

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DO SISTEMA $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ NA FORMA DE FILMES
NANOESTRUTURADOS EM FILTROS CERÂMICOS PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE**

Regiane Cristina de Oliveira*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Dra Elaine Cristina Paris

*** Bolsista CAPES**

São Carlos - SP

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O48os Oliveira, Regiane Cristina de.
Obtenção do sistema TiO₂:Ag na forma de filmes nanoestruturados em filtros cerâmicos para aplicação em fotocatalise / Regiane Cristina de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
65 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Fotocatálise. 2. Filmes finos. 3. Espuma cerâmica. 4. Decoração. I. Título.

CDD: 541.395 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

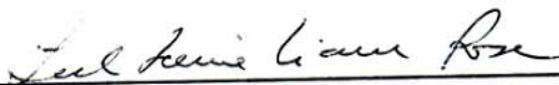
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Regiane Cristina de Oliveira, realizada em 19 de fevereiro de 2014:



Dra. Elaine Cristina Paris



Prof. Dr. Mario Godinho Junior



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

Dedico este trabalho:

A minhas mães Aparecida e Mira;

A meu pai João Roberto;

A minhas irmãs Raquel e Ludimila.

Agradecimentos

A Deus pela vida e pelas realizações;

À Prof^a. Dr^a. Elaine Paris pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

A UFSCAR, em especial, ao Departamento de Química, e a EMBRAPA Instrumentação por permitir o desenvolvimento do mestrado;

A todos os colaboradores da EMBRAPA Instrumentação pela enorme contribuição, em especial à Viviane Soares, Adriana C. Thomazi, Silviane Zanni e Paulo Lasso;

À CAPES pela bolsa concedida;

A empresa FACE-Filtros Cerâmicos para Fundação, pela concessão dos filtros cerâmicos porosos utilizados na deposição dos filmes.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li e à Dra. Alessandra Carla Mendes pelas medidas de Fotoluminescência realizadas no IFSC;

Ao Fábio Plotegher pela realização das medidas de B.E.T.;

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, em especial, ao Mateus Ferrer, pelas medidas de reflectância difusa;

A Dra. Luiza Mercante e a Vanessa Scagion, pela paciência ao me ensinar a utilizar o aparelho de *dip-coating*.

Aos colegas do grupo de pesquisa pelas ajudas e contribuições, em especial a Mesc. Rafaela Silveira, Henrique Musetti, Lílian Cruz, Luiz Neves Jr. e Camila R. Sciena;

A minhas mães Aparecida e Mira, meu pai João Roberto e minhas irmãs Raquel e Ludmila pelo apoio, amor e carinho;

Aos amigos que fiz aqui em São Carlos, Joyce, Mayra, Gleice, Bianca, Jéssica, Pablo, Ualisson, Daniel e Nathee, por fazerem parte da minha vida e me darem suporte para enfrentar as dificuldades;

Aos amigos de Ituiutaba Marielle, Maria Teresa, Juliana, Luiz, José Eustáquio e Julia por mesmo à distância, estarem sempre presentes;

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 - Dados cristalográficos do TiO_2 nas estruturas anatásio e rutilo ²⁷	5
TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós e filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$	18

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Fotoexcitação esquemática em um sólido semiconductor, seguido pelos eventos de deexcitação ¹⁵	4
FIGURA 1. 2 - Representação esquemática das celas unitárias do TiO ₂ : anatásio e rutilo ²⁷	5
FIGURA 1. 3 - Mecanismo fotoeletroquímico de excitação, que ocorre quando um metal é incorporado à estrutura de um semiconductor ¹⁵	7
FIGURA 1. 4 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos ⁵¹	11
FIGURA 3. 1 - Fluxograma do método dos precursores poliméricos utilizadas na obtenção dos pós de TiO ₂ e TiO ₂ :Ag.....	19
FIGURA 3.2 - Filtros cerâmicos utilizados na deposição dos filmes finos. À direita 15 ppi e a esquerda 10 ppi.....	20
FIGURA 3.3 - Estágios do processo <i>dip- coating</i> ⁶⁶	20
FIGURA 3.4 - Fluxograma do método dos precursores poliméricos utilizado na obtenção dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ :Ag.....	21
FIGURA 3.5 - Estrutura da molécula do corante rodamina B ²⁹	24
FIGURA 3.6 - Possíveis espécies que podem ser formadas pela degradação da rodamina B ⁷²	25
FIGURA 4.1 - Difratomogramas de DRX dos pós de TiO ₂ sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:1,5. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7....	27
FIGURA 4.2 - Difratomogramas de DRX dos pós de TiO ₂ sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:2. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7.....	28

- FIGURA 4.3 - Difratomogramas de DRX dos pós de TiO_2 sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:3. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7.....28
- FIGURA 4.4 - Difratomogramas de DRX dos pós de TiO_2 sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:4. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7.....29
- FIGURA 4.5 – Espectro UV-Vis do corante rodamina B e o perfil de decaimento da intensidade máxima com o tempo de exposição sob luz UVC, utilizando os pós de TiO_2 sintetizados variando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico, a pH 1 e a temperatura de calcinação de 400°C31
- FIGURA 4.6 - Curvas de degradação para a rodamina B em função do tempo de exposição UVC, utilizando os pós de TiO_2 sintetizados variando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico, a pH 1 e a temperatura de calcinação de 400°C32
- FIGURA 4.7 - Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ sintetizados variando a porcentagem em mol de Ag, na razão molar do Ti: Ácido Cítrico 1:3, a pH 1 e a temperatura de calcinação de 400°C33
- FIGURA 4.8 - Difratomogramas para os pós de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ (50% em mol de Ag) e Ag metálica, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente à 400°C34
- FIGURA 4.9 - A: variação da área superficial dos pós de TiO_2 sintetizados em diferentes proporções molares de Ti: Ácido Citrico. B: variação da área superficial dos pós de TiO_2 sintetizados em diferentes porcentagens de Ag.....35
- FIGURA 4.10 - Imagens de microscopia eletrônica dos pós de TiO_2 sintetizados variando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico em pH 1 e à temperatura de tratamento térmico de 400°C37
- FIGURA 4.11 - Imagens de microscopia eletrônica dos pós de TiO_2 sintetizados variando a porcentagem de Ag.....38

FIGURA 4.12 - Medidas de reflectância para os pós de TiO_2 , puro e com Ag.....	39
FIGURA 4.13: Variação do valor do <i>gap</i> dos pós de TiO_2 com a porcentagem de Ag adicionado ao TiO_2	40
FIGURA 4.14 - Gráfico da fotodegradação realizado sob luz UVC e visível do corante rodamina B utilizando os pós de TiO_2 com diferentes porcentagens de Ag.....	41
FIGURA 4.15 - Imagens de MEV da superfície dos substratos cerâmicos porosos, utilizados na deposição dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Ag}$	43
FIGURA 4.16 - Análises por dispersão de energia do substrato cerâmico.....	43
FIGURA 4.17 - Difrátograma dos filtros cerâmicos utilizados como substrato para os filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Ag}$	44
FIGURA 4.18 - Difrátogramas dos filmes de TiO_2 obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora em 15, 20 e 25 cP e 5 camadas.....	45
FIGURA 4.19 - Difrátogramas dos filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora em 15, 20 e 25 cP e 7 camadas.....	46
FIGURA 4.20 - Imagens de MEV/EDS dos filmes de TiO_2 obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora, em 15, 20 e 25 cP, e o número de camadas em 3.....	47
FIGURA 4.21 - Imagens de MEV/EDS dos filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora, em 15, 20 e 25 cP, e o número de camadas em 5.....	48

FIGURA 4.22 - Gráfico da fotodegradação da rodamina B utilizando os filmes de TiO_2 de 2 (A), 3 (B) e 5 (C) camadas, sintetizados na viscosidade de 15, 20 e 25 cP.....50

FIGURA 4.23 - Gráfico da fotodegradação da rodamina B utilizando os filmes de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ de 2 (A), 3 (B), 5 (C) e 7 (D) camadas, sintetizados na viscosidade de 15, 20 e 25 cP.....51

FIGURA 4.24 - Gráficos de porosidade (viscosidade) versus a constante de velocidade, para as reações de fotodegradação do corante rodamina B, utilizando os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$. Gráfico A, filmes de 2 camadas; Gráfico B, filmes de 3 camadas; Gráfico C, filmes de 5 camadas e Gráfico D, filme de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ de 7 camadas.....53

