos à radiação UV-C.

O reator utilizado nos testes foi desenvolvido no laboratório (Figura 11), sendo operado em batelada, com volume reacional de 700 mL, sob agitação magnética e fluxo constante de entrada de ar (fonte de oxigênio).

A solução contendo o corante e o catalisador, nas concentrações de 0,01 mmol L⁻¹ e 0,1 g L⁻¹, respectivamente, foram submetidas à irradiação com lâmpada germicida de 11 W, com máxima emissão em 254 nm, durante 120 minutos.

Antes de iniciar a reação a solução permaneceu por 15 minutos no ultrassom para se obter uma suspensão homogênea e por 60 minutos em agitação para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção.

Retiraram-se alíquotas de 5 mL nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, passando por centrifugação e submetidas à análises de descoloração por método espectrofotométrico, medindo a absorbância em 554 nm (máxima absorção da Rodamina-B).

Os testes de controle, para efeito de comparação, foram realizados com o TiO_2 anatase comercial (marca Synth) e testes de fotólise.

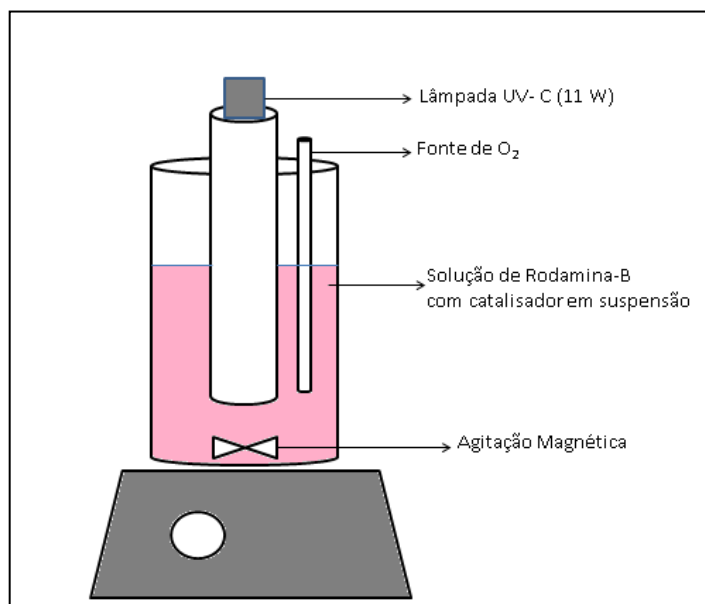


Figura 11 – Esquema do reator de fotocatalise.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 Segunda etapa

A obtenção dos filmes multicamadas inclui quatro subetapas:

A Figura 12 representa a composição de cada camada e formas de deposição utilizadas. A primeira camada é a de SnO_2 depositada por Eletroforese sobre um substrato de Ti^0 . A segunda camada, Ag depositada por Sputtering. A terceira camada, de TiO_2 , com as variações, dopada com 0,5% de Ag e não dopada. Ao final das deposições os filmes passaram por tratamento térmico a 450°C por 1 hora para que houvesse uma maior aderência das camadas ao substrato.

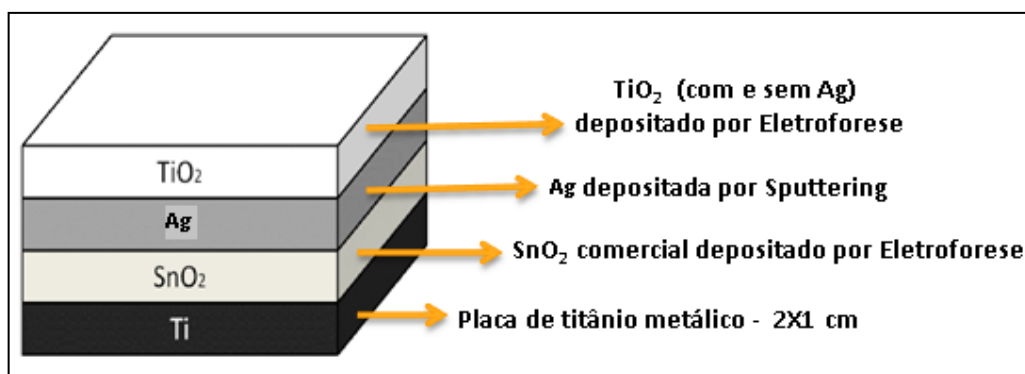


Figura 12 - Representação das camadas do filme.

Fonte: Adaptado de Testoni.⁵⁰

O processo de deposição eletroforética (EPD) é uma técnica em que as partículas carregadas eletricamente, dispersas num solvente polar (forte interação com a superfície dos óxidos), se movimentam em direção ao eletrodo sob a influência de um campo elétrico, onde se depositam formando um filme homogêneo⁵², conforme descrito na Figura 13.

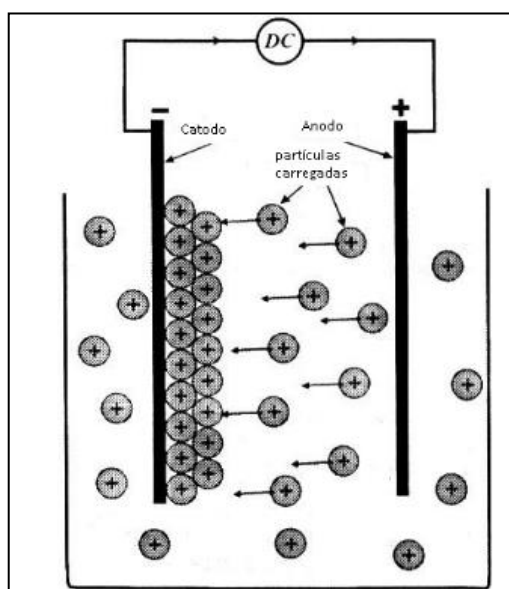


Figura 13 - Esquema da deposição eletroforética.

Fonte: Adaptado de Testoni.⁵⁰

O processo de deposição por pulverização catódica (Sputtering) é uma técnica muito comum para produção de filmes finos (espessura inferior a 10 μm). É realizado através do bombardeamento do alvo (fonte do material a ser depositado) com íons de gás inerte (argônio) em câmara de vácuo e sob tensão, ejetando átomos do alvo ao substrato, onde coalescem formando o filme⁵³, conforme esquema apresentado na Figura 14.

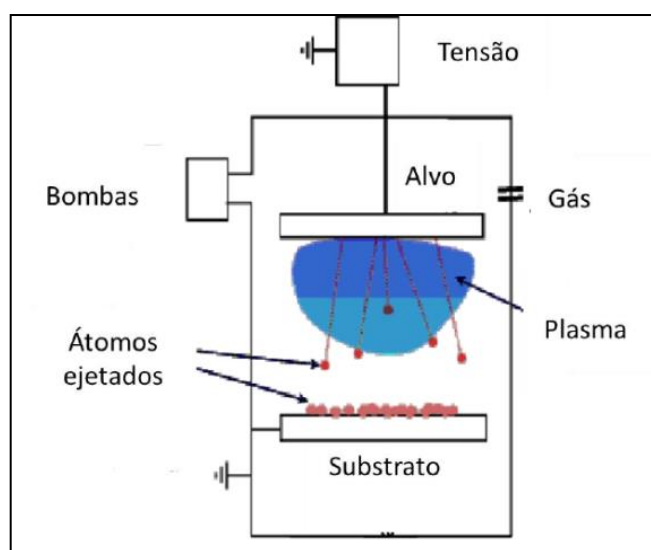


Figura 14 - Esquema da deposição por Sputtering.

Fonte: Adaptado de Testoni.⁵⁰

3.2.1 Padronização dos parâmetros de deposição

O substrato, placas de titânio metálico com dimensões de 2 por 1 cm, e espessura de 0,9 mm passaram por um processo de limpeza antes de cada deposição. As peças foram lixadas manualmente com lixa d'água n° 400, seguida por n° 800, logo após, lavadas com Extran, e em seguida, lavadas com álcool isopropílico. Essa etapa de limpeza é importante para retirar a camada superficial oxidada e gorduras presentes, melhorando a deposição dos semicondutores sobre o metal.

O substrato de titânio metálico foi posicionado no eletrodo negativo (catodo) da célula eletrolítica, imerso na solução (solvente polar + semicondutor + iodo) e com a superfície a ser depositada, em paralelo ao contra eletrodo de aço inoxidável (Figura 14). Os eletrodos foram ligados a uma fonte de alta tensão da marca FUG modelo DC Power Supply HCP 350-6500.

O SnO_2 utilizado foi o comercial da marca Cesbra e o TiO_2 foi sintetizado na primeira etapa do projeto. Em todas as soluções foi adicionado iodo ressublimado para aumentar a carga superficial das partículas, facilitando a mobilidade das cargas e consequentemente, melhorando a deposição.

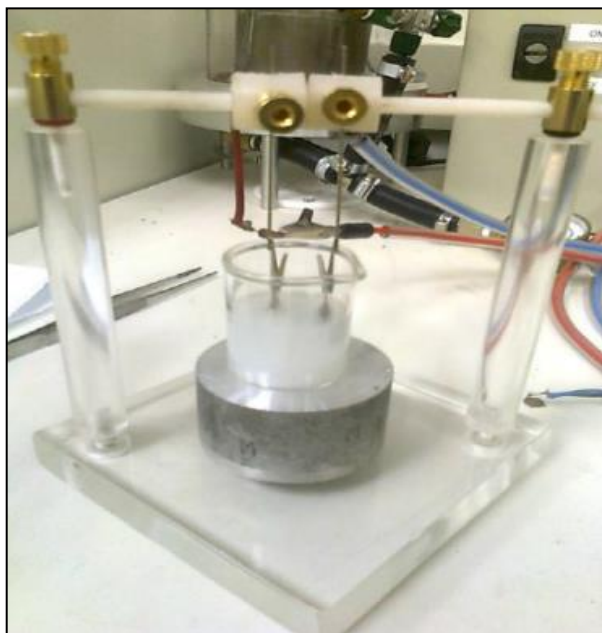


Figura 14 - Imagem da célula eletrolítica.

Fonte: Testoni.⁵⁰

Foram realizados diversos testes variando parâmetros da fonte, como corrente e potencial elétrico aplicado, variando o tempo de deposição e o tipo de solvente polar utilizado (metanol e isopropanol), para que fosse possível determinar os parâmetros de deposição para cada semiconductor, que definiam um filme com deposição mais uniforme e com melhor cobertura (Figura 15).

Para a deposição de Ag por Sputtering foi utilizado o equipamento Bal-Tec Sputter Coater SCD 050, com vácuo de 0,3 mbar, corrente de 40 mA por 2 minutos e alvo de Ag.

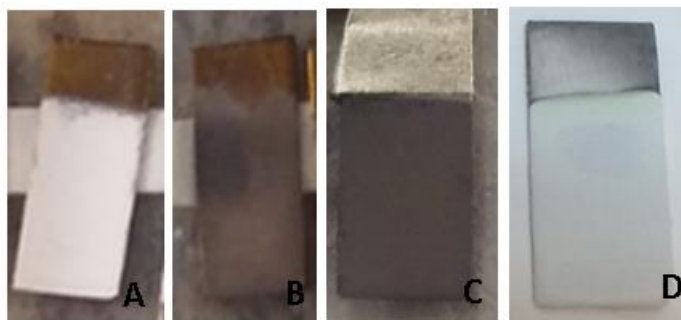


Figura 15 - Imagem dos filmes depositados sobre placa de titânio (2x1cm).

A: filme de TiO_2 , B: filme de TiO_2 dopado com Ag, C: filme de Ag, D: filme de SnO_2 .

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 6 estão descritos os parâmetros determinados nesta etapa, e que serviram como padrão de deposição das camadas do filme.

Tabela 6 - Parâmetros padronizados.

Componente	Solução	Tensão (V)	Corrente (mA)	Tempo (min)	Técnica de deposição
SnO_2	Isopropanol	2000	6,5	1	Eletroforese
TiO_2	Isopropanol	2000	6,5	2	Eletroforese
TiO_2 (0,5% Ag)	Isopropanol	2000	6,5	2	Eletroforese
Ag		350	40	2	Sputtering

Fonte: Elaborada pela autora.

Ao final das deposições os filmes passaram por tratamento térmico por uma hora a 450°C , para que houvesse maior aderência ao substrato.

3.2.2 Deposição dos filmes

A partir dos parâmetros obtidos, foram depositados vários filmes denominados de acordo com o número de camadas existentes conforme descrito na Figura 16.

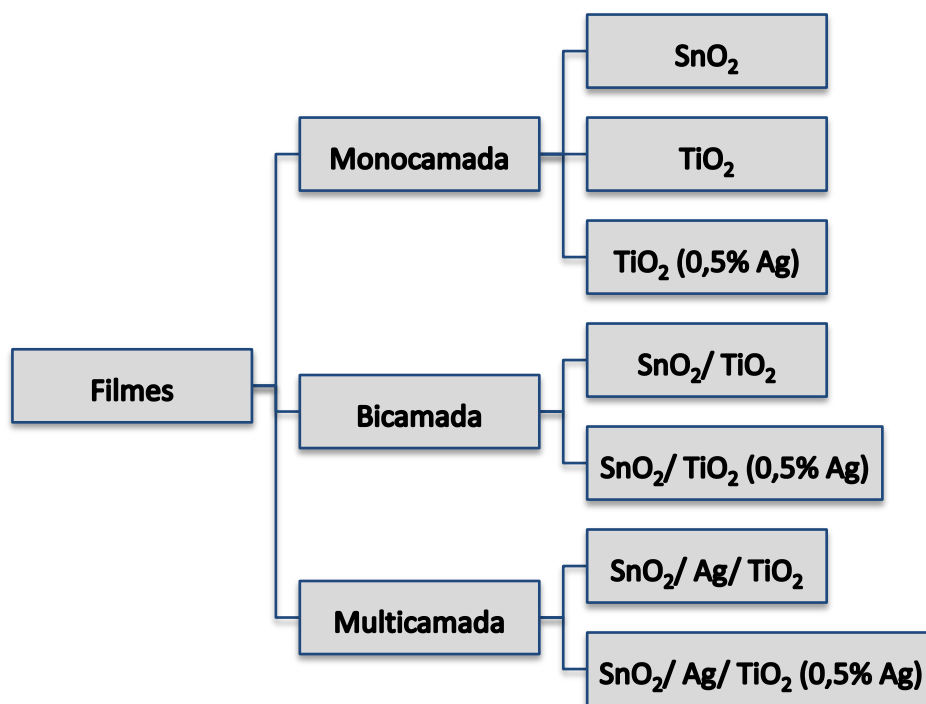


Figura 16 - Filmes Mono, Bi e Multicamadas.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os filmes de monocamada foram utilizados em testes de atividade fotocatalítica com o intuito de estabelecer uma base de referência, do comportamento de cada camada isoladamente, para então, melhor compreender os possíveis efeitos sinérgicos resultantes da junção de duas e/ou três camadas.

3.2.3 Caracterização dos filmes

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV- FEG)**

A morfologia e espessura dos filmes foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da marca JEOL modelo 7500F.

3.2.4 Testes de atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica foi determinada por meio da descoloração do corante Rodamina-B, utilizando as mesmas condições da primeira etapa, de obtenção dos catalisadores. Foram utilizados três filmes em cada teste e antes do início de cada reação, o meio reacional permaneceu por 60 minutos em agitação para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção.

A Figura 17 representa o esquema do foto reator utilizado nos testes de descoloração da Rodamina-B para os filmes.

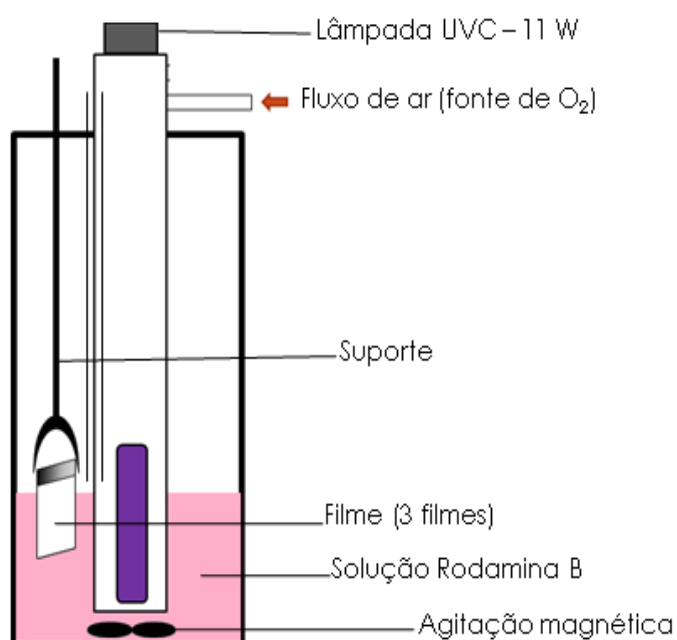


Figura 17 - Esquema do foto reator.