Resumo

OBTENÇÃO DO SISTEMA $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ NA FORMA DE FILMES NANOESTRUTURADOS EM FILTROS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE. Este trabalho teve como objetivo sintetizar, via método dos precursores poliméricos, pós e filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2), puro e com prata (Ag), depositados sobre filtros cerâmicos, para a degradação do corante rodamina B, sob radiação ultravioleta e visível. Inicialmente, otimizou-se a obtenção dos pós, com o intuito de obter TiO_2 na fase anatásio e com alta eficiência fotocatalítica. Para tal, foram variados o pH de síntese (1 e 7), a proporção molar entre titânio e o ácido cítrico (1:1,5; 1:2, 1:3 e 1:4) e as temperaturas de tratamento térmico (300, 400, 500, 600 e 700°C). Por intermédio da técnica de difração de raios X (DRX) e dos resultados dos ensaios de fotodegradação do corante rodamina B, determinou-se que os pós de TiO_2 obtidos em pH 1, proporção molar de ácido cítrico:Ti de 1:3 e temperatura de tratamento térmico de 400°C (por 2h) cristalizaram-se na fase anatásio e exibiram maior eficiência fotocatalítica. Estes parâmetros foram utilizados na obtenção de pós de TiO_2 com Ag, na qual foi variada a porcentagem molar de Ag (0,5; 1; 3 e 5%). Os resultados de fotocatalise indicaram que a quantidade de 1% favoreceu a obtenção de pós de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ com maior eficiência fotocatalítica. Estes resultados sugeriram os parâmetros a serem empregados na síntese da solução polimérica utilizada na obtenção dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Ag}$. Nesta etapa, foram variadas a viscosidade da solução (15, 20 e 25 centiPoise(cP)), a quantidade de camadas (2; 3 e 5) e a porosidade do substrato cerâmico (10 e 15 poros por polegadas (ppi)). Os filmes obtidos apresentaram eficiência média de fotodegradação de aproximadamente 30%, independentemente dos parâmetros de síntese. Essa eficiência fotocatalítica pode estar associada à baixa homogeneidade dos filmes, que pôde ser verificada através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Abstract

TiO₂:Ag NANOSTRUCTURED FILMS DEPOSITED ON CERAMIC FILTERS FOR PHOTOCATALYSIS APPLICATIONS. In this study, it was aimed to obtain powders and thin films of titanium dioxide (TiO₂) with silver (Ag) deposited on ceramic filters, synthesized by the polymeric precursor method for degradation of rhodamine B dye under ultraviolet and visible radiation. Initially, it was optimized the obtention of the TiO₂ powders with anatase phase and high photocatalytic efficiency. In this way, it was varied the pH of the synthesis (1 and 7), the citric acid and titanium molar ratio (1:1.5, 1:2, 1:3 and 1:4) and the heat treatment temperature (300, 400, 500, 600 and 700°C). By means of the X-ray diffraction (XRD) technique and photodegradation results of the rhodamine B dye, it was determined that the TiO₂ powders obtained at pH 1, the molar ratio of citric acid:Ti 1:3 and heat treating temperature of 400°C (for 2 h) crystallizes in the anatase phase and exhibit a higher photocatalytic efficiency. These parameters were used to obtain TiO₂:Ag powders with variation of the Ag mol percentage (0.5, 1, 3 and 5%). The XRD and photocatalysis results indicated that 1% provided TiO₂:Ag powders with anatase phase and the greatest photocatalytic efficiency. These results suggested that the parameters applied in the synthesis of the polymer solution used to prepare the films of TiO₂ and TiO₂:Ag. In this step, were varied the solution viscosity at 15, 20 and 25 cP; the number of layers in 2, 3 and 5, and the porosity of the ceramic substrate in 10 and 15 ppi. These films showed an average efficiency of photodegradation of approximately 30%, regardless of the synthesis parameters. This photocatalytic efficiency can be associated with low homogeneity of the films, which could be verified by Scanning Electron Microscope (SEM).

Sumário

1 - Introdução	1
1.1 - Contaminantes em Água.....	1
1.2 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)	2
1.3 - Dióxido de Titânio	4
1.3.1 - Dióxido de Titânio com Prata (TiO ₂ :Ag)	7
1.4 - Métodos de Obtenção de Filmes Finos de TiO ₂	9
1.4.1 - Método dos Precursores Poliméricos.....	10
1.5 - Suportes para Catalisadores.....	13
1.5.1 - Filtros Cerâmicos Porosos ou Espumas Cerâmicas	13
2 - Objetivos	15
2.1 - Objetivos Específicos	16
3 - Procedimento Experimental	17
3.1 - Síntese dos Pós	17
3.1.1 - Pós de TiO ₂	17
3.1.1.1 - Tratamento Térmico dos Pós de TiO ₂	18
3.1.2 - Pós de TiO ₂ :Ag.....	18
3.2 - Obtenção dos Filmes Finos.....	19
3.2.1 - Deposição dos Filmes Finos	20
3.3 - Técnicas de Caracterização.....	21
3.3.1 - Difração de Raios X	21
3.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)/ Espectroscopia de Energia Dispersiva	22
3.3.3 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	22
3.3.4 - Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	23
3.4 - Ensaio Fotocatalítico	24
4 - Resultados e Discussão.....	27
4.1 - Otimização das Condições de Síntese do Pós de TiO ₂	27
4.2 - Caracterização Estrutural e Morfológica dos Pós de TiO ₂ e TiO ₂ :Ag.....	33
4.3 - Caracterização do Substrato Cerâmico Poroso	42
4.4 - Otimização das Condições de Síntese dos Filmes de TiO ₂ e TiO ₂ :Ag.....	44
5 - Conclusão	55
6 - Etapas Futuras.....	57
7 - Referências Bibliográficas.....	59

1 - Introdução

1.1 - Contaminantes em Água

A água é essencial à vida ¹. Estima-se que cerca de 97,5 % da água de nosso planeta está presente nos oceanos, em mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 2,5% restantes, correspondente à água doce existente, 2/3 estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Apenas aproximadamente 0,77% de toda a água estão disponíveis para o consumo humano; sendo encontrada na forma de rios, lagos, água subterrânea, incluindo ainda a água presente no solo, atmosfera (umidade) e na biota. Desta pequena quantidade de recursos hídricos disponíveis 70% são destinados à agricultura, 22% à indústria e 8% ao consumo residencial ².

Um importante foco da poluição aquática é atribuído ao setor têxtil, uma vez que, o parque industrial tem gerado grandes volumes de efluentes contendo poluentes orgânicos, tais como os corantes, que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento ³. Estima-se que aproximadamente 15% das substâncias corantes são perdidas durante a síntese e o processamento, sendo que boa parte delas, vão diretamente para as águas residuais, devido ao tratamento inadequado ⁴.

A contaminação de rios e lagos com tais corantes orgânicos, além da poluição visual, causam também sérios danos à fauna e à flora locais ⁵. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas ⁶. Do ponto de vista ambiental, a remoção dos corantes orgânicos representa um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil, devido a sua elevada estabilidade, o dificulta sua degradação por sistemas de tratamentos convencionais ⁷.

A partir do contexto apresentado, juntamente com o fato de que apenas uma pequena quantidade de água doce está disponível para o consumo. Cada vez mais, tem-se aumentado a procura por métodos de tratamento de águas provenientes do setor têxtil contaminadas com corantes orgânicos ^{6, 7}. Deste modo, faz-se necessário o uso de técnicas eficientes no processo de purificação e

tratamento da água, para que a mesma seja devolvida à natureza e possa ser reutilizada de forma segura.

Os métodos tradicionalmente usados no tratamento de água, tal como a cloração, são totalmente ineficientes para estes casos. Enquanto a filtração e incineração apenas transferem o problema para outra fase. Alguns processos em estudo que utilizam biodegradação, ainda mostram-se lentos e dispendiosos para uma aplicação em larga escala ⁷. Assim, métodos baratos capazes de degradar e mineralizar pesticidas e corantes em água em um curto espaço de tempo tornam-se fundamentais para o sucesso destes processos de tratamento. Entre os métodos que estão sendo propostos, um dos mais promissores baseia-se na utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) ⁸.

1.2 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são baseados na formação e consumo de uma espécie altamente oxidante e não seletiva, por intermédio da geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos. Essa espécie oxida o poluente orgânico dissolvido ou disperso removendo cor, DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) do sistema ^{8,9}.