Fonte: Adaptado de Testoni.⁵⁰

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados usando a mesma divisão vista no tópico anterior.

4.1 Primeira etapa: fotocatalisadores de TiO_2 dopados com Ag

4.1.1 Microscopia de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Nas micrografias (Figura 18), obtidas por MEV-FEG, verificou-se que independente da dopagem, todos os pós obtidos por Pechini e em 4 horas de calcinação, apresentaram morfologias semelhantes. As modificações ocorreram apenas associadas à temperatura de calcinação. Com o aumento da temperatura houve um processo de coalescência, e consequentemente, uma diminuição da superfície de contato do material.

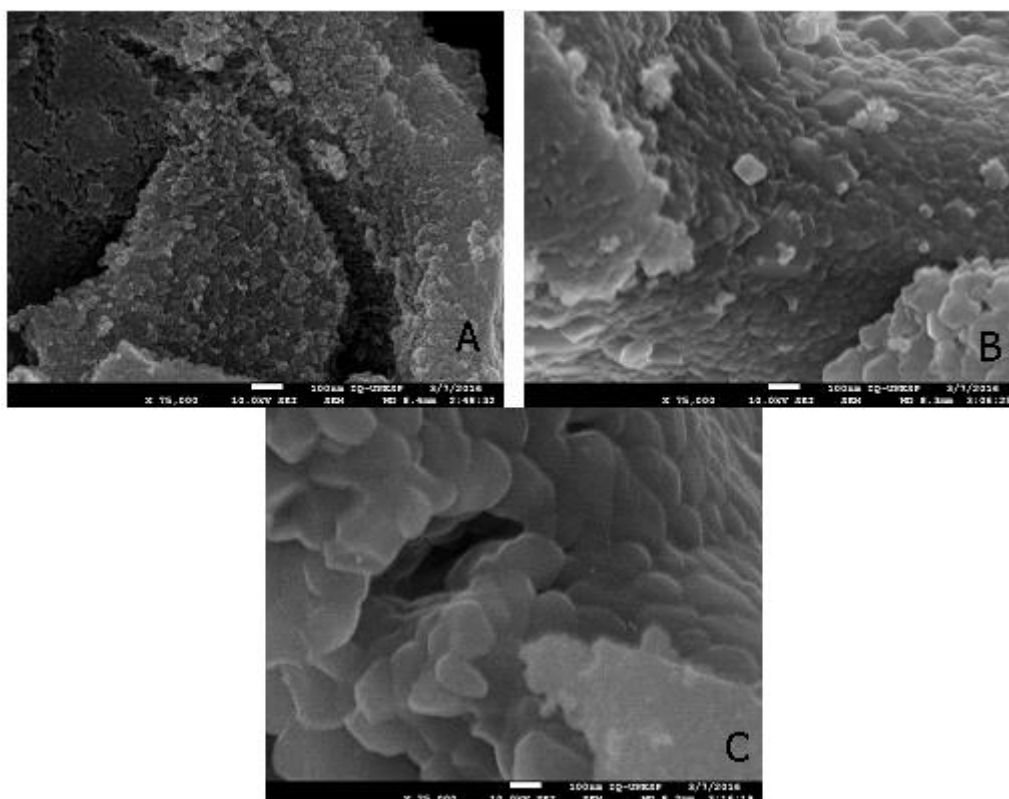


Figura 18 - Micrografia com ampliação de 75.000x com dopagem de 0,5% de Ag.

A: calcinação a 500°C, B: calcinação a 600°C e C: calcinação a 700°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

Em todas as amostras foram obtidos espectros de energia dispersiva (EDS) para algumas áreas que apresentaram características diferentes das demais regiões, podendo ser identificada como outro material, como a prata. Por esta técnica não foi possível identificar outro material além do TiO_2 , como exemplifica a Figura 19 para o TiO_2 dopado com 1,0% de Ag.

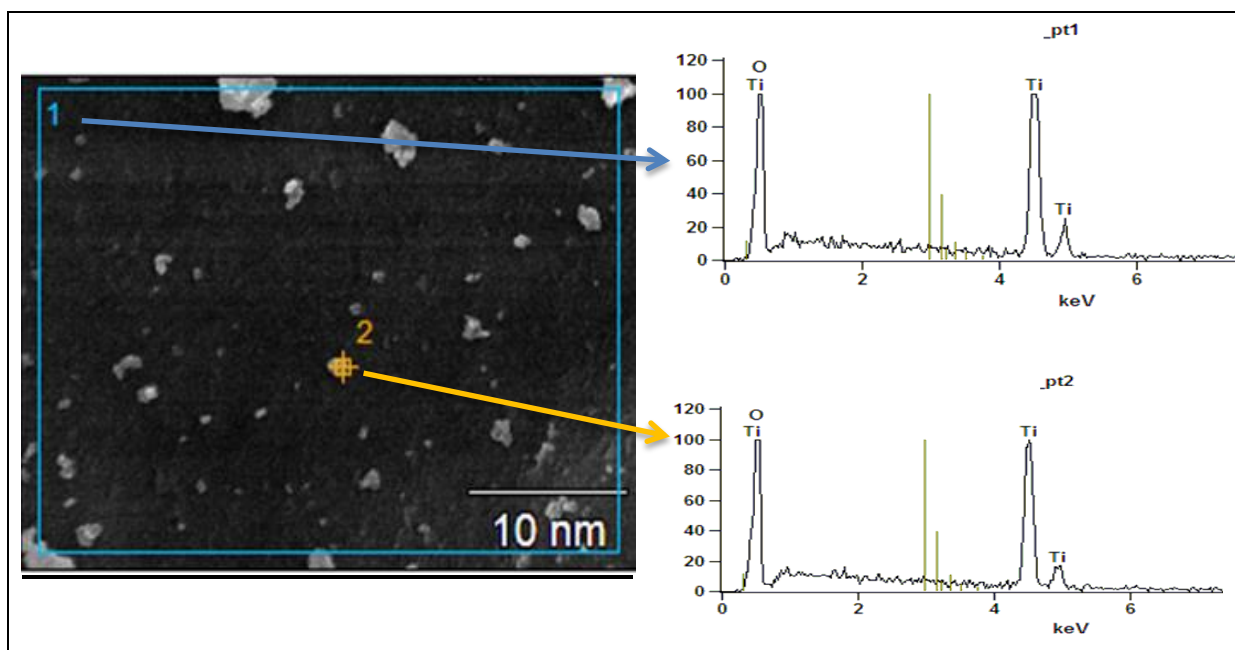


Figura 19 – Espectro de EDS para o TiO_2 dopado com 1,0% de Ag, calcinado a 500°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

Por esta análise verificou-se que a prata, devido a sua baixa concentração no TiO_2 , não foi capaz de alterar a morfologia do semiconductor, sendo somente a elevação da temperatura nas etapas de calcinação, responsável por algumas modificações como aumento do tamanho das partículas e coalescência.

4.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X revelam a influência da temperatura de calcinação e da dopagem, na formação de fases distintas de TiO_2 , durante a síntese dos catalisadores.

Para determinar as porcentagens das fases anatase e rutilo presentes nas amostras, foi utilizado o método de Spurr e Myres⁵⁴, expresso na equação 14.

$$f = \frac{1}{1 + \left(\frac{I_R}{K \cdot I_A} \right)} \quad (14)$$

Sendo: f a porcentagem da fase anatase;

I_A a intensidade do pico (101) no difratograma de anatase;

I_R a intensidade do pico (110) no difratograma de rutilo;

K a constante de concentração (0,79).

Na Figura 20 está representado os difratogramas para o TiO_2 , TiO_2 dopado com 0,5% de Ag e TiO_2 dopado com 1,0% de Ag, calcinados em temperatura de 500°C por 4 horas.

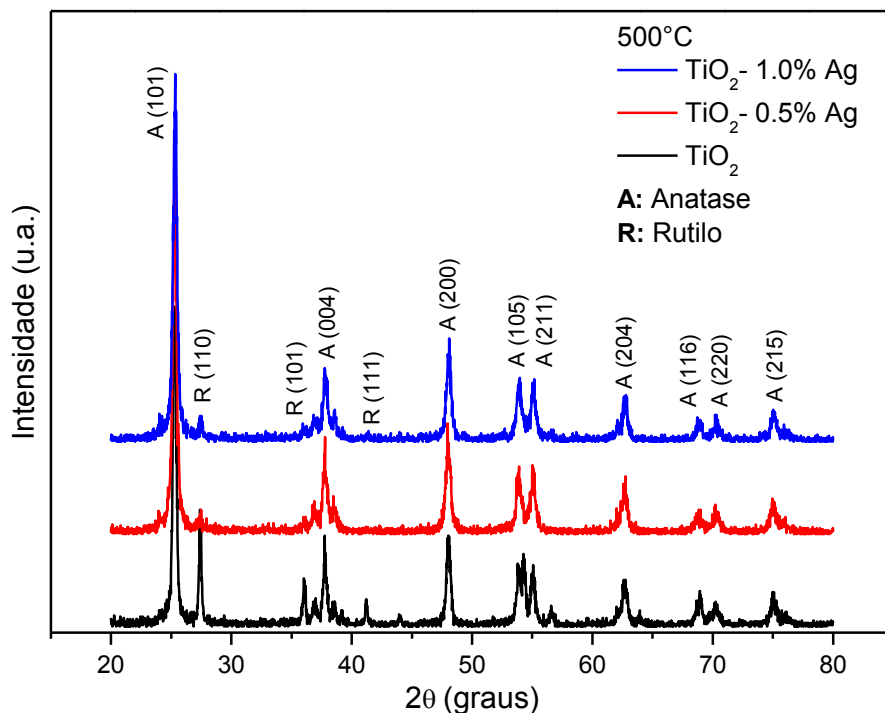


Figura 20 - Difratogramas de Raios X dos catalisadores calcinados a 500°C.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 7 estão expressas as porcentagens das fases anatase e rutilo nos materiais calcinados a 500°C.

Tabela 7 - Porcentagem de Anatase e Rutilo dos catalisadores calcinados a 500°C.

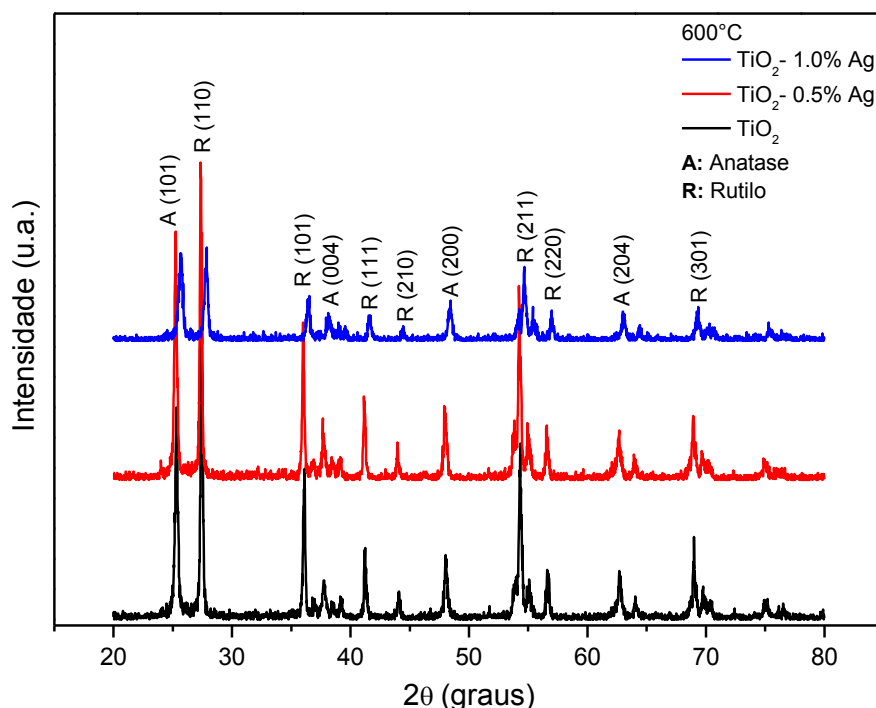
500 °C	Anatase (%)	Rutilo (%)
TiO ₂ com 0,0% Ag	68,4	31,6
TiO ₂ com 0,5% Ag	92,1	7,9
TiO ₂ com 1,0% Ag	92,2	7,8

Fonte: Elaborada pela autora.

Analizando a Figura 20 e a Tabela 7, verificou-se que o TiO₂ calcinado a 500°C, dopado ou não, apresentou as duas fases (anatase e rutilo), no entanto, em diferentes proporções dependendo da dopagem. No titânio puro a fase anatase se apresenta em maior porcentagem (68,4%) em relação ao rutilo, porém, quando o semicondutor é dopado com Ag (tanto a 0,5 quanto a 1,0%) a fase anatase predomina, com 92%.

Estes resultados indicam que a dopagem com Ag estabiliza a fase anatase, retardando o processo de transformação da fase anatase para a fase mais estável, rutilo.

Na Figura 21 está representado os difratogramas para o TiO₂, TiO₂ dopado com 0,5% de Ag e TiO₂ dopado com 1,0% de Ag, calcinados em temperatura de 600°C por 4 horas.

**Figura 21** - Difratogramas de Raios X dos catalisadores calcinados a 600°C.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 8 estão expressas as porcentagens das fases anatase e rutilo nos materiais calcinados a 600°C por 4 horas.

Tabela 8 - Porcentagem de Anatase e Rutilo dos catalisadores calcinados a 600°C.

600 °C	Anatase (%)	Rutilo (%)
0,0% Ag	31,3	68,7
0,5% Ag	38,2	61,8
1,0% Ag	42,5	57,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da Figura 21 e Tabela 8, observou-se que o TiO_2 puro já apresenta uma maior proporção de rutilo (69%) em relação à anatase, e apesar de também apresentar proporções maiores de rutilo quando dopado, ainda ocorreu o retardamento da transformação de fases com a adição da prata.

Na Figura 22 estão representados os difratogramas para o TiO_2 , TiO_2 dopado com 0,5% de Ag e TiO_2 dopado com 1,0% de Ag, calcinados em temperatura de 700°C por horas.

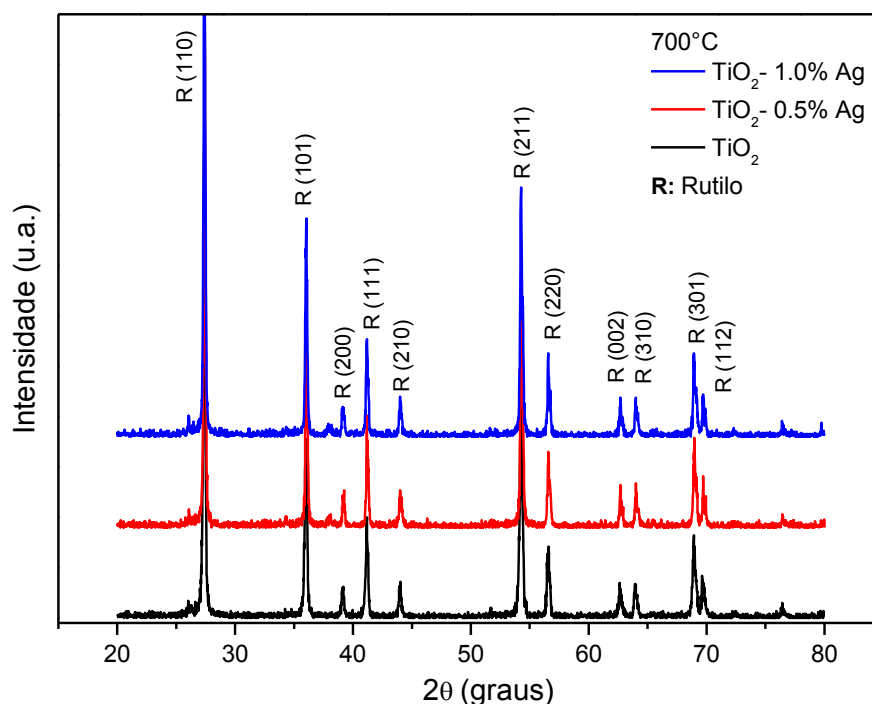


Figura 22 - Difratogramas de Raios X dos catalisadores calcinados a 700°C

Fonte: Elaborado pela autora.

Através da Figura 22, é possível observar que independente das concentrações de Ag no TiO_2 , a única fase presente, com calcinação de 700°C , é a rutilo.

Em todos os difratogramas não ocorre o aparecimento do pico característico da Ag, devido às pequenas concentrações de Ag (máximo de 1%), quantidades não suficientes para serem detectadas pelo equipamento.⁵⁴

O tamanho médio dos cristalitos (t) foi estimado através do maior pico de difração da anatase (101) ($2\theta = 25,3^\circ$) utilizando a equação de Sherrer⁵⁵:

$$t = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (15)$$

Em que K é a constante de proporcionalidade e está relacionada com a forma geométrica ($K_{esfera} = 0,9$), λ é o comprimento de onda dos Raios X ($\lambda_{Cu} = 0,154\text{nm}$), θ é o ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original) e B é a largura da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (rad).

Na Tabela 9 estão expressos os valores determinados pela eq. de Scherrer dos tamanhos dos cristalitos da fase anatase.

Tabela 9- Tamanho do cristalito do TiO_2 da fase anatase (nm).

	500°C	600°C
TiO_2	23,3	37,1
TiO_2 (0,5% Ag)	20,9	33,9
TiO_2 (1,0% Ag)	22,0	22,0

Fonte: Elaborada pela autora.

A adição da prata inibiu o crescimento do cristalito, como observado na Tabela 9. A redução do tamanho do cristalito dos materiais dopados contribui para a estabilização da fase anatase, contribuindo assim para a melhora na eficiência fotocatalítica dos materiais.

O método de para determinar o tamanho do cristalito, leva em consideração o alargamento das linhas de difração de Raios X, indicando o decréscimo do tamanho do cristalito. Outra imperfeição que provoca o alargamento dos picos são os defeitos

estruturais provocados por tensões na rede⁵⁶, o que pode afetar a exatidão da medida do tamanho do cristalito porém, é possível utilizar o método de Scherrer para avaliar a tendência do comportamento (aumento ou diminuição) dos materiais em que se mantiveram as mesmas condições de síntese e de medida de DRX, para efeito comparativo.

A partir dos difratogramas apresentados pôde-se constatar que os catalisadores calcinados a 500°C e dopados com 0,5 e 1,0% de Ag apresentaram a maior proporção da fase anatase (92%), característica promissora para fotocatálise.

4.1.3 Área Superficial (BET)

A tabela 10 apresenta os valores de área superficial dos catalisadores de titânio puro e dopado com prata, calcinados a 500°C.

Tabela 10 – Área superficial dos catalisadores calcinados a 500°C.

Material	Área superficial (m².g⁻¹)
TiO ₂	10,5
TiO ₂ com 0,5% de Ag	14,5
TiO ₂ com 1,0% de Ag	13,4

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da Tabela 10 verificamos um aumento da área superficial dos catalisadores com a dopagem com Ag, característica promissora para a fotocatálise já que, as moléculas adsorvidas no catalisador se difundem mais rapidamente quanto maior a área de superfície, fazendo com que as foto reações ocorram mais facilmente.

4.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A Figura 23 ilustra imagens de HRTEM para a amostra de TiO_2 dopado com 0,5% de Ag calcinada a 500°C .

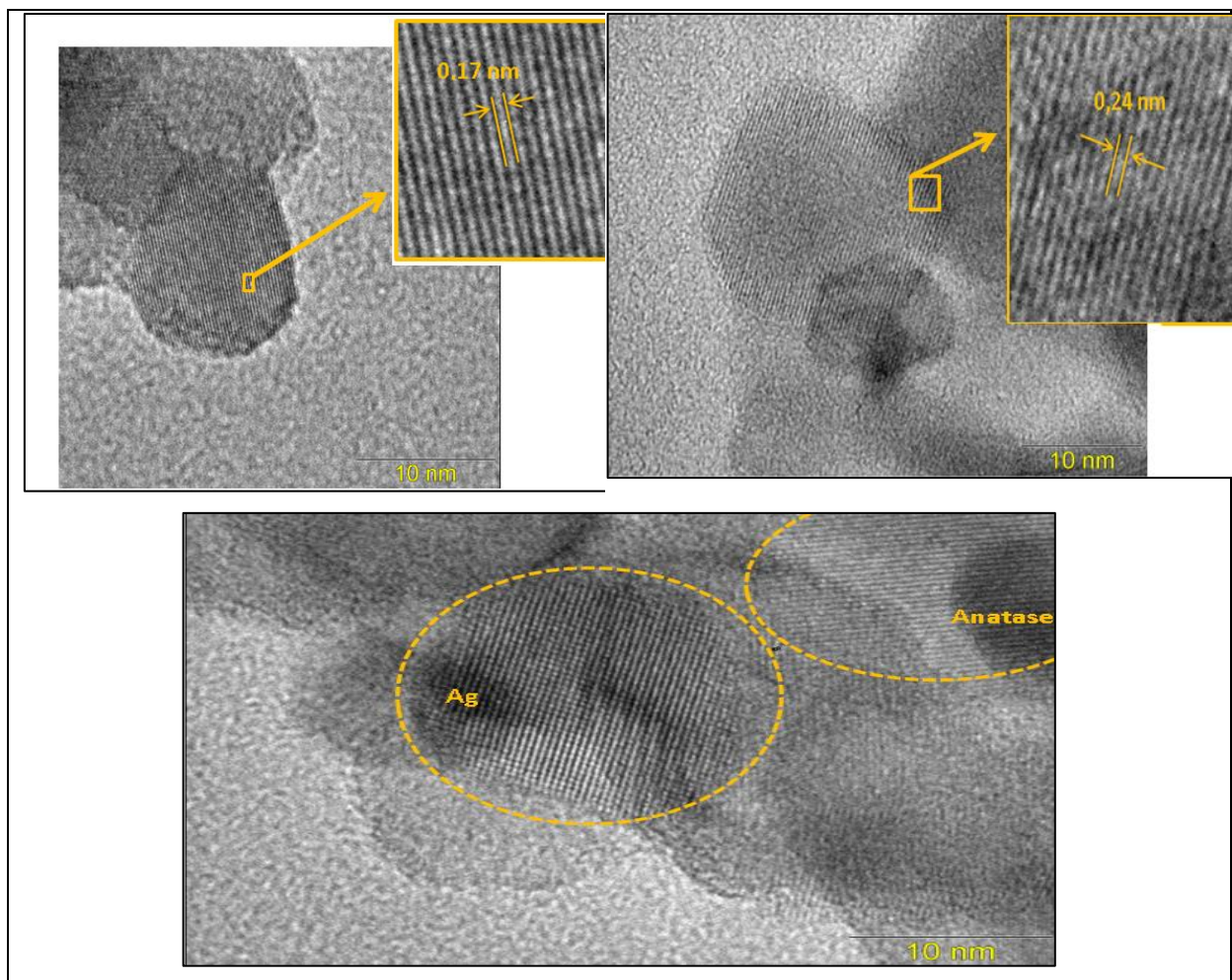


Figura 23 - Micrografias de HRTEM para o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag, calcinado a 500°C com as estruturas de Ag, anatase e rutilo identificados.

Fonte: Elaborada pela autora.

Nas micrografias da Figura 23 foi possível medir as áreas com maior cristalinidade, as distâncias interplanares e identificar as fases do TiO_2 presentes e a prata. A distância interplanar de 0,24 nm corresponde ao plano cristalino (111) da prata metálica cúbica, a distância interplanar de 0,17 nm que corresponde ao plano cristalino (211) do rutilo e a distância interplanar de 0,35 nm que corresponde ao plano cristalino (101) da anatase.

A identificação da prata na forma metálica evidencia o processo de redução do íon de prata e a sua migração para a superfície durante o processo de calcinação. O limite de solubilidade da prata é baixo não ocorrendo sua difusão para a rede cristalina do TiO_2 , devido às diferenças entre os tamanhos dos átomos, entre as estruturas cristalinas e entre as eletronegatividades da prata e do titânio. Desta forma, ocorre a segregação da prata metálica na superfície do material ou a formação de uma segunda fase, alterando a energia de superfície.⁵⁷⁻⁵⁸

Através da Figura 24, observa-se pontos escuros esféricos com diâmetro de 5-10 nm, dispersos na matriz de TiO_2 que, em outros estudos⁵⁹⁻⁶¹, foram atribuídos à acumulação e alta densidade eletrônica de nanopartículas de prata metálica.

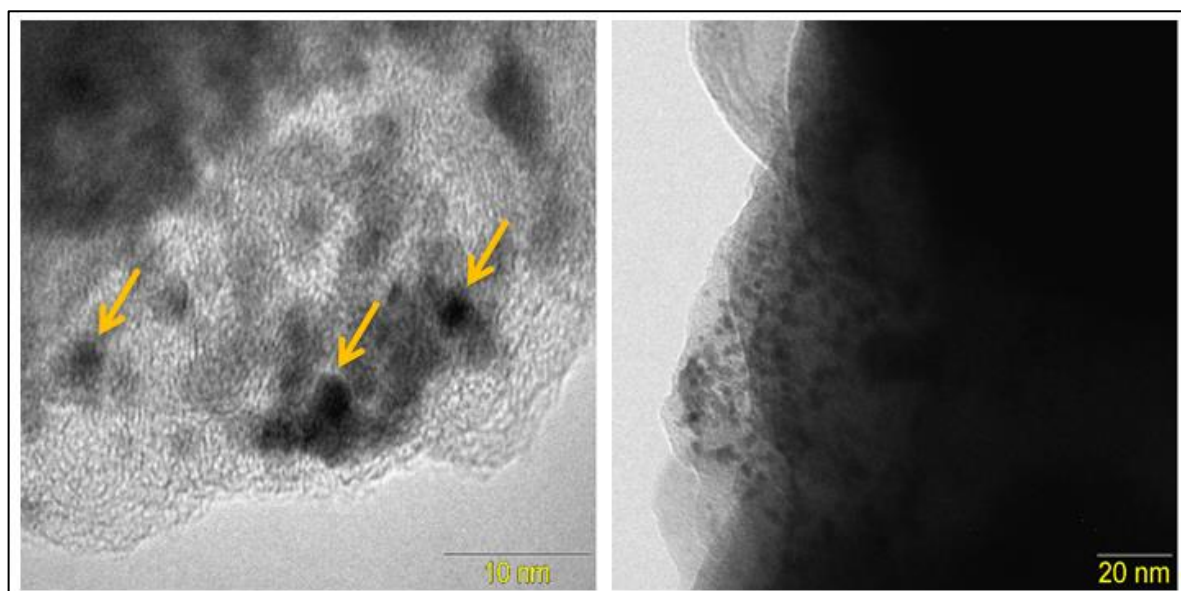


Figura 24 - Micrografias de HRTEM para o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag, calcinado a 500°C com a identificação dos aglomerados de nanopartículas de Ag.

Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio das análises de microscopia eletrônica de transmissão foi possível identificar a prata na forma metálica e sua migração para os contornos de grão e superfície do material durante o processo de síntese.

4.1.5 Refletância difusa

Kubelka e Munk (K-M) descreveram um método que permite utilizar o espectro de refletância difusa como a medida do band gap⁶². A equação de K-M é expressa por:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (16)$$

Em que K é o coeficiente de absorção, S é o coeficiente de espalhamento, R_{∞} é a Refletância da amostra pela refletância de referência e o $F(R_{\infty})$ é a função de remissão ou função de K-M.

A equação seguinte é utilizada para relacionar a energia do band gap e o coeficiente de absorção (α) de um semiconductor:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^{1/2} \quad (17)$$

Em que $h\nu$ é a energia do fóton incidente, α é o coeficiente de absorção, C_1 é constante de proporcionalidade e E_{gap} é a energia do band gap.

Quando a amostra é submetida à análise no modo de refletância difusa, o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk pode substituir α , obtendo a equação:

$$(F(R_{\infty}) h\nu)^{1/2} = C_2(h\nu - E_{gap}) \quad (18)$$

Através de extrapolação linear no gráfico da função de K-M pela energia do fóton ($h\nu$) determina-se o valor aproximado da energia do band gap dos materiais.

Conforme demonstrado na Figura 25, para o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag e calcinado a 500°C, foram definidas da mesma forma a energia do band gap para todos os materiais.

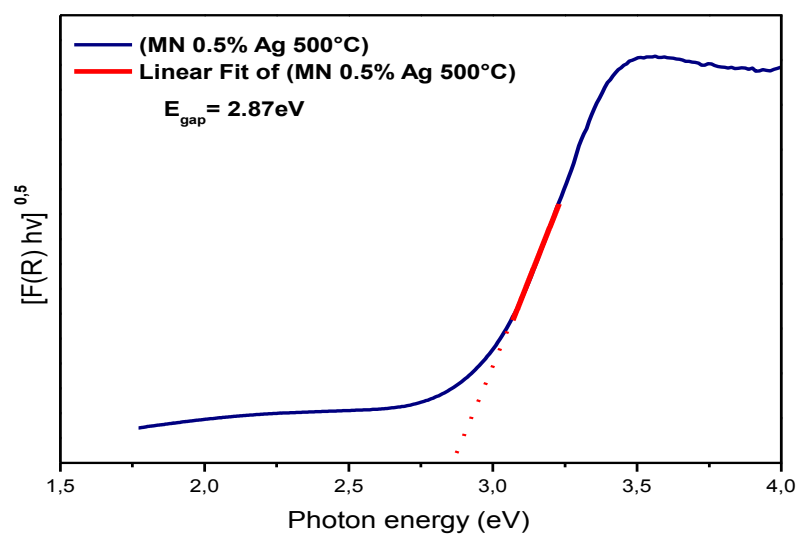


Figura 25 - Gráfico obtido pelo método K-M para o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag, calcinado a 500°C.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 26 apresenta todos os valores do band gap dos materiais, obtidos pelo método Kubelka Munk.

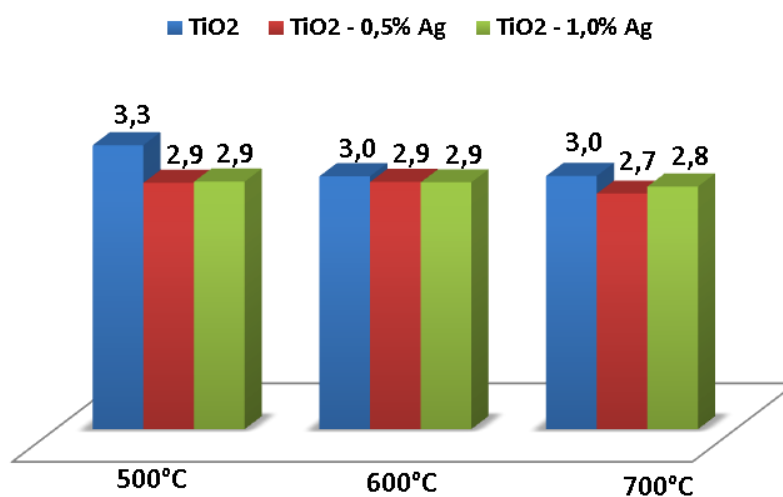


Figura 26 - Energia de band gap dos materiais (eV).

Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio da Figura 26 é possível observar a influência tanto da temperatura quanto da dopagem na alteração dos valores do band gap dos materiais sintetizados.

Com o aumento da temperatura de calcinação houve uma diminuição do band gap, já que ocorre também um aumento da concentração da fase rutilo, fase essa que apresenta um band gap de 3,02 eV, menor que a da fase anatase 3,20 eV.

Com a adição do dopante houve um decréscimo do band gap dos materiais mais acentuado que o visto pela temperatura, esse resultado indica que a prata favorece a criação de níveis intermediários no band gap.

Os materiais com prata apresentaram valores de band gap entre 2,7 eV a 2,9 eV, ou seja, entre 459,2 nm a 427,6 nm, indicando que esses materiais podem ser fotoativados com radiação visível, o que propicia a utilização de fonte de radiação solar.

4.1.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) tem sido utilizada para melhor interpretar a taxa de recombinação do par elétron/buraco nos semicondutores. Os elétrons são excitados para a banda de condução e durante a recombinação, ou seja, quando o elétron volta ao seu estado fundamental, na banda de valência, ele passa pelos níveis de energia gerados pelos defeitos ou impurezas do material no band gap, e ao deixar cada nível é emitido um fóton (emissão radioativa) com um comprimento de onda característico, indicando a localização do nível criado. Caso surjam níveis intermediários muito próximos uns dos outros, o elétron ao passar por eles emite um fônnon, de baixa energia que não é captado pela análise (emissão não radioativa).⁶³

A Figura 27 apresenta os espectros de emissão dos catalisadores calcinados a 500°C e 600°C por 4 horas.