Os POAs têm sido utilizados no tratamento de efluentes contaminados, em especial em processos fotocatalíticos aplicados ao tratamento de águas contaminadas por poluentes orgânicos, devido ao fato de estes métodos apresentarem natureza não seletiva ¹⁰. Estes métodos apresentam também características como, mineralização do poluente, e não somente transferem-no de fase; não geram problemas de disposição final, pois mineralizam completamente o contaminante; podem ser associados à outros processos (pré e pós tratamentos), além disso, degradam compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida ¹¹.

Dentre as diversas maneiras de se gerar o radical hidroxila destacam-se os processos fotocatalíticos na faixa de luz ultravioleta-visível (por exemplo, luz solar), tais como, a fotólise ¹², o processo Fenton ¹³, e também pela aplicação da fotocatalise heterogênea, a qual é baseada no uso de semicondutores nanométricos como catalisadores ^{14, 15}.

A fotocatalise heterogênea, por meio da utilização de semicondutores nanoparticulados (sistemas heterogêneos), consiste num processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é exposta a fótons de luz, com energia igual ou superior à diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada *bandgap*. Os elétrons (e^-) na BC e a buraco (h^+) gerada na BV são considerados sítios redutores e oxidantes, os quais são capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes orgânicos ¹⁵.

Neste processo, o h^+ formado na banda de valência induz a captura de e^- da hidroxila, formando o radical hidroxila ($\cdot OH$). Este radical, por sua vez, captura o e^- da molécula eletrodoadora, que poderá sofrer cisão em fragmentos cada vez menores, podendo levar à geração de subprodutos ou a mineralização da molécula ¹⁶.

De modo semelhante, o e^- da BC induz a formação de radicais, como o radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), reagindo com o O_2 do meio ou adsorvido sobre a superfície do catalisador, por exemplo. Este radical pode transferir o e^- excedente a moléculas eletroreceptoras, que também sofrem cisões, até que esse elétron excedente seja recebido por uma espécie eletro-deficiente (FIGURA 1.1) ¹⁶.

O processo de fotoexcitação, seguido pelo evento de deexcitação é ilustrado FIGURA 1.1. O e^- e o h^+ podem se recombinar superficialmente (A) ou internamente (B), liberando energia em forma de calor ou luz, ou agirem como aceptores (D) e doadores (C) de elétrons para espécies que estejam adsorvidas na superfície do semicondutor. A foto-oxidação, ocorre quando o par e^-/h^+ não se recombina e o e^- livre atua como um agente redutor e o h^+ como um agente oxidante. Dessa forma, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre estes dois processos, sendo que a recombinação diminui a eficiência fotocatalítica ¹⁵.

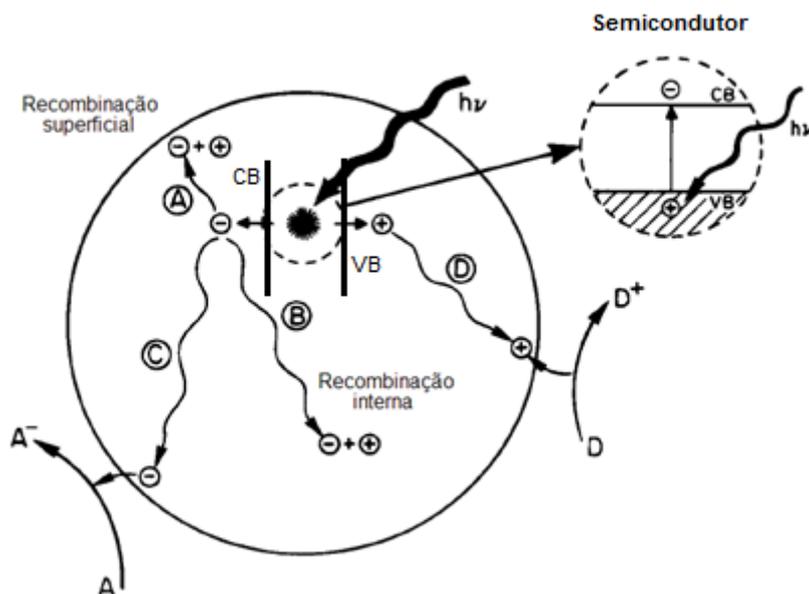


FIGURA 1.1 - Fotoexcitação esquemática em um sólido semiconductor, seguido pelos eventos de deexcitação ¹⁵.

Vários semicondutores estão sendo empregados como catalisadores em fotocatalise heterogênea na degradação de corantes, tais como, CuO ¹⁷, ZnS ¹⁸, CdS ¹⁹ e Ga₂O₃ ²⁰. No entanto, o semiconductor mais utilizado é o TiO₂, sendo que inúmeras pesquisas apontam para este material como o de maior rendimento e aplicabilidade para processos fotocatalíticos ^{21, 22}. O grande poder deste óxido na degradação de poluentes em meio aquoso ocorre devido à alta estabilidade química e de oxidação. Outras características apresentadas pelo TiO₂ que favorecem fortemente o processo fotocatalítico são: natureza atóxica; insolubilidade em água, baixo custo; alta resistência química (corrosão) e mecânica; possibilidade de imobilização em superfícies sólidas; possibilidade de ativação por luz na região visível do espectro solar, alta efetividade em gerar radicais hidroxila, ausência de fotocorrosividade, inércia química ^{23, 24, 25} e alta eficiência na decomposição de poluentes orgânicos em ambas as fases gasosa e líquida sobre luz UV ²⁶.

1.3 - Dióxido de Titânio

O TiO₂ é um óxido polimórfico, que pode existir em três formas cristalográficas: anatásio, rutilo e brookita ²². Estas formas possuem configurações octaédricas, que podem ser descritas como um cátion Ti⁴⁺ hexacoordenado por ânions oxigênio. As estruturas destas fases diferenciam-se pelas distorções e

disposições do octaedro, o que gera diferentes densidades e energias de *bandgap*^{23,24}. Entretanto, apenas as formas anatásio e rutilo apresentam atividade fotocatalítica. A FIGURA 1.2 apresenta a estrutura destes dois polimorfos.

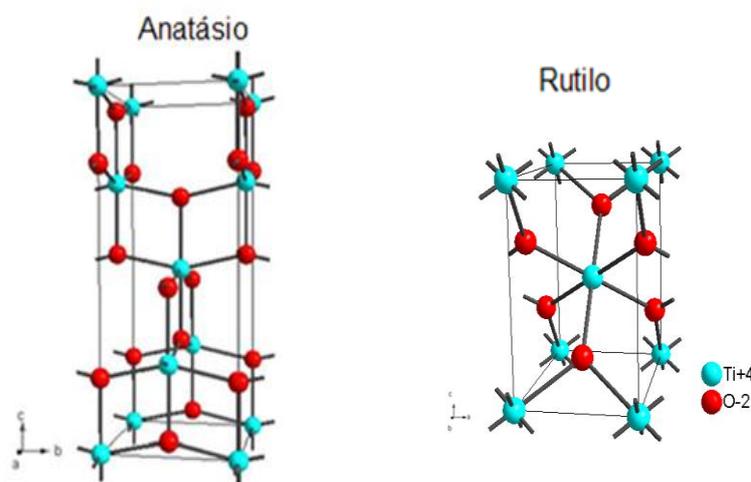


FIGURA 1. 2 – Representação esquemática das células unitárias do TiO_2 : anatásio e rutilo²⁷.

As estruturas rutilo e anatásio apresentam simetria tetragonal e são descritas pelos eixos cristalográficos *a* e *c* (FIGURA 1.2). A cela unitária da anatásio contém quatro moléculas de TiO_2 , enquanto na rutilo existem duas moléculas por cela unitária. Porém, a estrutura da fase anatásio é mais alongada e possui maior volume que a do rutilo, desta forma, a anatásio é menos densa que a rutilo, apresentando uma maior área superficial^{25 - 27}. Na TABELA 1.1 estão resumidos os dados cristalográficos das fases anatásio e rutilo.

TABELA 1.1 - Dados cristalográficos do TiO_2 nas estruturas anatásio e rutilo²⁷.

Estrutura Cristalográfica	Simetria	Eixo <i>a</i> e <i>b</i> (Å)	Eixo <i>c</i> (Å)	Densidade (gcm^{-3})	<i>Band Gap</i> (eV)
Anatásio	tetragonal	3,733	9,700	3,830	3,2
Rutilo	tetragonal	4,584	2,953	4,240	3,0

Dentre as duas fases, a anatásio é a que possui maior eficiência fotocatalítica, isto porque esta apresenta uma energia de *bandgap* maior que a da fase rutilo. Esta característica espectral da fase anatásio contribui para a baixa

velocidade de recombinação das cargas fotogeradas em sua estrutura eletrônica, quando comparada as dos outros polimorfos e de outros óxidos semicondutores. Além disso, o TiO_2 na fase anatásio é o mais estável em nanopartículas, devido à menor energia superficial em relação a fase rutilo²⁶.