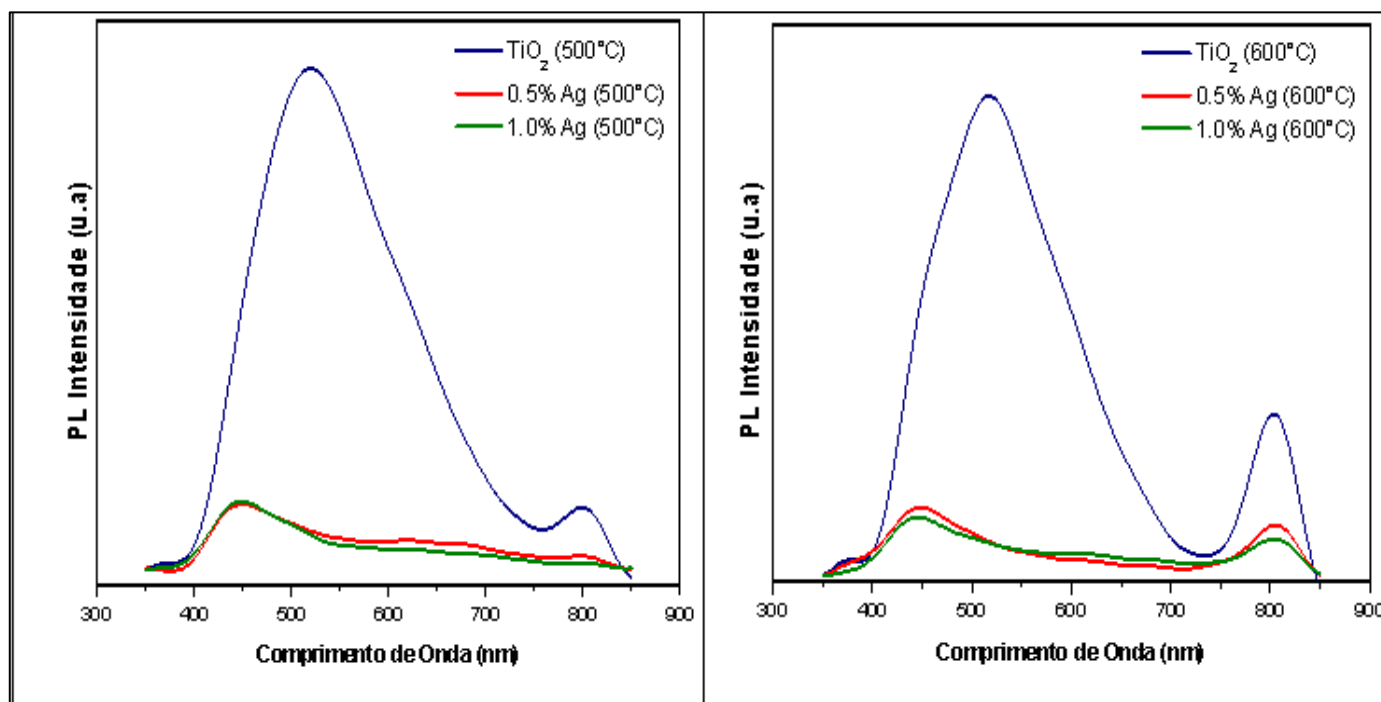


Figura 27 - Espectros de emissão por fotoluminescência dos materiais calcinados a 500°C e 600°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

Através dos resultados de fotoluminescência, descritos na Figura 27, nota-se uma semelhança entre os perfis de emissão dos materiais calcinados a 500 e 600°C. Em ambas as temperaturas ocorrem acentuada diminuição da intensidade dos picos quando o TiO_2 é dopado com Ag. Essa diminuição da intensidade é relacionada com a redução da taxa de recombinação.⁶⁴⁻⁶⁵

A prata, dependendo de seu estado de oxidação, pode influenciar a taxa de recombinação por duas vias: através da formação de níveis intermediários (provenientes de defeitos gerados ou pelo íon Ag^+ que gera um nível de energia Ag-3d , próximo a BV do TiO_2) e/ou através da captura do elétron fotogerado, da BC do TiO_2 para a Ag metálica.⁶⁶

A Figura 28 apresenta os espectros de emissão dos catalisadores calcinados a 700°C por 4 horas.

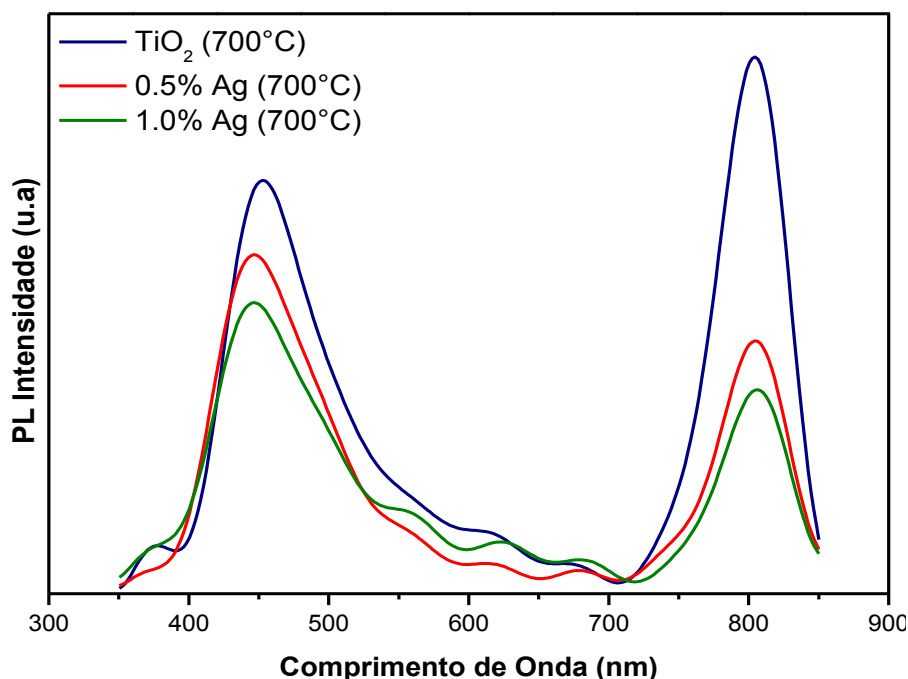


Figura 28 - Espectros de emissão por fotoluminescência dos materiais calcinados a 700°C .

Fonte: Elaborada pela autora.

Nos espectros, em todas as temperaturas de calcinação, verificou-se que a dopagem promove um deslocamento das bandas de emissão para região do espectro azul (450 nm), região associada a defeitos estruturais (distorções na rede cristalina), responsáveis por gerarem níveis próximos à banda de valência.⁶⁷

As emissões observadas em comprimentos de onda maiores, próximos ao infravermelho (800 nm) espectro estão associadas aos defeitos da fase rutilo⁶⁸, a intensidade das emissões nessa frequência aumenta com temperatura e diminui com a adição da prata.

Os espectros do TiO_2 puro e com 0,5% de Ag, calcinados a 500°C , que tiveram os melhores resultados na fotocatalise foram deconvoluídos através do programa PeakFit da Systat Software, ilustrados nas Figuras 29 e 30.

Por meio da variação da intensidade de emissão, correspondente a porcentagem em área de cada espectro emitido, podemos avaliar a densidade e os tipos de defeitos criados durante o processo de síntese dos materiais.

Para o TiO_2 emissões de alta energia, associadas ao espectro violeta e azul, são relacionadas a criação de níveis de energias gerados por defeitos estruturais causados por distorções na rede cristalina. Emissões de média energia, associadas

ao espectro verde e amarelo, são relacionadas à criação de níveis de energia gerados por defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e defeitos de superfície. Emissões em baixa energia, associadas ao espectro vermelho,

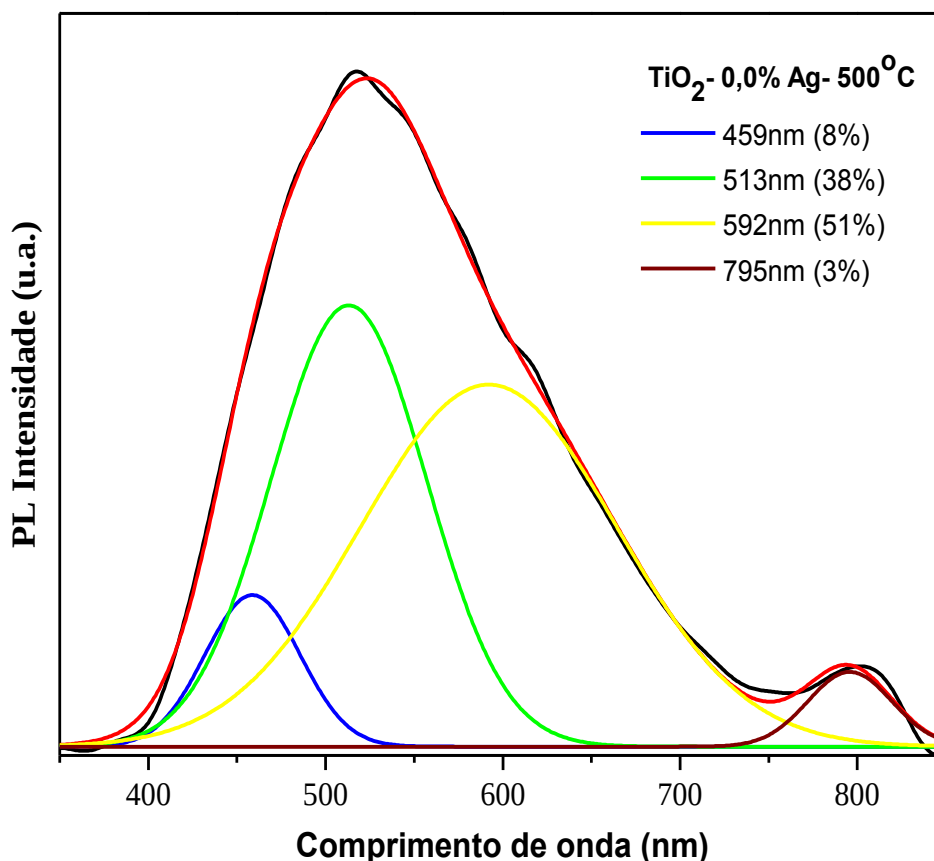


Figura 29 - Espectro deconvoluído do TiO₂ puro calcinado a 500°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

O TiO₂ puro apresenta 89% das emissões em média energia (espectro verde e amarelo da Figura 29). Essas emissões estão associadas a defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e defeitos de superfície. Geram níveis de energia entre 0,7 a 1,6 eV abaixo do nível de energia da banda de condução do semiconductor. São defeitos comuns aos materiais que ocorrem durante a calcinação, na formação dos cristais.⁶⁹ Apenas 8% das emissões são provenientes de defeitos estruturais (espectro azul da Figura 29).

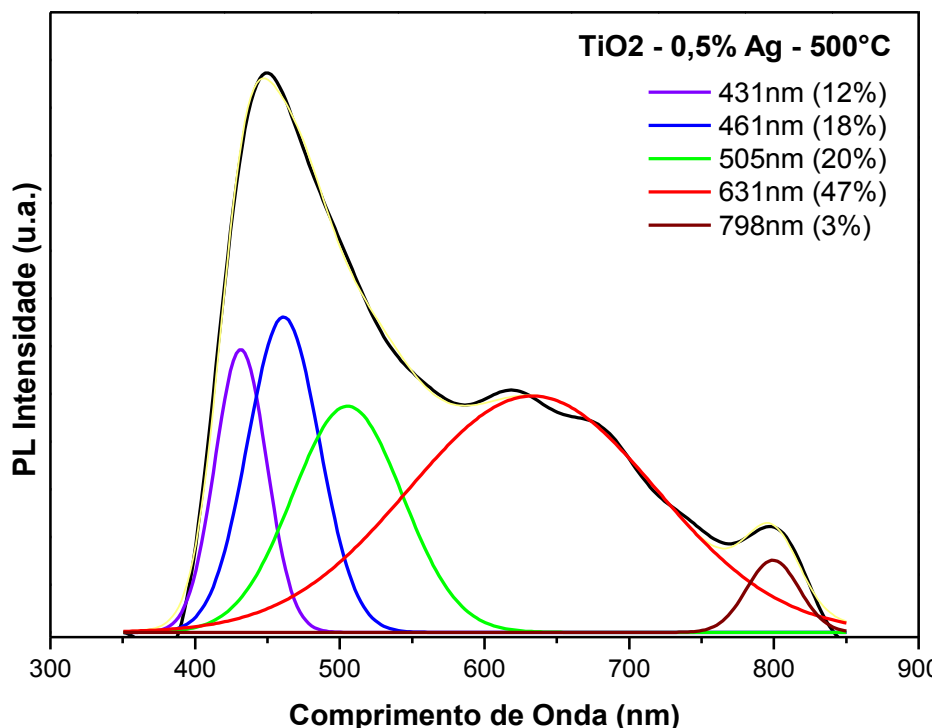


Figura 30 - Espectro deconvoluído do TiO_2 com 0,5% de Ag calcinado a 500°C

Fonte: Elaborada pela autora.

Já com a dopagem houve um decréscimo da contribuição da emissão na região de média energia (espectro verde da Figura 30), representando apenas 20% das emissões. Este fato indica uma menor concentração de defeitos relacionados a vacâncias de oxigênio e de superfície. Com esta análise é possível compreender como a dopagem com Ag favoreceu a estabilização da fase anatase (visto nos resultados de DRX e tamanho de cristalito), já que esses defeitos servem como centros de nucleação para o crescimento da fase rutilo.¹⁹

A contribuição da emissão de alta energia (espectro azul e violeta da Figura 30), somam 30% das emissões que representam defeitos estruturais provocados por distorções no octaedro.⁶⁹⁻⁷⁰ Essas distorções na rede podem ser geradas na síntese durante a calcinação, os íons de prata Ag^+ , por terem raio iônico maior (126 pm) que o raio iônico do Ti^{4+} (68 pm), não conseguem formar uma solução sólida com o TiO_2 , e portanto, não substituem o Ti^{4+} na rede. Os íons de prata Ag^+ , migram para os contornos de grão da anatase (primeira fase formada na síntese) provocando distorções e podem chegar à superfície como prata metálica, devido ao seu elevado potencial de redução (0,8 V).¹⁹ Essa migração pode ser constatada pelas análises de microscopia de transmissão.

A emissão que corresponde ao espectro vermelho representa 47% das emissões (Figura 30) e está diretamente relacionada à presença da prata já que na amostra de TiO_2 puro não houve esse tipo de emissão. A prata gera um nível de energia no band gap do material responsável por essa emissão em 631nm (~ 2 eV).⁶⁷

Pelos resultados de fotoluminescência pôde-se avaliar a contribuição da Ag na formação de níveis intermediários no band gap através do surgimento de novos níveis de energia (emissões no espectro violeta e vermelho), o que reduz a taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Na redução dos defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e defeitos de superfície, o que estabiliza a fase anatase. E destas formas, a inserção de Ag aumenta a atividade fotocatalítica dos materiais.

4.1.7 Espectroscopia de fotoelétrons de Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de Raios X é uma técnica de análise química de superfície, atinge aproximadamente 5 nm de profundidade, sendo capaz de fornecer informações sobre energias de ligações químicas e estrutura eletrônica dos materiais, definindo seus estados de oxidação.⁷¹

O espectro de XPS para o catalisador de TiO_2 puro e para o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag, ambos calcinados a 500°C é descrito na Figura 31.

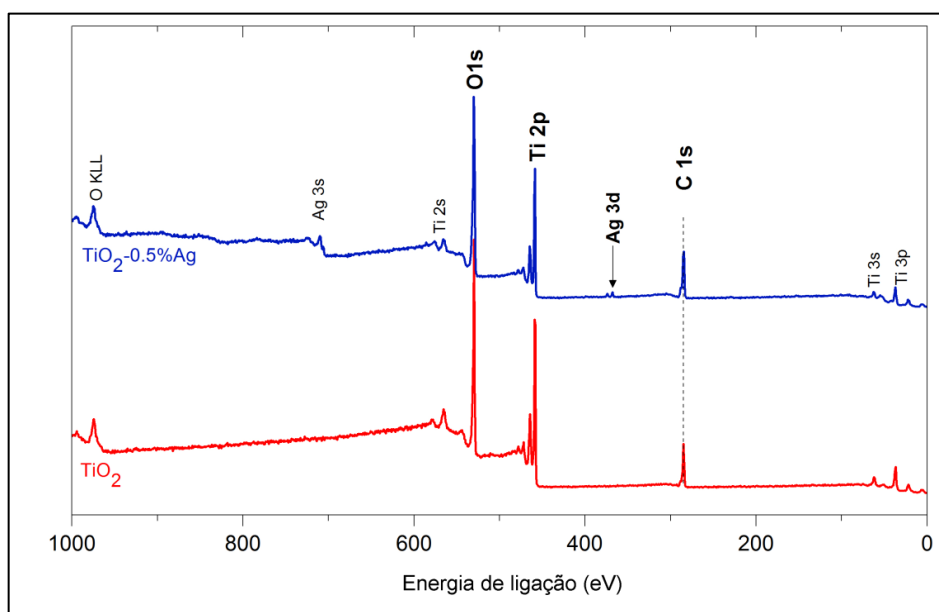


Figura 31 – Espectro de XPS para o TiO_2 puro e com 0,5% de Ag, calcinados a 500°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando a Figura 31 é possível confirmar os elementos presentes na superfície dos dois materiais (Ti e O) e a presença de prata para a amostra de TiO_2 dopada.

O espectro na região 2p do titânio, para o catalisador de TiO_2 puro e para o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag, ambos calcinados a 500°C é descrito na Figura 32.

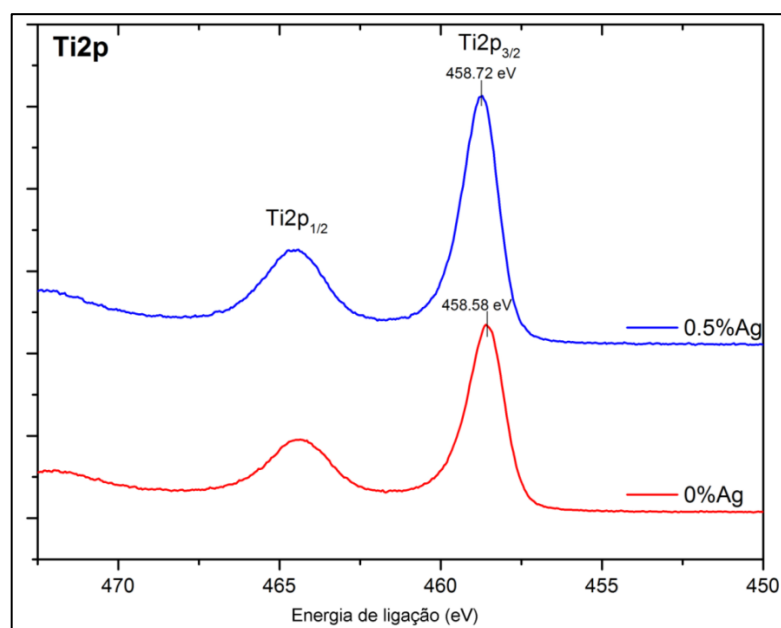


Figura 32 - Espectro da região 2p do titânio para a amostra pura e dopada.

Fonte: Elaborada pela autora.

O espectro do Ti 2p da Figura 32 apresenta dois picos simétricos em 458 e 465 eV que correspondem ao Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2}, confirmando a presença do titânio no estado de oxidação Ti^{4+} na superfície, tanto para a amostra pura quanto para a dopada com Ag^{72} . Este resultado indica que a prata não alterou o estado de oxidação do titânio podendo não estar incorporada na rede cristalina do TiO_2 .

O espectro na região 1s do oxigênio, para o catalisador de TiO_2 puro e para o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag, ambos calcinados a 500°C é descrito na Figura 33.

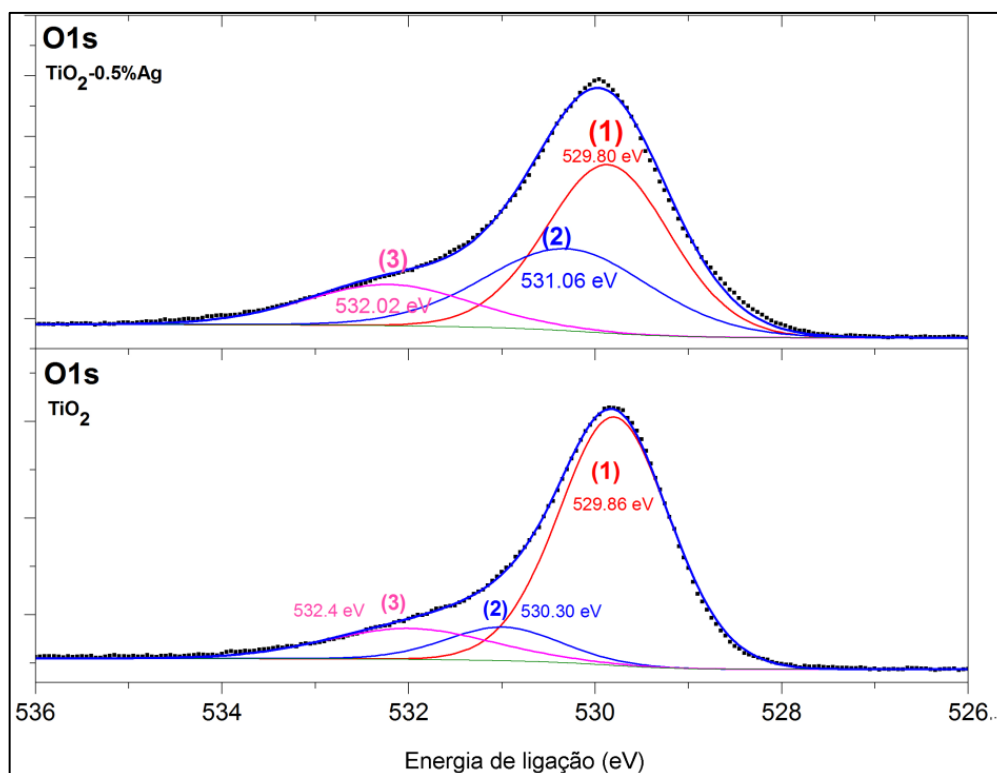


Figura 33 - Espectro da região 1s do oxigênio para a amostra pura e dopada.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 33 observamos três componentes obtidos pela deconvolução do pico, presentes no espectro do oxigênio para ambas as amostras. O componente (1) a 529 eV corresponde ao oxigênio ligado ao titânio na forma de TiO_2 . Os demais componentes, (2) e (3), correspondem ao oxigênio presente na superfície dos materiais na forma de água adsorvida e compostos orgânicos.⁷³

O espectro na região 3d da prata, para o catalisador de TiO_2 dopado com 0,5% de Ag calcinado a 500°C é descrito na Figura 34.

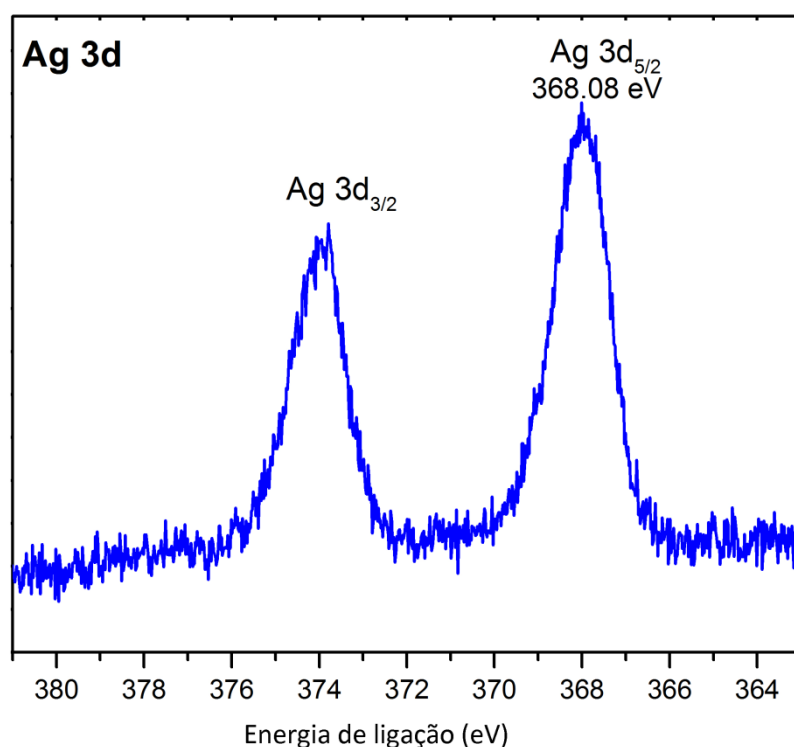


Figura 34 - Espectro da região 3d da prata para a amostra dopada.

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da Figura 34 observamos que a região Ag 3d possui componentes do acoplamento spin órbita Ag 3d_{3/2} em 374 eV e Ag 3d_{5/2} em 368 eV bem definidos e com distância de 6,0 eV, característico da prata metálica.⁷⁴

Os ruídos presentes nos espectros da região Ag 3d dificultam determinar outro estado de oxidação da prata, já que os possíveis estados de oxidação encontram-se em um estreito intervalo de energia de ligação de 1,2 eV, estudos definem que para valores de energia de ligação na região Ag 3d_{5/2} de 368 a 368,6 eV representam a prata metálica (Ag⁰) e de 367,4 a 367,7 eV representam o íon prata (Ag⁺).⁷⁵⁻⁷⁸

Sendo assim, a análise de XPS indicou a presença de prata metálica, porém devido ao ruído do espectro não foi possível afirmar como sendo o único estado de oxidação presente na amostra de titânio dopada.

4.1.8 Fotocatálise dos pós

A Figura 35 apresenta os resultados de descoloração do corante Rodamina-B para os fotocatalisadores calcinados a 500°C por 4 horas.

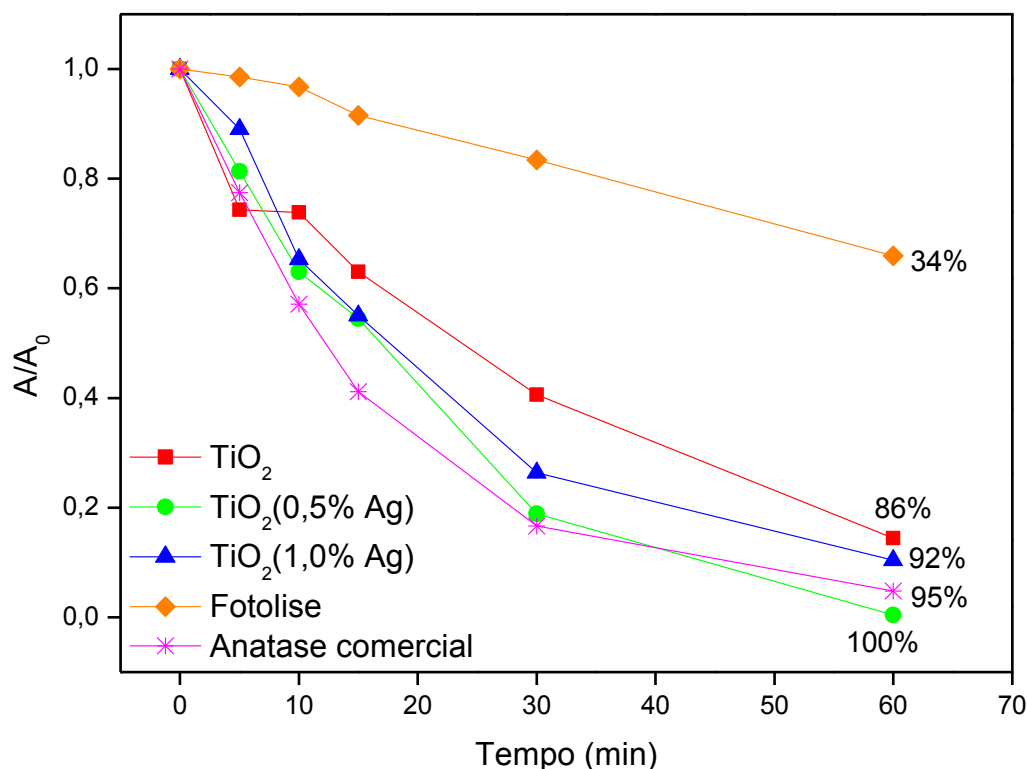


Figura 35 - Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os materiais calcinados a 500°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da Figura 35, verificamos que os catalisadores dopados com prata e calcinados a 500°C apresentaram maior atividade que o TiO₂ puro, promovendo uma descoloração da Rodamina-B acima de 90% em 60 minutos de radiação UV-C, atividade semelhante à obtida pelo catalisador comercial anatase, utilizado como padrão.

O teste de controle feito por fotólise já indica um processo de descoloração de 34% ocasionado pela quebra de ligações da Rodamina pela radiação UV-C.

Como o melhor resultado dos testes de fotocatalise foi obtido em 60 minutos, todos os demais catalisadores foram avaliados neste tempo.

A Figura 36 apresenta os resultados de descoloração do corante Rodamina-B para os fotocatalisadores calcinados a 600°C por 4 horas.

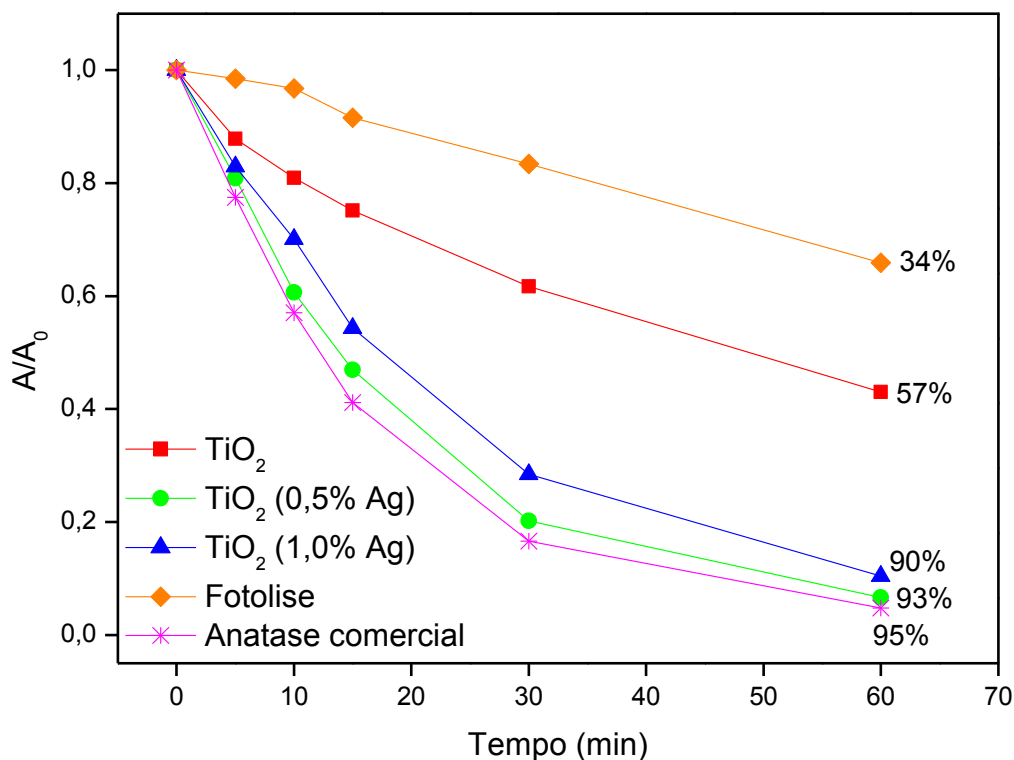


Figura 36 - Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os materiais calcinados a 600°C.

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 36 vemos que os catalisadores dopados com Ag e calcinados a 600°C mantiveram boa atividade, acima de 90% de descoloração, porém, o TiO₂ puro apresentou queda na atividade fotocatalítica, de 86% quando calcinado a 500°C a 57%, calcinado a 600°C. Esse resultado demonstra o efeito positivo da Ag na melhora da fotoatividade do TiO₂ em temperaturas de calcinação mais elevadas.

Este efeito é justificado pelos resultados obtidos nas análises de caracterização dos materiais, principalmente pelo DRX, que apresentou as fases cristalinas presentes, e para esta temperatura a fase anatase nos materiais dopados encontra-se em maior proporção que a fase rutilo, diferentemente do TiO₂ puro, em que a fase predominante é a rutilo.

A Figura 37 apresenta os resultados de descoloração do corante Rodamina-B para os fotocatalisadores calcinados a 700°C por 4 horas.

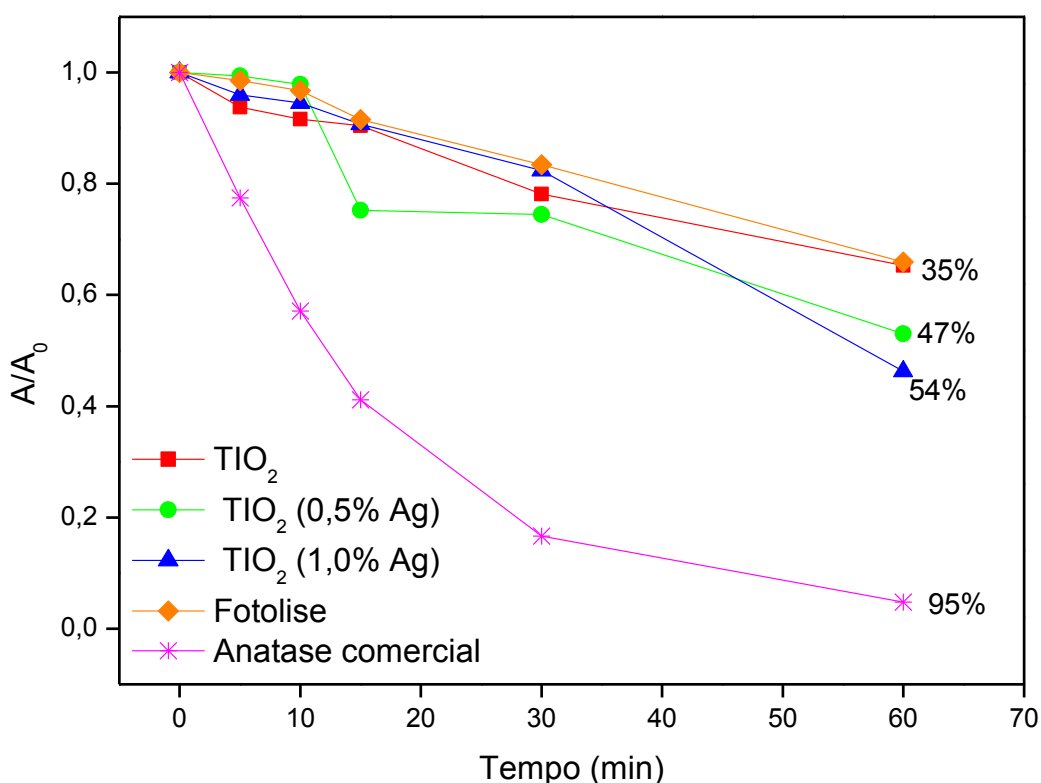


Figura 37 - Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os materiais calcinados a 700°C.