A fase anatásio apresenta um *bandgap* de 3,2 eV, que corresponde a absorção óptica em 387,5 nm. Esta característica, permitiu a excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm) e UVA (320-380 nm), compondo estas em torno de 4% de radiação solar²⁶.

Portanto, devido à baixa eficiência fotocatalítica à luz solar é inviável a aplicação de TiO_2 como fotocatalisador em larga escala, utilizando a mesma como fonte. No entanto, devido a fonte de radiação solar ser disponível sem custo, pesquisadores tem proposto a modificação do TiO_2 com, Ag, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, N, ou um semicondutor com pequeno valor de *bandgap*, visando estender a banda de absorção do TiO_2 para a região do visível e portanto aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 sob radiação solar²⁸.

Outra forma de aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 , seria minimizar a recombinação das cargas fotogeneradoras (elétron/buraco). Para tal propósito, a incorporação de alguns metais, tais como, Ag, Pt e Pd à estrutura cristalina ou à superfície do semicondutor tem se mostrado eficiente. Este comportamento é explicado em termos de um mecanismo fotoeletroquímico em que os e^- da banda de condução do TiO_2 rapidamente se transferem para as partículas de metais incorporados em sua estrutura, estabilizando os h^+ da banda de valência, responsáveis pelas reações de oxidação de forma direta ou indireta. Desse modo, as partículas metálicas aumentam a separação das cargas fotogeradas, resultando na diminuição da taxa de recombinação²⁹, conforme ilustrado na FIGURA 1.3.

hidroxilas adsorvidas na superfície para produzir radicais hidroxila, os quais são oxidantes poderosos na degradação de compostos orgânicos ³⁸.

Além disto, a Ag cria um desequilíbrio de cargas, vacâncias e ligações químicas insaturadas na superfície do catalisador, que conduzem ao aumento da quimissorção de oxigênio na superfície, e potencializa o desempenho da reação de oxidação ^{39, 40}.

Estudos acerca da modificação superficial do TiO₂ com Ag, tem mostrado que a porcentagem de Ag adicionada à superfície do semiconductor influencia significativamente no processo de fotocatalise, sendo que a porcentagem de Ag considerada ótima, isto é, para obter pós com maiores eficiências fotocatalítica, varia com a metodologia de síntese utilizada.

Por meio do método de sol-gel Zheng et al. ⁴¹ utilizando a técnica *layer-by-layer* e deposição por *dip-coating* (LLDC) obtiveram filmes de TiO₂ com nanopartículas de Ag. Para isto, utilizaram AgNO₃ como fonte de Ag. Os autores variaram as porcentagens em mol de Ag de 0,1; 0,3; 0,5 e 0,9%. A eficiência fotocatalítica dos filmes foi determinada frente à degradação do corante alaranjado de metila, sob luz UV. Os resultados indicaram que o máximo de degradação foi obtido com 0.5% de Ag.

Utilizando também o método sol-gel, Sangchay et al. ⁴² obtiveram pós e Chang et al. ⁴³ obtiveram filmes finos de TiO₂ com Ag, utilizando o AgNO₃ como fonte de Ag. Chang et al. ⁴³ variaram a porcentagem de Ag em 0, 1, 2, 3, 4 e 5%. Chang et al. ⁴³ variaram a porcentagem molar de Ag em 0, 1 e 5% em mol. Ambos avaliaram a eficiência fotocatalítica por meio da degradação do corante azul de metileno sob luz UV. Sangchay et al. ⁴² observaram que a atividade fotocatalítica aumentou com a Ag. Sendo que os pós contendo 5% mol de Ag apresentaram maior atividade fotocatalítica. No entanto, Chang et al. ⁴³ observaram que, os pós com 1% de Ag apresentaram melhor eficiência fotocatalítica.

Por meio da modificação do método sol-gel, Seery et al. ⁴⁶ obtiveram pós de TiO₂ com Ag. Após a obtenção da solução precursora de TiO₂, foi adicionado à mesma AgNO₃, como fonte de prata, variando a quantidade em 1, 2, 3 e 5% em mol. A solução foi preparada em duplicata, uma das soluções foi irradiada para reduzir a Ag⁺ à Ag metálica, a outra não. A eficiência fotocatalítica foi avaliada frente à degradação da rodamina 6G, sendo que os pós com 5% de Ag, obtidos sem irradiação prévia, apresentaram maior eficiência fotocatalítica.

Utilizando TiO_2 comercial, Saha et al.⁴⁷ impregnaram nanopartículas de Ag, na concentração de 1 e 2% em mol de Ag em TiO_2 , aplicando o método de simples impregnação, seguido por tratamento térmico. A eficiência fotocatalítica dos pós de TiO_2 impregnados com Ag foi medida pela fotocatalise do Verde Malaquita, sendo que os pós contendo 1% de Ag apresentaram maior eficiência fotocatalítica sobre luz UV.

Pode ser concluído que para cada metodologia utilizada existe uma concentração de Ag considerada ótima, na qual são obtidos pós com maior eficiência fotocatalítica. Desta forma, faz-se necessária a avaliação da concentração ótima do Ag, com a finalidade de melhorar a atividade fotocatalítica dos pós de TiO_2 obtidos pelo método dos precursores poliméricos, para posteriormente obter os filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$.

1.4 - Métodos de Obtenção de Filmes Finos de TiO_2

Filmes finos de TiO_2 podem ser obtidos por diversas técnicas de deposição, as quais podem ser divididas em duas classes: métodos físicos e químicos. Os métodos físicos são caracterizados pela deposição dos filmes na fase vapor, entre estes se destacam: *laser ablation*, *sputtering* e o método de deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD).

Para a obtenção de um filme pelo método de *laser ablation* um feixe de laser é focado sobre uma pastilha do material de interesse, gerando um plasma, constituído de íons, átomos ou moléculas. Por colisão com átomos de oxigênio da atmosfera, as espécies perdem energia e são condensadas sobre o substrato aquecido. Esta técnica apresenta desvantagens tais como a geração de filmes com gotículas esféricas na superfície, devido à extração de grãos do alvo não evaporados, e recobrimento não uniforme de grandes áreas⁴⁸.

A deposição por *sputtering* consiste na pulverização de um alvo (metal ou óxido metálico que se deseja obter o filme) por feixes de íons ou rádio frequência, que são convergidos em direção ao substrato. Nesta técnica, a natureza química pode influenciar na pulverização, além disto, podem ocorrer problemas relacionados à pulverização diferenciada dos constituintes do alvo⁴⁸.

A decomposição de organometálicos na fase vapor (MOCVD) consiste em dissolver o composto organometálico de partida em um solvente orgânico, o

controle estequiométrico é obtido com combinação da solução precursora. No entanto, os ligantes orgânicos, que são comumente utilizados como reagentes de partida, podem causar trincas nos filmes ⁴⁹.

Entre os métodos de síntese química para a obtenção de filmes finos destacam-se os métodos sol-gel e precursores poliméricos. O método sol-gel visa à obtenção de um gel ou uma resina polimérica, a partir de precursores orgânicos. Comumente são utilizados alcóxidos metálicos como precursores para a obtenção dos filmes, sendo estes reagentes altamente reativos com a umidade, requerendo então, um cuidadoso controle para que não ocorra a reação de hidrólise e consequente perda de estequiometria ⁴⁹.

1.4.1 - Método dos Precursores Poliméricos

Uma variação do método sol-gel é o método dos precursores poliméricos ⁴⁹, proposto inicialmente por Pechini em sua patente no ano de 1967 ⁵⁰. Neste método, ácidos α -hidroxicarboxílicos, tais como: ácido cítrico, láctico e glicólico, formam complexos com cátions metálicos, em meio aquoso. Em seguida, os complexos metálicos são submetidos a um processo de poliesterificação, por meio de uma reação de condensação com um álcool polihidroxílico, formando uma solução polimérica ⁴⁹. A FIGURA 1.4 apresenta as reações envolvidas no método dos precursores poliméricos até a formação da solução polimérica.

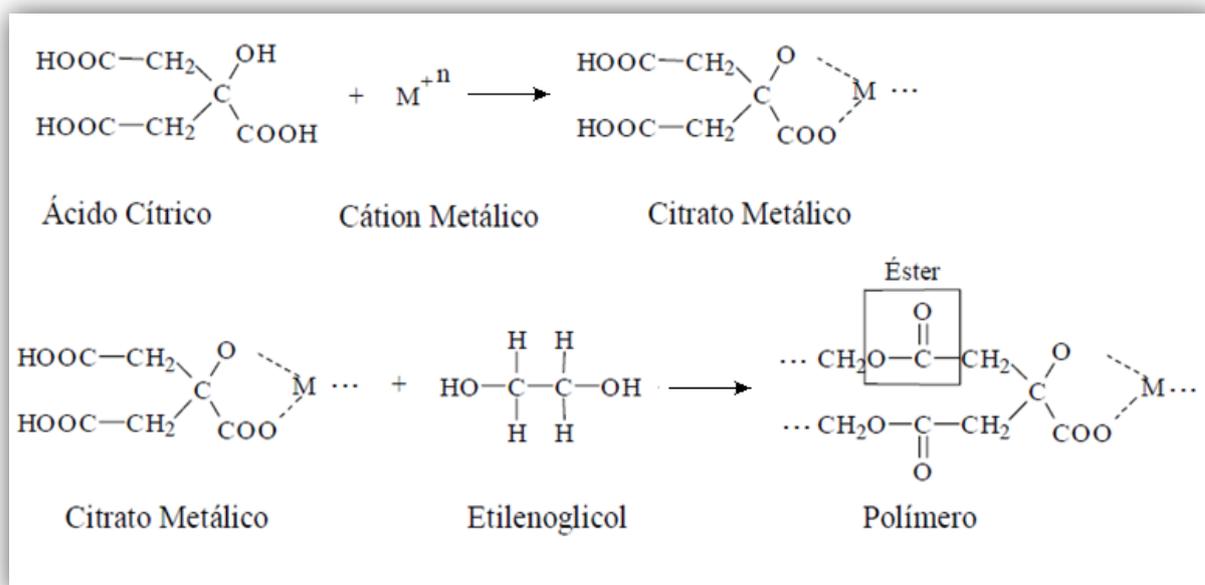


FIGURA 1. 4 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos ⁵¹.

De acordo com Kakihana et al. ⁵² o método dos precursores poliméricos apresenta as seguintes vantagens: relativas baixas temperaturas de reação; homogeneidade química dos multicomponentes; controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos (policatiônicos); obtenção de pós cerâmicos com partículas finas; simplicidade no processamento; um método limpo; flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos com diferentes estruturas, por simples ajuste de variáveis.

No entanto, o método apresenta como principal inconveniente a grande quantidade de matéria orgânica proveniente dos reagentes precursores, a qual deve ser eliminada. Para tal, o poliéster é tratado termicamente a temperaturas entre 300 e 800°C. Entretanto, o tratamento térmico pode resultar em aglomeração e crescimento de partículas. Porém, com o controle estequiométrico dos reagentes de partida e da temperatura, estes efeitos podem ser minimizados ⁵³.

O método dos precursores poliméricos permite a deposição de filmes finos por intermédio de uma solução, podendo-se empregar métodos, tais como, *spin* ou *dip coating* e sua vantagem sobre outros métodos de obtenção, inclui o baixo custo, a homogeneidade da composição química, a alta pureza, o processamento a baixas temperaturas e ainda a possibilidade de recobrimento de grandes áreas ⁵³.

Ronconi et al. ⁵¹ investigaram a relação entre a razão molar dos precursores e a variação de massa orgânica, frente à formação de fase do TiO₂,

utilizando o método dos precursores poliméricos. Os resultados mostraram que o método é eficaz para a obtenção da fase anatásio em proporção maiores de orgânicos: sal metálico, e que o controle de temperatura de calcinação possibilita o controle do tamanho, forma e a fase dos grãos.

Stroppa et al.⁵⁴ estudaram a formação de filmes finos de TiO₂ pelo método dos precursores poliméricos. Os resultados da caracterização morfológica indicam que os filmes finos de TiO₂ obtidos apresentam baixa rugosidade, alta porosidade e grãos nanométricos.

Malagutti et al.⁵⁵ obtiveram filmes finos de TiO₂ anatásio com Ag empregando-se o método dos precursores poliméricos. Os autores observaram que a Ag aumenta a atividade fotocatalítica do material, e verificaram que a espessura do filme afeta a atividade fotocatalítica do mesmo, sendo que existe uma espessura ótima para os filmes. Isto porque, em filmes muito finos há uma rápida recombinação do par e⁻/h⁺, devido ao curto caminho do e⁻ até a superfície. Entretanto, em filmes com espessuras maiores o deslocamento dos elétrons até a superfície do semicondutor é lento, retardando o processo de recombinação. Isto gera uma maior densidade de h⁺ na superfície implicando uma maior eficiência fotocatalítica. Entretanto, em filmes mais espessos há uma menor absorção de luz pelo semicondutor e, portanto menos pares e⁻/h⁺ são formados, diminuindo a eficiência fotocatalítica. Desta maneira, verifica-se que o controle da espessura de um filme constituído por um fotocatalisador é de extrema importância para a efetividade do processo.

Com base na literatura⁵²⁻⁵⁵, conclui-se que o método dos precursores poliméricos possibilita o controle da obtenção da fase TiO₂ anatásio e do tamanho das partículas por intermédio do controle da temperatura e tempo de tratamento térmico. Além disto, o método mostrou ser eficiente na obtenção de filmes finos homogêneos e de espessura controlada⁵³. Considerando-se estas preposições e somando-se o fato do TiO₂ com Ag ter sido pouco estudado na literatura, teve-se o interesse em explorar as possibilidades que este método oferece para a aplicação deste material na forma de filmes finos depositados sobre filtros cerâmicos porosos para a degradação de poluentes em água.

1.5 - Suportes para Catalisadores

Apesar da eficiência da utilização do TiO_2 como fotocatalisador, a aplicação deste material em larga escala ainda não foi otimizada. Entre os problemas encontrados, pode-se destacar: dificuldade em separar o pó da suspensão, agregamento das partículas em solução (especialmente em altas concentrações), e dificuldade em aplicar as suspensões em sistemas de fluxo contínuo ⁵⁶. Como resultado, a imobilização do TiO_2 em suportes cerâmicos tem emergido como alternativa no método de tratamento de água ⁵⁷.

Muitas pesquisas ^{56, 57} têm mostrado que a área superficial ativa depende do tamanho da partícula, sendo que quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial ativa. Isto tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas que visam a obtenção de filmes finos de TiO_2 nanoestruturados com menor tamanho de grão possível, e que portanto possuam maior eficiência catalítica.

A imobilização do catalisador na forma de filme fino ao suporte facilita a remoção do fotocatalisador do meio reacional após a degradação do material orgânico, dispensando tratamentos posteriores, tais como filtração e centrifugação, os quais são lentos e dispendiosos; promove a distribuição do composto ativo na superfície do mesmo, aumentando a área superficial e, portanto o número de sítios superficiais ativos e confere ao catalisador maior resistência mecânica, isto é, resistência ao lixiviamento ^{58, 4}.

Um suporte adequado para o TiO_2 deve apresentar as seguintes propriedades: boa estabilidade mecânica; ser “transparente” à radiação UV; favorecer forte interação físico-química com o TiO_2 sem afetar negativamente a reatividade; apresentar alta área superficial e configuração física que favoreçam a separação fase sólida-líquida; facilitar processos de transferência de massa e ser quimicamente inerte. Entre os materiais mais empregados como suporte, podem ser citados a alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), zircônia (ZrO_2), partículas magnéticas e filtros cerâmicos porosos também denominados de espumas cerâmicas ⁴.

1.5.1 - Filtros Cerâmicos Porosos ou Espumas Cerâmicas

Entre os suportes para catalisadores, os filtros cerâmicos porosos representam uma classe emergente, principalmente devido ao seu baixo custo,

permeabilidade, facilidade no manuseio e reutilização. Os filtros cerâmicos são uma classe de materiais caracterizados por uma rede tridimensional de poros dispostos de forma regular e interconectados entre si através de canais ⁵⁹. Estes materiais apresentam uma estrutura singular, resultante da associação adequada entre matérias-primas e processamento cerâmico ^{59, 60}.

Além disso, apresentam uma área superficial externa maior, menor variação de pressão e maior transferência de calor do que partículas empacotadas, especialmente para reações que dependem da superfície externa. As propriedades dos filtros cerâmicos são dependentes da composição química, do tipo e das variáveis de processamento, como temperatura e razão de aquecimento, entre outros. Os materiais comumente utilizados para a produção de filtros cerâmicos são a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$), carbetto de silício (SiC), alumina (Al_2O_3), misturas de aluminosilicatos, entre outros ⁶¹.