Fonte: Elaborada pela autora

Através da Figura 37 vemos que os materiais dopados quando calcinados a 700°C, apresentaram baixa atividade fotocatalítica, bem inferior à atividade do anatase comercial.

O TiO₂ puro não apresentou nenhuma atividade, já que se pode pressupor que a descoloração obtida deve-se ao processo de fotólise. Os resultados de DRX indicam que a única fase presente em todos os materiais é a rutilo. Porém, observamos que quando houve a adição da Ag, a atividade fotocatalítica aumentou, indicando que a Ag ampliou o desempenho fotocatalítico do rutilo.

A dopagem com 1% de Ag teve uma maior ação que a dopagem com 0,5%, apontando uma tendência de melhora crescente com o aumento da concentração de dopante.

A cinética de degradação fotocatalítica é descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), que para baixas concentrações descreve uma cinética de primeira ordem.⁷⁹

A constante de velocidade de descoloração aparente foi determinada por meio da equação 19.

$$-\ln \left[A/A_0 \right] = K_{ap} t \quad (19)$$

Sendo: A a absorbância da solução no tempo t

A_0 a absorbância da solução no tempo inicial

t o tempo de reação

K_{ap} a constante de velocidade aparente (multiplicação da constante de adsorção pela constante de velocidade da reação) e é dada pelo coeficiente angular da reta formada pelo gráfico de $-\ln \left[A/A_0 \right]$ pelo t .

Em processos de primeira ordem, a constante de velocidade pode ser mais bem interpretada pelo conceito do tempo de meia vida.

A meia vida de uma substância reagente é o tempo necessário para que metade da quantidade original presente reaja. Para uma reação de primeira ordem, a meia vida está diretamente relacionada com a constante da velocidade, expresso na equação 20. No projeto, como é avaliada somente a atividade fotocatalítica dos materiais por meio da descoloração e não a degradação em si do corante, o tempo de meia vida é relacionado ao processo de descoloração, medido pela redução da absorbância.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K_{ap}} \quad (20)$$

A Tabela 11 apresenta a porcentagem de descoloração do corante para todos os catalisadores sintetizados.

Tabela 11 - Porcentagem de descoloração da Rodamina-B para todos os catalisadores.

$T (^{\circ}C)$ \ Ag (%)	0	0,5	1,0
500	86	100	90
600	57	93	90
700	35	47	54

Anatase comercial: 95%

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 38 apresenta o gráfico elaborado para a determinação da constante de velocidade de descoloração do corante para todos os catalisadores calcinados a 500°C por 4 horas.

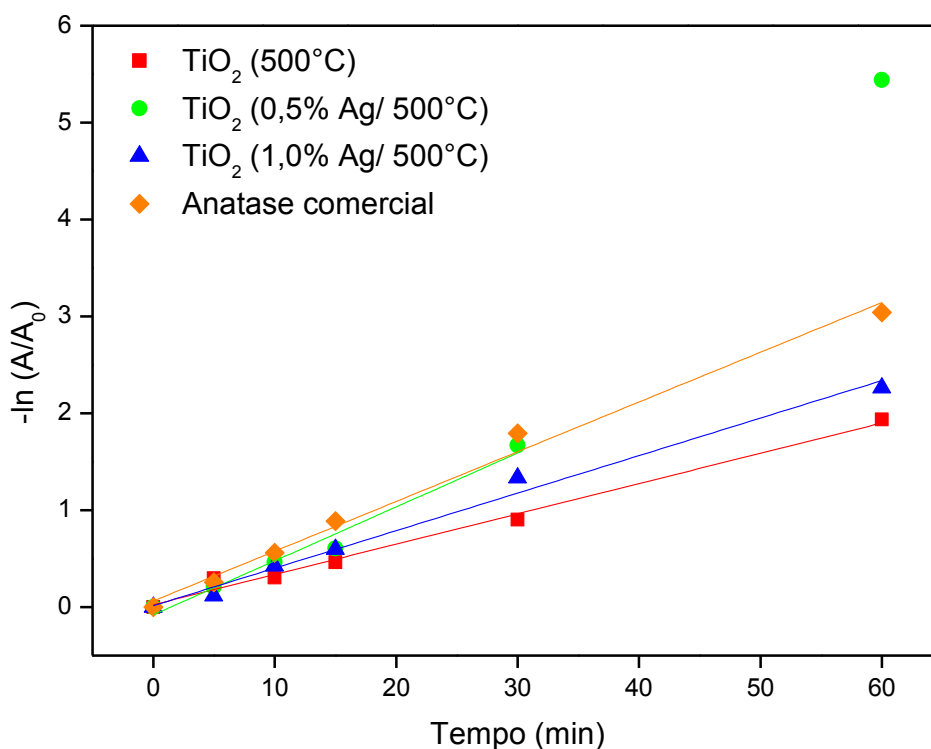


Figura 38 – Gráfico da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os catalisadores calcinados a 500°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

O processo de descoloração da Rodamina-B pelos fotocatalisadores calcinados a 500°C e para o anatase comercial descreve uma cinética de 1ª ordem, como demonstra a Figura 38. Contudo, o TiO₂ dopado com 0,5% de Ag apresentou um perfil cinético até os 30 minutos (descoloração de ~80%) e outro perfil até os 60 minutos. Desta forma, optou-se por fazer o ajuste linear até os 30 minutos.

Como a constante aparente resulta da constante de velocidade e da constante de adsorção, é possível que após os 30 minutos a fração da superfície do catalisador ocupada pelo corante adsorvido tenha se alterado pela baixa concentração do corante restante, perturbando o equilíbrio de adsorção/dessorção e modificando a constante aparente.

A Figura 39 apresenta o gráfico elaborado para a determinação da constante de velocidade de descoloração do corante para todos os catalisadores calcinados a 600°C e para o TiO_2 puro calcinado a 700°C.

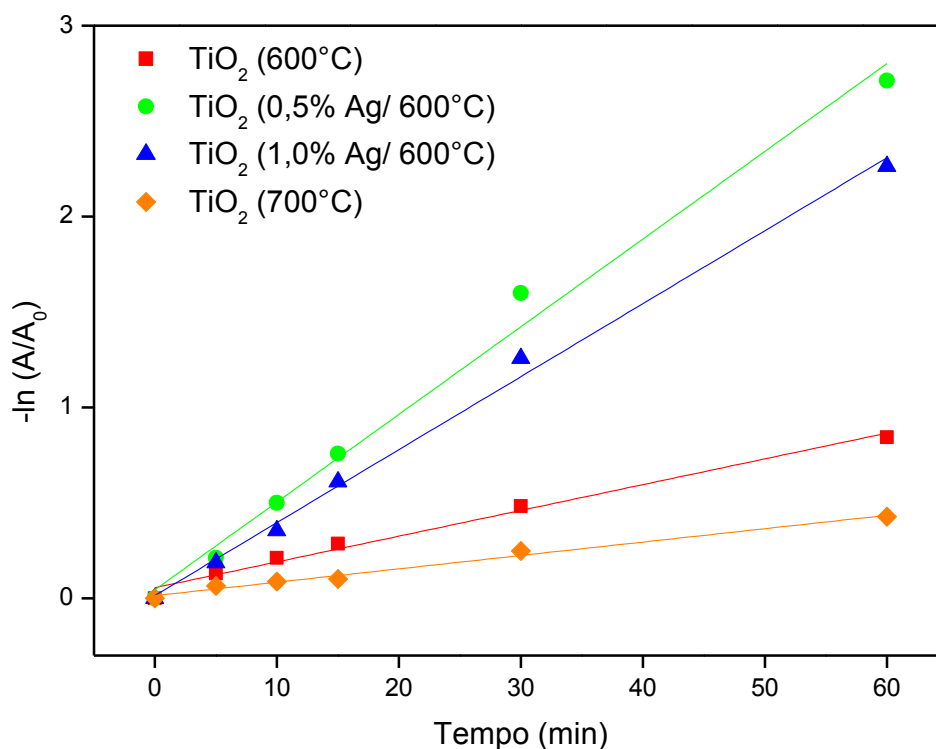


Figura 39 – Gráfico da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os catalisadores calcinados a 600°C e TiO_2 calcinado a 700°C.

Fonte: Elaborada pela autora.

A cinética da reação de descoloração da Rodamina-B demonstrou ser de 1ª ordem para os catalisadores calcinados a 600°C e para o TiO_2 puro calcinado a 700°C.

Já os catalisadores dopados com Ag e calcinados a 700°C não obedeceram ao modelo de Langmuir-Hinshelwood para reações fotocatalíticas heterogêneas.

As constantes de velocidade aparente e os tempos de meia-vida para a reação de descoloração da Rodamina-B estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores das constantes de velocidade aparente (K_{ap}), coeficientes de determinação (R^2) e tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) dos catalisadores na descoloração da Rodamina-B.

Catalisador	K_{ap} (10^{-3}min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
TiO ₂ (0,5% Ag/ 500°C)	55,6	0,97	12,5
Anatase comercial	51,3	0,99	13,5
TiO ₂ (0,5% Ag/ 600°C)	45,9	0,97	15,1
TiO ₂ (1,0% Ag/ 500°C)	38,7	0,99	17,9
TiO ₂ (1,0% Ag/ 600°C)	38,2	0,99	18,1
TiO ₂ (500°C)	31,3	0,99	22,1
TiO ₂ (600°C)	13,5	0,98	51,3
TiO ₂ (700°C)	7,1	0,98	97,6

Fonte: Elaborada pela autora.

A constante de velocidade aparente é um resultado mais representativo na avaliação da eficiência fotocatalítica dos materiais estudados, desta forma, podemos identificar que os melhores fotocatalisadores, conforme apresenta Tabela 12, foram aqueles dopados com Ag e calcinados a 500 e 600°C.

Dentre os catalisadores dopados, o TiO₂ com 0,5% de Ag e calcinado a 500°C foi o que apresentou melhor atividade e dentre os catalisadores puros, o TiO₂ calcinado a 500°C foi o melhor. Sendo assim, estes dois materiais foram os selecionados para serem utilizados na segunda etapa do projeto, a da preparação dos filmes multicamadas.

A seguir são apresentados os resultados da segunda etapa do projeto.

4.2 Segunda etapa: filmes multicamadas

Os resultados referentes a esta etapa são de espessura dos filmes e de fotocatalise.

4.2.1 Microscopia de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Os filmes de monocamada foram avaliados segundo sua morfologia e espessura, conforme apresenta as Figuras seguintes.

A Figura 40 apresenta micrografia da seção transversal do filme de SnO_2 .

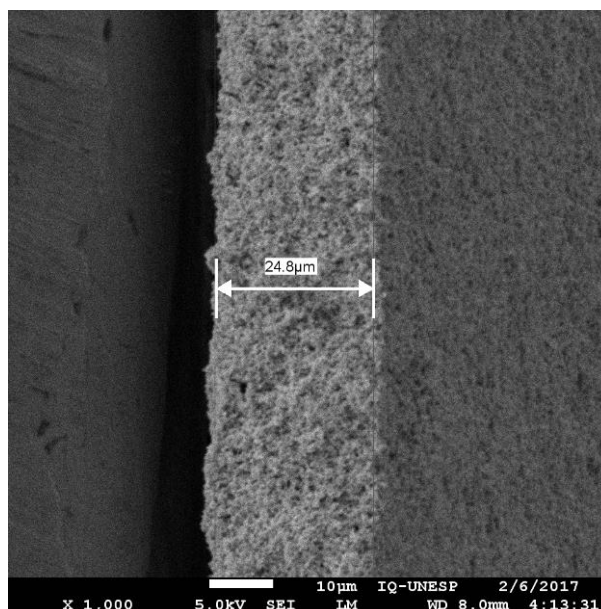


Figura 40 - Micrografia do filme de SnO_2 .

Fonte: Elaborada pela autora.

Obteve-se a espessura média do filme de SnO_2 no valor de $24,8 \mu\text{m}$, indicando se tratar de filme espesso com boa compactação e elevada porosidade.

A Figura 41 apresenta micrografia da seção transversal do filme de TiO_2 .

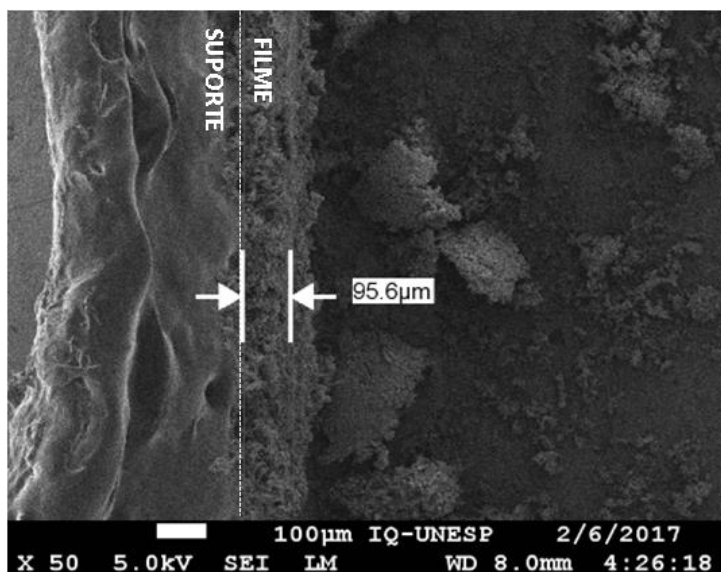


Figura 41 - Micrografia do filme de TiO_2 com ampliação de 50x.

Fonte: Elaborada pela autora.

Obteve-se a espessura média do filme de TiO_2 no valor de $95,6 \mu\text{m}$, indicando se tratar de filme espesso com compactação menor que a do SnO_2 , já que partes do filme caíram do suporte ao se fazer a medida, como mostra a figura. Apresentou elevada porosidade.

A Figura 42 apresenta micrografia da seção transversal do filme de TiO_2 dopado com 0,5% de Ag.

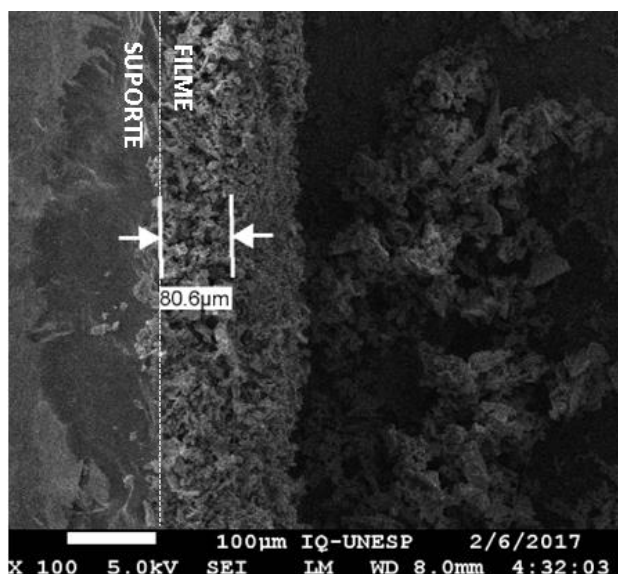


Figura 42 - Micrografia do filme de TiO_2 com 0,5% de Ag com ampliação de 100x.

Fonte: Elaborada pela autora.

Obteve-se a espessura média do filme de TiO_2 dopado com 0,5% de Ag, no valor de $80,6 \mu\text{m}$, indicando se tratar de filme espesso com compactação menor que a do SnO_2 e elevada porosidade.

Pelo processo de deposição por Eletroforese não foi possível manter a mesma espessura para todos os filmes, ficando em torno de 80 a $100 \mu\text{m}$ para os filmes depositados com TiO_2 .

O filme de prata, depositado por Sputtering possui espessura de 20 nm.

O esquema da Figura 43 apresenta os valores médios de espessura para cada camada do filme $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ e $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ (0,5% Ag).

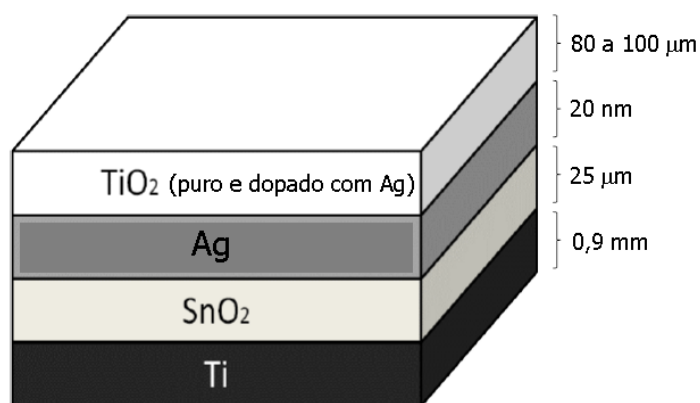


Figura 43 – Esquema do filme com as espessuras médias de cada camada.

Fonte: Elabora pela autora.

4.2.2 Fotocatálise dos filmes

Os resultados a seguir são os obtidos nos testes de descoloração do corante Rodamina-B em 120 minutos de radiação UV-C.

A Figura 44 representa o gráfico de descoloração da Rodamina-B para os filmes monocamada (SnO_2 e TiO_2), para o filme bicamada ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$) e para o filme multicamada ($\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$).

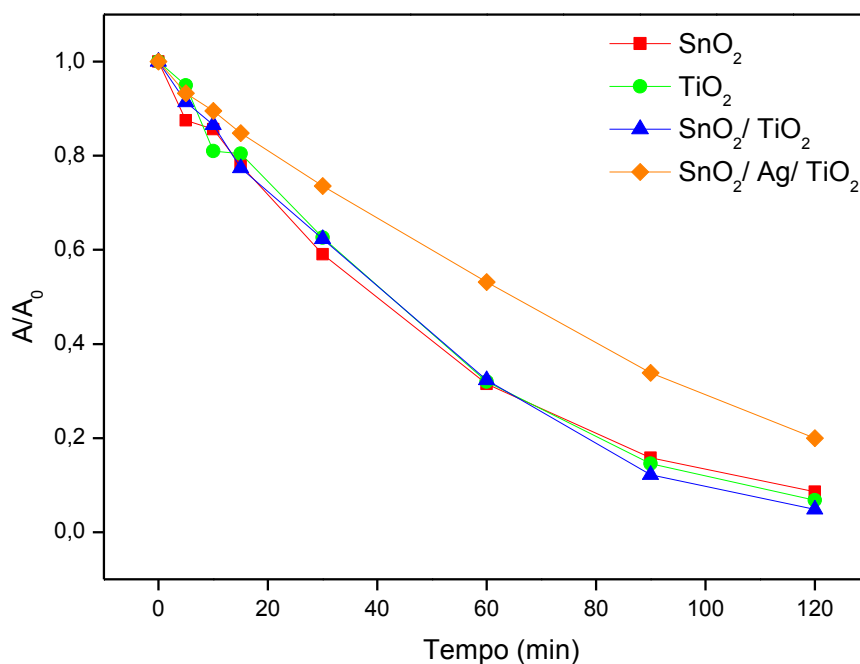


Figura 44 - Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os filmes SnO₂, TiO₂, SnO₂/TiO₂ e SnO₂/Ag/TiO₂.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os filmes monocamada (SnO₂ e TiO₂) e bicamada (SnO₂/TiO₂), como demonstra Figura 44, tiveram atividades acima de 90%, muito semelhantes e o filme multicamada (SnO₂/Ag/TiO₂) teve uma atividade inferior aos demais, de 80% de descoloração em 120 minutos de radiação.

A cinética dos filmes foi analisada de acordo com o modelo de LH e o gráfico para determinação das constantes de velocidade aparente está apresentado na Figura 45.

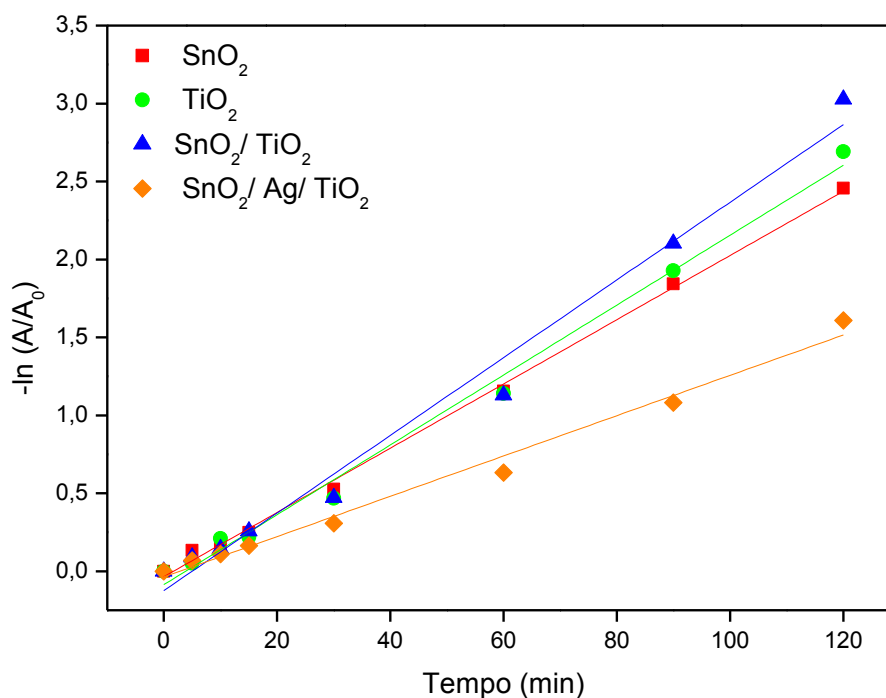


Figura 45 - Gráfico para determinação da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO₂, TiO₂, SnO₂/TiO₂ e SnO₂/Ag/TiO₂.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os filmes se ajustam ao modelo proposto e seguem a cinética de 1^a ordem, como expressa Figura 45.

Os valores obtidos de porcentagem de descoloração, constante de velocidade aparente, coeficiente de determinação e tempo de meia-vida para os filmes em questão, estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados do processo de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO₂, TiO₂, SnO₂/TiO₂ e SnO₂/Ag/TiO₂.

Filme	Descoloração (%)	Kap (10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)
SnO ₂	91	20,6	0,99	33,6
TiO ₂	93	22,4	0,99	30,9
SnO ₂ /TiO ₂	95	24,9	0,98	27,8
SnO ₂ /Ag/TiO ₂	80	12,9	0,99	53,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Esperava-se uma atividade do filme de SnO₂ menor que a do filme de TiO₂ já que o band gap da SnO₂ (3,8 eV) é maior que o do TiO₂ (3,2 eV) exigindo uma maior energia para promover o elétron para a BC, além disso, o nível de energia da BC do SnO₂ não é capaz de reduzir o oxigênio molecular ($E_{O_2/\cdot O_2^-} = -0,33 \text{ eV}$), não criando barreiras à recombinação do par e^-/h^+ , como acontece com o TiO₂⁸⁰. Este resultado pode indicar que o substrato de titânio metálico está interferindo na reação, recebendo os elétrons do SnO₂ e desta forma, aumentando a atividade do semiconductor por deixar a lacuna (h^+) livre para gerar os radicais hidroxila ($\cdot OH$), responsáveis pela descoloração da Rodamina-B.

Pelos resultados da constante de velocidade e tempo de meia vida pode-se perceber que não houve ganho na eficiência catalítica do filme bicamada em relação aos filmes monocamadas. Algumas causas são possíveis: não ocorreu interação entre os óxidos por não terem formado uma heteroestrutura, devido à baixa temperatura utilizada no tratamento térmico (450°C), não permitindo uma sinterização adequada, ou pelo fato da camada de SnO₂ no filme bicamada não estar sendo ativada pela radiação (não ocorre formação do par e^-/h^+), e assim, mesmo que tenha formado a heteroestrutura, a quantidade de lacunas geradas continua sendo a mesma, oriundas da camada externa de TiO₂, além da espessura dos filmes que dificulta a transferência de cargas entre os óxidos.

O filme multicamada apresentou queda na eficiência catalítica, chegando a dobrar o tempo de meia vida em relação ao filme bicamada, a espessura da camada de TiO₂ dificultou o processo de aprisionamento de elétrons pela camada de prata favorecendo a recombinação do par e^-/h^+ .

A Figura 46 representa o gráfico de descoloração da Rodamina-B para os filmes monocamada (SnO₂ e TiO₂ dopado), para o filme bicamada (SnO₂/TiO₂ dopado) e para o filme multicamada (SnO₂/Ag/TiO₂ dopado).

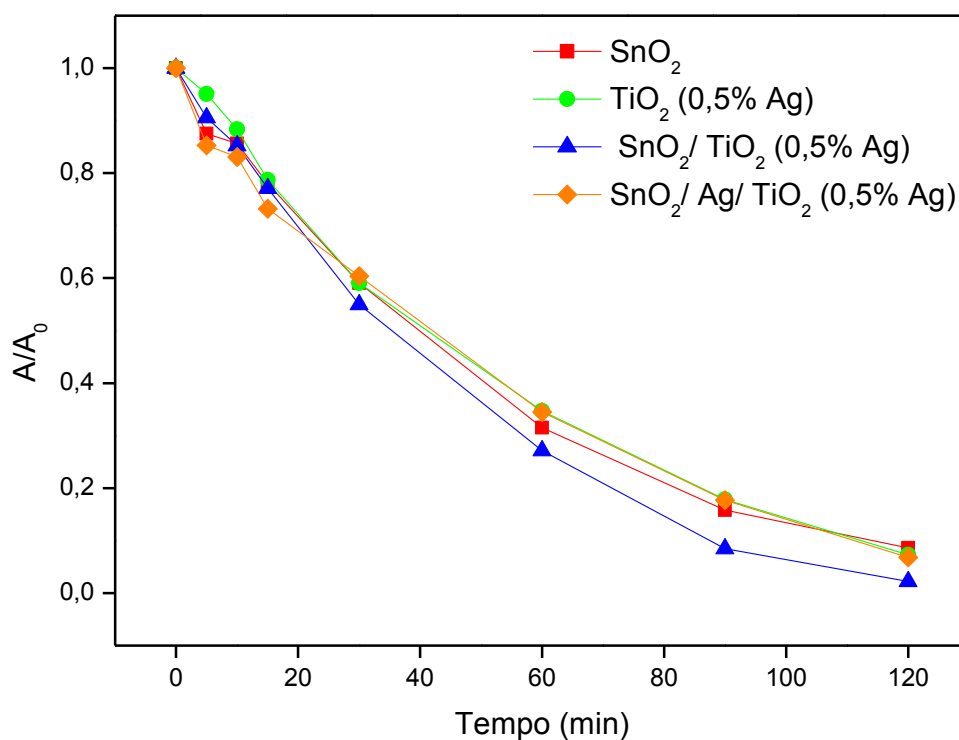


Figura 46 - Descoloração do corante Rodamina-B em função do tempo de radiação para os filmes SnO₂, TiO₂ dopado, SnO₂/TiO₂ dopado e SnO₂/Ag/TiO₂ dopado.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como demonstra Figura 46, todos os filmes tiveram boa atividade, obtendo uma descoloração da Rodamina-B acima de 90% em 120 minutos de radiação.

A cinética dos filmes foi analisada de acordo com o modelo de LH e o gráfico para determinação das constantes de velocidade aparente está apresentado na Figura 47.

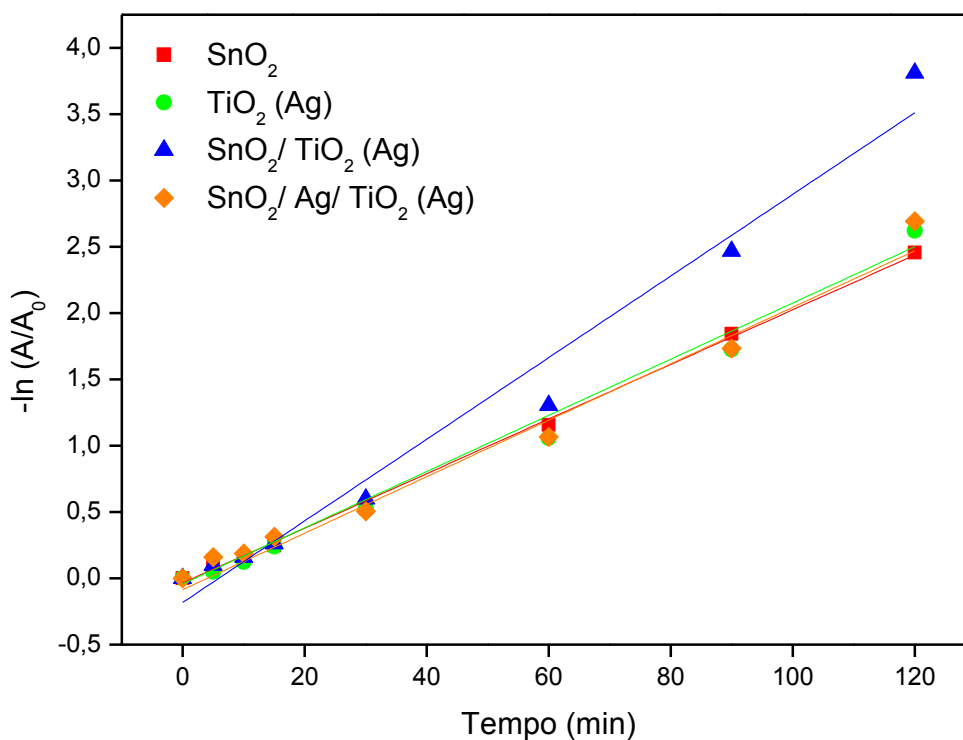


Figura 47 - Gráfico para determinação da constante de velocidade aparente de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO₂, TiO₂ dopado, SnO₂/TiO₂ dopado e SnO₂/Ag/TiO₂ dopado.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os filmes se ajustam ao modelo proposto e seguem a cinética de 1^a ordem, como expressa Figura 47.

Os valores obtidos de porcentagem de descoloração, constante de velocidade aparente, coeficiente de determinação e tempo de meia-vida para os filmes em questão, estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados do processo de descoloração da Rodamina-B para os filmes SnO₂, TiO₂ dopado, SnO₂/TiO₂ dopado e SnO₂/Ag/TiO₂ dopado.

Filme	Descoloração (%)	Kap (10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)
SnO ₂	91	20,6	0,99	33,6
TiO ₂ (0,5% Ag)	93	21,3	0,99	32,5
SnO ₂ /TiO ₂ (0,5% Ag)	98	30,8	0,97	22,5
SnO ₂ /Ag/TiO ₂ (0,5% Ag)	93	21,2	0,98	32,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Os filmes apresentaram eficiência fotocatalítica semelhantes, muito provavelmente, o fator que impediu o efeito sinérgico na atividade dos filmes provocados pela adição de camadas ao filme de TiO_2 , foi a espessura do filme. Em estudos realizados em filmes constatou-se que a fotocatalise melhora com a espessura até certo limite, a partir desse valor, características como o aumento da opacidade do filme, da difração da luz e limitação da difusão dos portadores de carga fazem com que a atividade permaneça constante.⁸¹⁻⁸²

Nos filmes multicamadas, a presença da prata como dopante no TiO_2 foi o que determinou o melhor desempenho fotocatalítico deste filme (93% de descoloração) em relação ao filme com a camada de TiO_2 sem o dopante (80% de descoloração).

5 CONCLUSÃO

As conclusões são desenvolvidas em duas etapas, divisão apresentada em todos os tópicos anteriores. Sendo a primeira etapa a de síntese dos catalisadores a base de TiO_2 dopado com Ag e determinação dos materiais mais fotoativos, e a segunda etapa de preparação dos filmes multicamadas e testes de atividade fotocatalítica.

PRIMEIRA ETAPA

A modificação provocada no TiO_2 pela adição da Ag promoveu o aumento na eficiência da atividade fotocatalítica dos semicondutores calcinados em todas as temperaturas avaliadas. O melhor resultado foi obtido com a dopagem de 0,5% de Ag a 500°C, com total descoloração da Rodamina-B em 60 minutos de radiação UV-C e tempo de meia vida de 12,5 minutos. As análises realizadas indicaram as causas desse aumento na eficiência.

- MEV/FEG: os catalisadores calcinados a 500°C foram o que apresentaram maior área de contato pelas análises de FEG.
- DRX: a dopagem com Ag estabilizou a fase anatase, sendo que o TiO_2 dopado com 0,5% de Ag apresentou 92% de fase anatase, fase mais fotoativa.