De acordo como o tipo de poro, os filtros cerâmicos são caracterizados como “poros fechados” ou “poros abertos”. Cerâmicas do tipo poros fechados são compostas de células na forma de poliedros conectados por faces sólidas, isto é, sem interconectividade entre os mesmos. As estruturas de poros abertos possuem bandas sólidas e faces abertas, com possibilidade de haver fluxo de fluidos de um poro a outro ⁶².

A estrutura aberta, a qual é de interesse neste projeto, possui estrutura semelhante a esponjas, com densidade de poro de 10 a 100 ppi, criando uma interconectividade de poros na faixa de 75 a 90%, ou superior ⁶³. Estes materiais possuem baixa resistência ao fluxo do fluido, favorecendo a passagem do meio líquido e conseqüentemente o contato do contaminante com a superfície do catalisador para que a fotodegradação seja favorecida.

Alfaroa et al. ⁶⁴ depositaram nanocompósitos de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ em substratos cerâmicos vítreos pela técnica de sonoquímica. Os autores sintetizaram cristais de TiO_2 dentro dos poros de aluminosilicatos, com tamanho médio de aproximadamente 5 μm de diâmetro. Segundo os mesmos, com a utilização do sistema $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ houve a mineralização de 50% da concentração inicial do corante *Eosin Y* sob luz solar.

Quin et al. ⁶⁵ obtiveram TiO_2 com diferentes metais, tais como Fe(III), Co (II) e Ag(I), na forma de filmes finos depositados em discos de espuma de alumina. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi analisada utilizando o corante azul de metileno e a bactéria *Escherichia coli* em luz visível. Os resultados indicaram

que a eficiência catalítica do sistema TiO_2 é superior quando o mesmo é depositado em substratos cerâmicos na forma de filmes finos e dopado com metal. Além disto, os autores concluíram que dentre os sistemas estudados, o $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ é o que apresenta maior eficiência fotocatalítica.

Com base no levantamento bibliográfico realizado, verifica-se que o método dos precursores poliméricos para a obtenção de filmes finos de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ e o emprego de filtros cerâmicos como suportes, foram pouco explorados na literatura, porém apresentam resultados promissores em fotocatalise. Assim, a otimização das condições de síntese e deposição podem proporcionar um aumento na atividade fotocatalítica do $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, fato que oferece uma ampla gama de variações que podem ser abordadas, tais como, controle da formação da fase pelas condições de síntese e temperatura de tratamento térmico, concentração de Ag, viscosidade da solução, número de camadas do filme, porosidade do filtro cerâmico, entre outras. Assim, pode-se concluir que a utilização de filtros cerâmicos como suportes para a imobilização da fase $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ é uma área a ser explorada, fornecendo inúmeras possibilidades de alterações na metodologia de síntese e deposição, de modo que possam ser obtidos filmes eficientes e reutilizáveis na degradação de poluentes orgânicos em água, empregando-se um suporte de baixo custo e com possibilidade de aplicação em larga escala.

2 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo inicial otimizar a obtenção de pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, empregando-se o método dos precursores poliméricos, a fim de determinar as condições reacionais que favorecem a obtenção de pós na fase anatásio e com alta eficiência fotocatalítica. Em seguida, com as melhores condições reacionais previamente definidas, visou-se obter filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, empregando-se filtros cerâmicos porosos como substratos pela técnica de imersão (*dip coating*). Desta maneira, objetivou-se também determinar as melhores condições de viscosidade da solução precursora, quantidade de camadas e porosidade do substrato, com o intuito de obter filmes monofásicos, homogêneos, com boa aderência e alta atividade fotocatalítica na degradação de corantes na região do ultravioleta-visível.

2.1 - Objetivos Específicos

- Otimizar a metodologia de síntese dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, utilizando o método dos precursores poliméricos;
- Otimizar a adição de Ag, determinando a melhor porcentagem, em mol de Ag, para os resultados fotocatalíticos;
- Obter filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, a partir das condições reacionais utilizadas na síntese dos pós, depositados sob substratos cerâmicos porosos;
- Obter filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, eficientes na degradação do corante rodamina B.

3 - Procedimento Experimental

3.1 - Síntese dos Pós

3.1.1 - Pós de TiO_2

Inicialmente, foram preparadas soluções aquosas de citrato de titânio. Para tal, dissolveu-se ácido cítrico em água, em temperatura ambiente e sob agitação constante. A seguir, mantendo-se as mesmas condições reacionais, adicionou-se isopropóxido de titânio, e iniciou-se o aquecimento até a temperatura de aproximadamente 90°C . Nesta etapa, para o estudo da influência da razão molar entre o precursor metálico e o complexante, foram variadas as razões molares de Ti: Ácido Cítrico para valores de 1:1,5; 1:2; 1:3 e 1:4. As soluções foram mantidas sob agitação e aquecimento até a obtenção de uma solução límpida. Nesta etapa é obtido um meio reacional com pH de aproximadamente 1.

A fim de verificar a influência do pH sobre o crescimento e formação de fase do TiO_2 , foi preparada a soluções aquosas de citrato de titânio, conforme descrito no paragrafo anterior. À solução límpida do complexo foi adicionando hidróxido de amônio até o valor de ph igual a 7.

Em seguida, com o meio reacional ainda sob agitação, adicionou-se etilenoglicol, obedecendo-se a proporção de 40% em massa de etilenoglicol para 60% de ácido cítrico, mantendo temperatura em aproximadamente 90°C , para que ocorresse a reação de poliesterificação.

Para a obtenção dos pós de Ag metálica, foi preparada uma solução precursora de citrato de prata, conforme a metodologia descrita acima. Utilizou-se o AgNO_3 , como sal precursor de Ag.

Todos os reagentes utilizados no processo de síntese foram de grau analítico, seus fornecedores e grau de pureza estão apresentados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós e filmes de TiO₂ e TiO₂:Ag.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Dinâmica	99,5
Isopropóxido de Titânio	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	Sigma-Aldrich	97
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Synth	99,5
Nitrato de Prata	AgNO ₃	Isofar	99
Rodamina	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	Sigma-Aldrich	95

3.1.1.1 - Tratamento Térmico dos Pós de TiO₂

Após a obtenção da resina polimérica, a mesma foi submetida à pré-calcinação à 300°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto, para o início da pirólise do poliéster. O material resultante foi desaglomerado com o auxílio de almofariz e pistilo. A seguir, a fim de estudar o processo de cristalização, este material foi submetido à tratamento térmicos com temperaturas variando de 300, 400, 500, 600 e 700°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto. A solução precursora de Ag foi pré-calcinada nas condições anteriores, e em seguida tratada termicamente à 400°C por 2 horas.

3.1.2 - Pós de TiO₂:Ag

Após análises por DRX e avaliação da resposta catalítica dos pós de TiO₂ na fotocatalise da rodamina B, selecionou-se os parâmetros experimentais para a obtenção dos pós de TiO₂ na fase anatásio e com melhor atividade fotocatalítica. Estes parâmetros foram então empregados na síntese dos pós de TiO₂:Ag. Portanto, utilizando-se o método dos precursores poliméricos, os mesmo foram sintetizados em pH 7, proporção molar de Ti: Ácido Cítrico de 1:3, e temperatura de calcinação de 400°C por 2 horas.

Em seguida, adicionou-se nitrato de prata, à solução límpida do complexo de citrato de titânio. Nesta etapa foram variadas as porcentagens em mol de Ag em relação ao Ti em 0,5, 1, 3, e 5%. Em seguida, sob aquecimento e agitação, foi adicionado o etilenoglicol. As soluções poliméricas obtidas foram pré

calcinadas à 300°C por 2 horas, e em seguida à 400°C por mais 2 horas, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C por minuto. O fluxograma apresentado na FIGURA 3.1 resume as rotas sintéticas utilizadas na obtenção dos pós de TiO₂ e TiO₂:Ag.

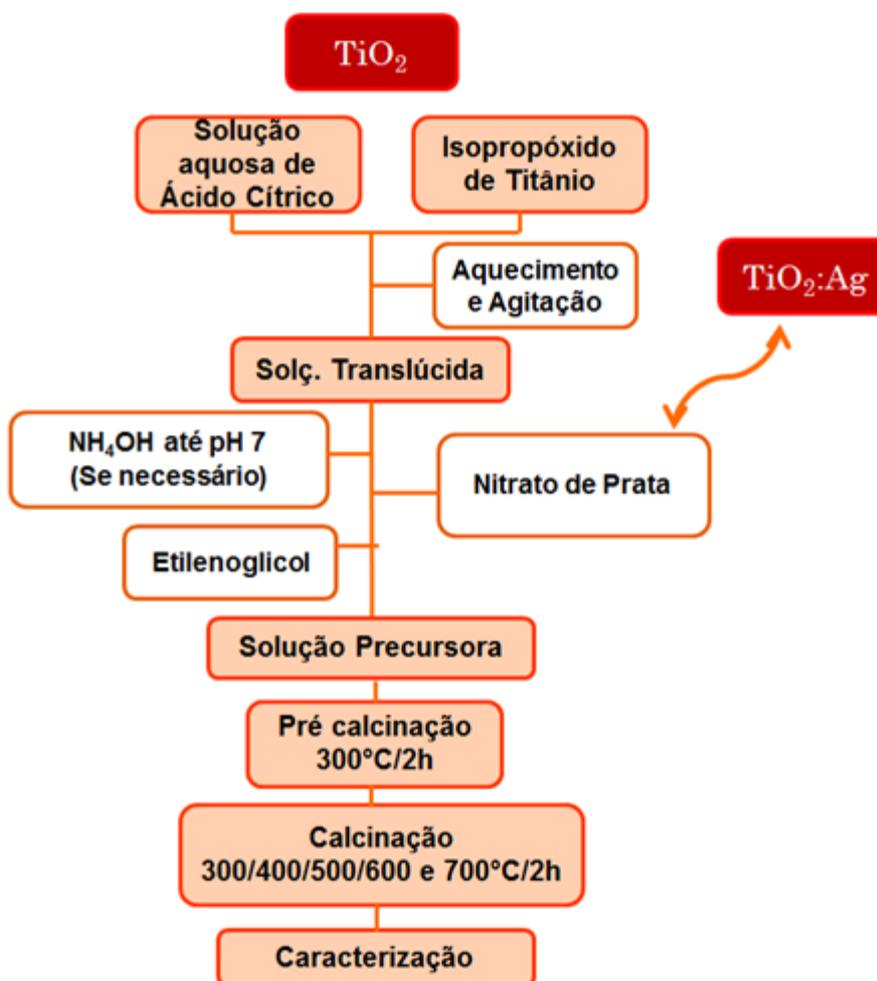


FIGURA 3. 1 - Fluxograma do método dos precursores poliméricos utilizados na obtenção dos pós de TiO₂ e TiO₂:Ag.

3.2 - Obtenção dos Filmes Finos

As análises de DRX e a aplicação dos pós de TiO₂:Ag na fotocatalise da rodamina B, indicaram que os pós obtidos em pH 7, proporção molar de Ti: Ácido Cítrico de 1:3, temperatura de tratamento térmico de 400°C e porcentagem molar de Ag de 1%, cristalizaram na fase anatásio e apresentaram uma melhor atividade fotocatalítica. Deste modo, estas condições foram empregadas na obtenção das soluções precursoras de TiO₂ e TiO₂:Ag.

Nesta etapa, foram variados o valor da viscosidade das soluções em 15, 20 e 25 cP e a quantidade de camadas em 2, 3 e 5. O controle da viscosidade foi realizado utilizando um viscosímetro Brookfield - LVDV- Prime, partindo de uma solução polimérica de maior viscosidade e controlando a mesma pela adição de água e por aquecimento para a evaporação da água, se necessário. Os reagentes utilizados na obtenção das soluções precursoras são apresentados na TABELA 3.1.

3.2.1 - Deposição dos Filmes Finos

Os filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ foram depositados nos substratos cerâmicos, com porosidades de 10 e 15 ppi, apresentados na FIGURA 3.2, pelo método de imersão (*dip coating*) do substrato na solução polimérica, FIGURA 3.3. A velocidade de imersão e remoção do substrato da solução precursora foi de 1 milímetro por segundo.



FIGURA 3.2 - Filtros cerâmicos utilizados na deposição dos filmes finos. À direita 15 ppi e a esquerda 10 ppi.

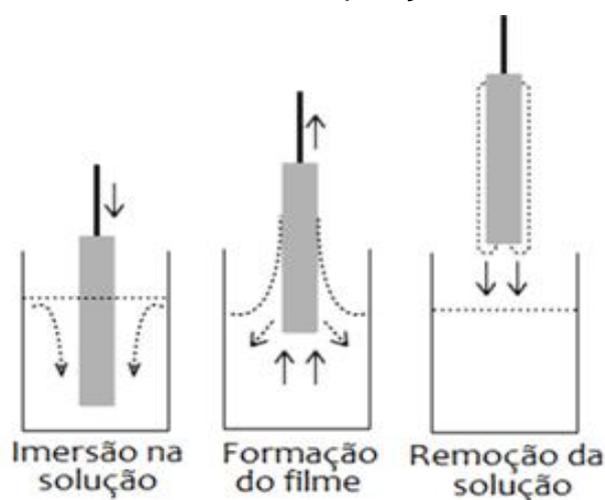


FIGURA 3.3 - Estágios do processo *dip-coating* ⁶⁶.

Os mesmos filmes foram tratados termicamente a 300°C por 2 horas e em seguida, a 400°C por mais 2 horas. Ambos os tratamentos térmicos foram realizados com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C por minuto. O fluxograma apresentado na FIGURA 3.4 resume o procedimento empregado na obtenção dos filmes de TiO₂ e TiO₂:Ag.

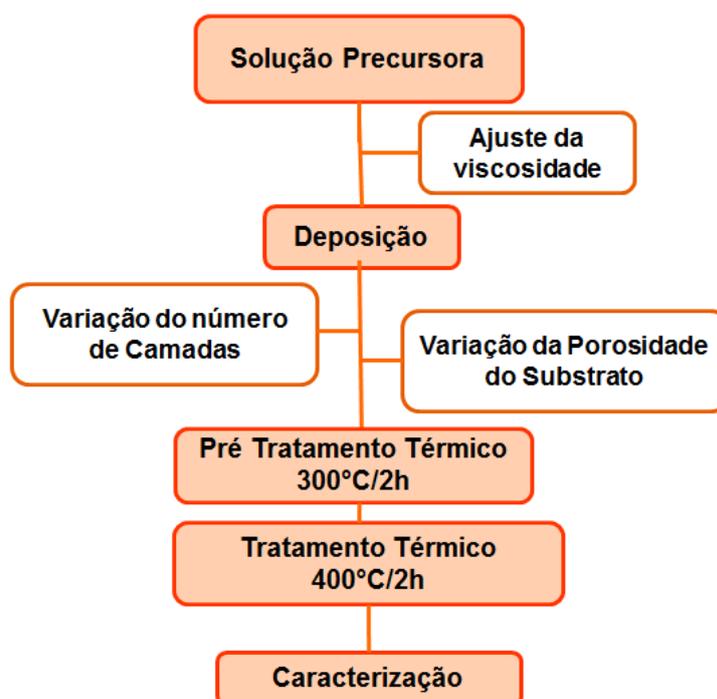


FIGURA 3.4 - Fluxograma do método dos precursores poliméricos utilizado na obtenção dos filmes de TiO₂ e TiO₂:Ag.

3.3 - Técnicas de Caracterização

3.3.1 - Difração de Raios X

A técnica de DRX tem sido utilizada na caracterização estrutural de materiais cerâmicos devido às diversas informações que se pode obter de uma amostra sólida utilizando esta técnica. Uma destas informações refere-se ao tipo de fase cristalográfica presente na mesma, o que permite avaliar se o material encontra-se na fase desejada, e se possui fases secundárias.

Neste trabalho o interesse em identificar as fases cristalinas formadas deve-se à possibilidade de se acompanhar a evolução estrutural e determinar a

influência dos parâmetros, que foram sistematicamente variados na síntese, tais como pH, razão molar entre o ácido cítrico e o íon Ti^{4+} , temperatura de calcinação, porcentagem de Ag, na formação de fase dos pós de TiO_2 e $TiO_2:Ag$. A técnica de DRX também foi utilizada na caracterização estrutural dos filmes de TiO_2 e $TiO_2:Ag$ e dos filtros cerâmicos.

As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), nas condições de tensão de 30KV e corrente de 30 mA, utilizando radiação $Cu K\alpha$. Utilizou-se uma variação de 2θ de 10 a 80°, e velocidade de varredura de 1° por minuto.