- BET: a dopagem com Ag aumentou a área superficial do material ampliando o número de reações redox na superfície do catalisador.
- TEM: a Ag apresentou-se na forma metálica constituindo uma fase em contato com anatase e rutilo, possibilitando uma maior mobilidade e aprisionamento dos elétrons fotogerados, reduzindo a recombinação.
- REFLETÂNCIA DIFUSA: a dopagem com Ag diminui o band gap do TiO_2 .
- FOTOLUMINESCENCIA: a adição de Ag ao TiO_2 aumentou a concentração de defeitos estruturais provocados pelas distorções na rede e diminui a concentração de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio.
- XPS: o titânio apresentou-se na forma Ti^{4+} e a prata na forma metálica.

SEGUNDA ETAPA

Os filmes obtidos apresentaram atividade fotocatalítica, sendo que o filme multicamada $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ apresentou boa atividade, com 80% de descoloração da Rodamina-B em 120 minutos de radiação UV-C e tempo de meia vida de 53,7 minutos e o filme bicamada $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (0,5% Ag) o que apresentou melhor atividade, com 98% de descoloração e com tempo de meia vida de 22,5 minutos. As camadas presentes nos filmes não demonstraram melhora na eficiência fotocatalítica devido à espessura dos filmes, prejudicando a mobilidade dos elétrons e buracos fotogerados entre as camadas, não alterando o tempo de recombinação.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar a concentração da prata nos materiais calcinados a 700°C para avaliar o efeito da prata na atividade fotocatalítica do rutilo;
- Fazer testes de fotocatalise variando a espessura dos filmes;
- Fazer testes com outros suportes para avaliar influência do suporte na fotocatalise;
- Fazer testes de fotocatalise com outros corantes;
- Fazer testes com radiação solar;

REFERÊNCIAS

- 1 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Quím. Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- 2 SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 3 CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chem. Eng. J.**, v. 284, p. 582-598, 2016.
- 4 BUTHIYAPPAN, A.; AZIZ, A.; RAMAN, A.; DAUD, W.; ASHRI, W. M. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. **Rev. Chem. Eng.**, v. 32, p. 1-47, 2016.
- 5 RAJORIYA, S.; CARPENTER, J.; SAHARAN, V. K.; PANDIT, A. B. Hydrodynamic cavitation: an advanced oxidation process for the degradation of bio-refractory pollutants. **Rev. Chem. Eng.**, v. 32, p. 379-411, 2016.
- 6 OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 44, p. 2577-2641, 2014.
- 7 FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone. **Adv. Environ. Sci. Technol.**, v. 21, p. 717-721, 2000.
- 8 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ in surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chem. Rev.**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.
- 9 OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 58, n. 7, p. 2015-2022, 1985.
- 10 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental, applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 69-96, 1995.
- 11 AZIZ, A. A.; CHENG, C. K.; IBRAHIM, S.; MATHESWARAN, M.; SARAVANAN, P. Visible light improved, photocatalytic activity of magnetically separable titania nanocomposite. **Chem. Eng. J.**, v. 183, p. 349-356, 2012.
- 12 CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Prog. Solid State Chem.**, v. 32, p. 33-43, 2004.

- 13 WEN, B.; LIU, C.; LIU, Y. Optimization of the preparation methods: synthesis of mesostructured TiO₂ with high photocatalytic activities. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 173, n. 1, p. 7-12, 2005.
- 14 CROMER, D. T.; HERRINGTON, K. The structures of anatase and rutile. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 77, p. 4708-4709, 1955.
- 15 WETCHAKUN, N.; INCESSUNGVORN, C.; PHANICHPHANT, S. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. **Mater. Lett.**, v. 82, p. 195-198, 2012.
- 16 HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J. Mater. Sci.**, v. 46, p. 855-874, 2011.
- 17 NOWOTNY, M. K.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Electrical properties and defect chemistry of TiO₂ single crystal. I. Electrical conductivity. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 16270-16282, 2006.
- 18 NOWOTNY, J.; ALIM, M. A.; BAK, T.; IDRIS, M. I.; IONESCU, M.; PRINCE, K.; SAHDAN, M. Z.; SOPIAN, K.; TERIDIE, M. A. M.; SIGMUNDF, W. Defect chemistry and defect engineering of TiO₂ based semiconductors for solar energy conversion. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 8424-8442, 2015.
- 19 SILVA JUNIOR, E.; LA PORTA, F. A.; LIU, M. S.; ANDRÉ, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A relationship between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO₂ nanomaterials. **Dalton Trans.**, v. 44, p. 3159-3175, 2015.
- 20 SHANNON, R. D. Phase transformation studies in TiO₂ supporting different defect mechanisms in vacuum-reduced and hydrogen-reduced rutile. **J. Appl. Phys.**, v. 35, p. 3414-3416, 1964.
- 21 ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 3481-3487, 2000.
- 22 KIM, J.; SONG, K. C.; FONCILLAS, S.; PRATSINIS, S. E. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2863-2872, 2001.
- 23 AKHTAR, M. K.; PRATSINIS, S. E.; MASTRANGELO, S. V. R. Dopants in vapor-phase synthesis of titania powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, p. 3408-3416, 1992.
- 24 YAN, J.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L.; LI, Z.; CAO, X. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 10978-10988, 2013.

25 VERMA, R.; SAMDARSHI, S. K. Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO_2 . **J. Alloys Compd.**, v. 629, p.105-112, 2015.

26 BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2** . 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

27 HE, J.; BEHERA, R.; FINNIS, M.; LI, X.; DICKEY, E.; PHILLPOT, S.; SINNOTT, S. Prediction of high-temperature point defect formation in TiO_2 from combined ab initio and thermodynamic calculations. **Acta Mater.**, v. 55, p. 4325-4337, 2007.

28 FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

29 OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; MacKENZIE, K. J. D. Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, p. 1591-1596, 2004.

30 FRANCISCO, M. S. P.; MASTELARO, V. R. Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of CeO_2 to CuO-TiO_2 system: Raman spectroscopy, X ray diffraction, and textural studies. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 2514-2518, 2002.

31 ANDRÉ, R. S.; ZAMPERINI, C. A.; MIMA, E. G.; LONGO, V. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SAMBRANO, J. R.; MACHADO, A. L.; VERGANI, C. E.; HERNANDES, A. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Antimicrobial activity of TiO_2 : Ag nanocrystalline heterostructures: experimental and theoretical insights. **Chem. Phys.**, v. 459, p. 87-95, 2015.

32 YU, J.; XIONG, J.; CHENG, B.; LIU, S. Fabrication and characterization of Ag- TiO_2 multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. **Appl. Catal., B**, v. 60, p. 211-221, 2005.

33 XU, C.; CHEN, P.; LIU, J.; YIN, H.; GAO, X.; MEI, X. Fabrication of visible-light-driven Ag/ TiO_2 heterojunction composites induced by shock wave. **J. Alloys Compd.**, v. 679, p. 463-469, 2016.

34 DUCHENE, J. S.; SWEENEY, B. C.; JOHNSTON-PECK, A. C.; SU, D.; STACH, E. A.; WEI, W. D. Prolonged hot electron dynamics in plasmonic-metal/semiconductor heterostructures with implications for solar photocatalysis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 53, n. 30, p. 7887-7891, 2014.

35 ZHENG, Y.; ZHENG, L.; ZHAN, Y.; LIN, X.; ZHENG, Q.; WEI, K. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis. **Inorg. Chem.**, v. 46, n. 17, p. 6980-6986, 2007.

- 36 ZHANG, X.; TANG, A.; JIA, Y.; WANG, Y.; WANG, H.; ZHANG, S. Enhanced visible-light-driven photocatalytic performance of Ag/AgGaO₂ metal semiconductor heterostructures. **J. Alloys Compd.**, v. 701, p. 16-22, 2017.
- 37 TOBALDI, D. M.; ROZMAN, N.; LEONI, M.; SEABRA, M. P.; ŠKAPIN, A. S.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A. Cu-TiO₂ hybrid nanoparticles exhibiting tunable photochromic behavior. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 41, p. 23658-23668, 2015.
- 38 GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chin. Sci. Bull.**, v. 56, p. 1639-1657, 2011.
- 39 MUNIANDY, S. S.; TAN, S.; KAUS, N. H. M.; SASIDHARAN, S.; LEE, H. L. One step green synthesis of TiO₂-Ag nanocomposites and their performance towards photocatalytic activities and antimicrobial properties. **Malay. J. Catal.**, v. 2, p. 28-34, 2017.
- 40 MALAGUTTI, A. R.; MOURA, H. A. J. L.; GARBIN, J.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag: TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Appl. Catal. B**, v. 90, p. 205-212, 2009.
- 41 KUMAR, R.; RASHID, J.; BARAKAT, M. A. Zero valent Ag deposited TiO₂ for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation. **Colloids Interface Sci. Ser.**, v. 5, p. 1-4, 2015.
- 42 YU, B.; ZHOU, Y.; LI, P.; TU, W.; LI, P.; TANG, L.; YE, J.; ZOU, Z. Photocatalytic reduction of CO₂ over Ag/TiO₂ nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method. **Nanoscale**, v. 238, p. 11870-11874, 2016.
- 43 BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. **Quím. Nova**, v. 150, p. 1-9, 2016.
- 44 LAAMARI, M.; YOUSSEF, B. A.; BOUSSELM, L. Electrophoretic deposition of titanium dioxide films on copper in aqueous media. **Water Sci. Technol.**, v. 74, n. 2, p. 424-430, 2016.
- 45 NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; IBUSUKI, T. Preparation of the TiO₂ thin film photocatalyst by the dip-coating process. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 13, p. 691-694, 1998.
- 46 HAN, Z.; CHANG, V. W. C.; ZHANG, L.; TSE, M. S.; TAN, O. K.; HILDEMAN, L. M. Preparation of TiO₂-coated polyester fiber filter by spray-coating and its photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde. **Aerosol Air Qual. Res.**, v. 12, p. 1327-1335, 2012.
- 47 DZIK, P.; VESELÝ, M.; CHOMOUCKA, J. Thin layers of photocatalytic TiO₂ prepared by inkjet printing of a solgel precursor. **J. Adv. Oxid. Technol.**, v. 13, n. 2, p. 172-183, 2010.

48 KARCHES, M.; MORSTEIN, M.; VON ROHR, P. R.; POZZO, R.; GIOMBI, J. L.; BALTANÁS, M. A. Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination. **Catal. Today**, v. 72, n. 3, p. 267-279, 2002.

49 PEGLER, G. F. **TiO₂/SnO₂ modificado com Ag₂O para obtenção de fotocatalisadores**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

50 TESTONI, G. **Obtenção e caracterização de filme multicamadas SnO₂/Pt/TiO₂ para aplicação em processos oxidativos avançados**. 2015. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

51 LISBOA FILHO, P. N.; ZENATTI, A.; CASALI, G. M.; PASKOCIMAS, C. A.; ORTIZ, W. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples. **J. Sol-Gel Sci Technol.**, v. 24, p. 241-245, 2002.

52 WU, M. S.; HUANG, C. H.; LIN, K. H. Electrophoretic deposition of nickel oxide electrode for high-rate electrochemical capacitors. **J. Power Sources**, v. 186, p. 557-564, 2009.

53 SEOLA, J. S.; LEEA, S. Y.; LEEA, Y. C.; NAMB, H. D.; KIMA, K. H. Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 75, n. 1, p. 155-162, 2003.

54 SPURR, R. A.; MYRES, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer. **Anal. Chem.**, v. 29, p. 760-762, 1957.

55 SHAN, Y.; YANG, Y.; CAO, Y.; YIN, H.; LONG, N. V.; HUANG, Z. Hydrogenated black TiO₂ nanowires decorated with Ag nanoparticles as sensitive and reusable surface-enhanced Raman scattering substrates. **RSC Adv.**, v. 5, p. 34737-34743, 2015.

56 PATTERSON, A. L. The scherrer formula for I-ray particle size determination. **Phys. Rev.**, v. 56, p. 978-982, 1939.

57 CHEN, B.; ZHANG, H.; GILBERT, B.; BANFIELD, J. Mechanism of inhibition of nanoparticle growth and phase transformation by surface impurities. **Phys. Rev. Lett.**, v. 98, p. 106103/1-106103/4, 2007.

58 GOUVEA, D.; VIANA, B. H.; MIAGAVA, J. Segregação superficial de MgO em nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 400-404, 2016.

59 MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Quím. Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003 .

- 60 GUIN, D.; MANORAMA, S. V.; LATHA, J. N. L.; SINGH, S. Photoreduction of silver on bare and colloidal TiO₂ nanoparticles/nanotubes: synthesis, characterization and tested for antibacterial outcome. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 13393-13397, 2007.
- 61 CAO, Y.; TAN, H.; SHI, T.; TANG, T.; LI, J. Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 83, p. 546-552, 2008.
- 62 OTSUKA, M. Comparative particle size determination of phenacitin bulk powder by using Kubelka-Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy. **Powder Technol.**, v. 141, p. 244-250, 2004.
- 63 YESHCHEENKO, O. A.; DMITRUK, I. M.; ALEXEENKO, A. A.; LOSYTSKY, M. Y.; KOTKO, A. V.; PINCHUK, A. O. Size-dependent surface-plasmon-enhanced photoluminescence from silver nanoparticles embedded in silica. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 235438-235446, 2009.
- 64 XU, C.; CHEN, P.; LIU, J.; YIN, H.; GAO, X.; MEI, X. Fabrication of visible-light-driven Ag/TiO₂ heterojunction composites induced by shock wave. **J. Alloys Compd.**, v. 679, p. 463-469, 2016.
- 65 XIN, B. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO₂. **J. Phys. Chem.**, v. 109, p. 2805-2809, 2005.
- 66 TANG, H.; BERGER, H.; SCHMID, P. E.; LÉVY, F. Photoluminescence in YbO₂ anatase single crystals. **Solid State Commun.**, v. 87, n. 9, p. 847-850, 1993.
- 67 LIU, R.; WANG, P.; WANG, X.; YU, H.; YU, J. UV- and visible-light photocatalytic activity of simultaneously deposited and doped Ag/Ag(I)-TiO₂ photocatalyst. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 17721-17728, 2012.
- 68 LI, J.; XU, J.; DAI, W. L.; FAN, K. Dependence of Ag deposition methods on the photocatalytic activity and surface state of TiO₂ with twistlike helix structure. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 8343-8349, 2009.
- 69 JIN, C.; LIU, B.; LEI, Z.; SUN, J. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Res. Lett.**, 2015. doi:10.1186/s11671-015-0790-x.
- 70 ABAZOVIĆ, N. D.; ČOMOR, M. I.; DRAMIĆANIN, M. D.; JOVANOVIĆ, D. J.; AHRENKIEL, S. P.; NEDELJKOVIĆ, J. M. Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 25366-25370, 2006.
- 71 ERDEM, B.; HUNSICKER, R. A.; SIMMONS, G. W.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation. **Langmuir**, v. 17, p. 2664-2669, 2001.
- 72 OHNO, T.; MITSUI, T.; MATSUMURA, M. Photocatalytic activity of s-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. **Chem. Lett.**, v. 32, p. 364-365, 2003.

- 73 BRONNEBERG, A. C.; HÖHN, C.; VAN DE KROL, R. Probing the interfacial chemistry of ultrathin ALD-grown TiO_2 films: an in-line XPS study. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, p. 5531-5538, 2017.
- 74 FERRARIA, A. M.; CARAPETO, A. P.; REGO, A. M. B. X-ray photoelectron spectroscopy: silver salts revisited. **Vacuum**, v. 86, p. 1988-1991, 2012.
- 75 KAUSHIK, V. K. XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 56, p. 273-277, 1991.
- 76 HOFLUND, G. B.; HAZOS, Z. F.; SALAITA, G. N. Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag_2O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. **Phys. Rev. B**, v. 62, p. 11126-11133, 2000.
- 77 GAO, X. Y.; WANG, S. Y.; LI, J.; ZHENG, Y. X.; ZHANG, R. J.; ZHOU, P.; YANG, Y. M.; CHEN, L. Y. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods. **Thin Solid Films**, v. 455, p. 438-442, 2004.
- 78 FENG, N.; WANG, Q.; ZHENG, A.; ZHANG, Z.; FAN, J.; LIU, S. B.; AMOUREUX, J. P.; DENG, F. Understanding the high photocatalytic activity of (B,Ag)-codoped TiO_2 under solar-light irradiation with XPS, solid-state NMR, and DFT calculations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, p. 1607-1616, 2013.
- 79 LI, Y.; NIU, J.; YIN, L. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of pentachlorophenol based on superoxide radicals. **Acad. J. Environ. Sci.**, v. 23, p. 1911-1918, 2011.
- 80 MENDONÇA, V. R. **Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$** . 2014. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- 81 JUNG, S. C.; KIM, S. J.; IMAISHI, N.; CHO, I. Effect of TiO_2 thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities. **Appl. Catal. B**, v. 55, p. 253-257, 2005.
- 82 TADA, H.; TANAKA, M. Dependence of TiO_2 photocatalytic activity upon its film thickness. **Langmuir**, v. 13, p. 360-364, 1997.