3.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)/ Espectroscopia de Energia Dispersiva

Para a determinação da forma e do tamanho médio das nanopartículas foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura convencional e com emissão de campo. A fim de obter informações químicas qualitativas sobre a composição química dos filmes finos e dos filtros cerâmico porosos, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, SEM-FEG (*Scanning Transmission Electron Microscopy - Field Emission Gun*), Jeol, modelo JSM-6701F. As medidas de EDS foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JSM-6510/JEOL com detector de EDS Ultradry 6742A/Thermo Scientific.

3.3.3 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2

O método de adsorção/dessorção de N_2 foi desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller - BET. (Brunauer, Emmett, Teller). Este é baseado no fenômeno de adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, e serve como base para medição de área superficial específica de um material⁶⁷.

A importância desta técnica para este trabalho está relacionada ao fato de que a fotocatalise heterogênea é um fenômeno dependente da superfície e, portanto influenciado diretamente pela da área superficial dos pós.

A influência dos parâmetros de síntese nos valores de área superficial dos pós de TiO₂ e TiO₂:Ag, foi verificada pela caracterização por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ em um equipamento modelo ASAP 2000 (*Micrometrics*). Previamente à análise, as amostras foram secas à 80°C sob vácuo, até atingir a pressão de degaseificação menor que 10 µmHg. Este procedimento tem por finalidade retirar gases e água adsorvidos na superfície do material, os quais podem causar erro nas medidas.

3.3.4 - Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A reflectância difusa refere-se à parte da radiação que é emitida quando um feixe de luz é incidido sobre um material⁶⁸. Wood e Tauc desenvolveram uma metodologia para a determinação do *gap* óptico de energia (E_{gap}) de materiais semicondutores⁶⁹. Neste método, o valor do E_{gap} é relacionado à absorvância (α) do material e a energia do fóton ($h\nu$)⁶⁹. Para tal, inicialmente, os espectros de reflectância difusa das amostras são convertidos para função de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) a partir da (EQUAÇÃO 3.1)⁷⁰.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}, \quad (\text{EQUAÇÃO 3.1})$$

Em que $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka-Munk ou reflectância difusa da amostra, R_∞ é a reflectância quando a amostra é infinitamente espessa, K é o coeficiente de absorção molar, o qual é considerado constante igual a 2α , visto que o material espalha a luz de maneira perfeitamente difusa e S é o coeficiente de espalhamento, o qual também é considerado constante, pois a espessura da amostra é muito maior que o tamanho da partícula individual⁷⁰. Deste modo $F(R_\infty)$ pode ser considerada proporcional ao coeficiente de absorção (α). O E_{gap} e o α pode ser relacionado pela equação de Wood Tauc:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n, \quad (\text{EQUAÇÃO 3.2})$$

Em que, $h\nu$ é a energia de um fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade e n é uma constante associada a diferentes tipos de transições

eletrônicas: direta permitida (n igual à 1/2), indireta permitida (n igual à 2), direta proibida (n igual à 3/2) e indireta proibida (n igual à 3) ⁷⁰. O α da EQUAÇÃO 3.2 é substituído por $F(R_\infty)$:

$$(F(R_\infty)hv)^{\frac{1}{n}} = C_2(hv - E_g) \quad \text{(EQUAÇÃO 3.3)}$$

Na qual, C_2 é uma constante de proporcionalidade. De acordo com a literatura ⁷¹, o TiO_2 exibe um espectro de absorção óptico em aproximadamente 3,2 eV governado por transições eletrônicas indiretas $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$. Usando estas informações, o valor do E_{gap} do TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ foram calculados usando n igual à 2 na EQUAÇÃO 3.3.

Para o estudo das propriedades ópticas das amostras, o E_{gap} foi determinado usando um espectrômetro da Varian Cary modelo 5G, programado para o modo de reflectância difusa e utilizando um comprimento de onda na faixa de 200 nm a 800 nm, com velocidade de varredura de 600 nm por minuto.

3.4 - Ensaios Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos pós e dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ foi determinada frente à degradação do corante rodamina B, cuja estrutura está apresentada na FIGURA 3.5. Este corante foi escolhido devido à sua simplicidade na obtenção de dados referentes à degradação. Isto por que, os subprodutos formados não absorvem nas regiões próximas ao máximo de absorção da molécula original, facilitando assim a medida de decaimento da sua concentração conforme a mesma é submetida à irradiação ²⁹.

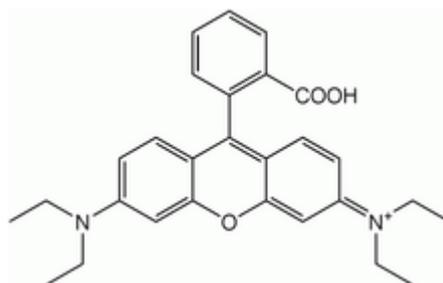


FIGURA 3.5 - Estrutura da molécula do corante rodamina B ²⁹.

De acordo com a literatura, a rodamina B pode ser degradada por diversas rotas ⁷²⁻⁷⁴, dentre as possíveis destacam-se:

- 1: N-desalquilação (formação de Rhd B110), seguido por desaminação
- 2: Ruptura na ligação química da molécula de xantona, (eliminação do anel fenil contendo COOH), levando à formação de Pironina G;
- 3: Quebra na função éter resultando em um intermediário, o qual possui uma estrutura quase semelhante ao verde de malaquite.

Em seguida ocorre a degradação destes intermediário por múltiplas possibilidades formando diversos subprodutos, alguns deles são apresentadas na FIGURA 3.6.

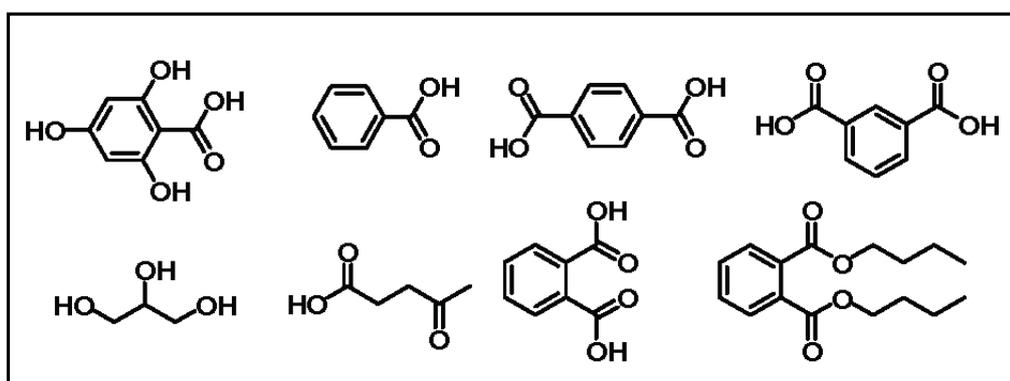


FIGURA 3.6 - Possíveis espécies que podem ser formadas pela degradação da rodamina B ⁷².

As medidas foram realizadas sob radiação artificial visível e UV (Ultra-Violeta), em um reator fotocatalítico constituído por uma câmara de madeira. No interior do reator foram acopladas duas lâmpadas, que emitiram luz visível (Osram, intensidade máxima em 440 nm) ou UVC (Lamps Phillips TUV, 15 W, intensidade máxima em 254 nm). Além disso, no interior da câmara foram inseridos agitadores magnéticos sob os quais foram posicionados os béqueres de 50 mL. A câmara continha um sistema de resfriamento, com o propósito de manter a temperatura interna constante, igual a 20°C.

Os ensaios fotocatalíticos utilizando os pós de TiO₂ e TiO₂:Ag foram realizados com 150,0 mg do fotocatalisador em 50 mL de solução de rodamina B (5 mgL⁻¹) e o sistema foi mantido sob agitação constante.

Os ensaios utilizando os filmes foram realizados imergindo as peças dos filtros cerâmicos porosos nos quais os filmes de TiO₂ e TiO₂:Ag foram

depositados, no béquer contendo 0,05 L de solução 5 mgL^{-1} de rodamina B. O sistema foi mantido sem agitação.

A eficiência da degradação foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Otimização das Condições de Síntese do Pós de TiO₂

As FIGURAS 4.1 a 4.4 apresentam os difratogramas referentes aos pós obtidos em pHs 1 e 7, nas razões molares para Ti e ácido cítrico 1:1,5; 1:2; 1:3 e 1:4 e tratados termicamente a 300, 400, 500, 600 e 700°C.

Síntese 1:1,5:

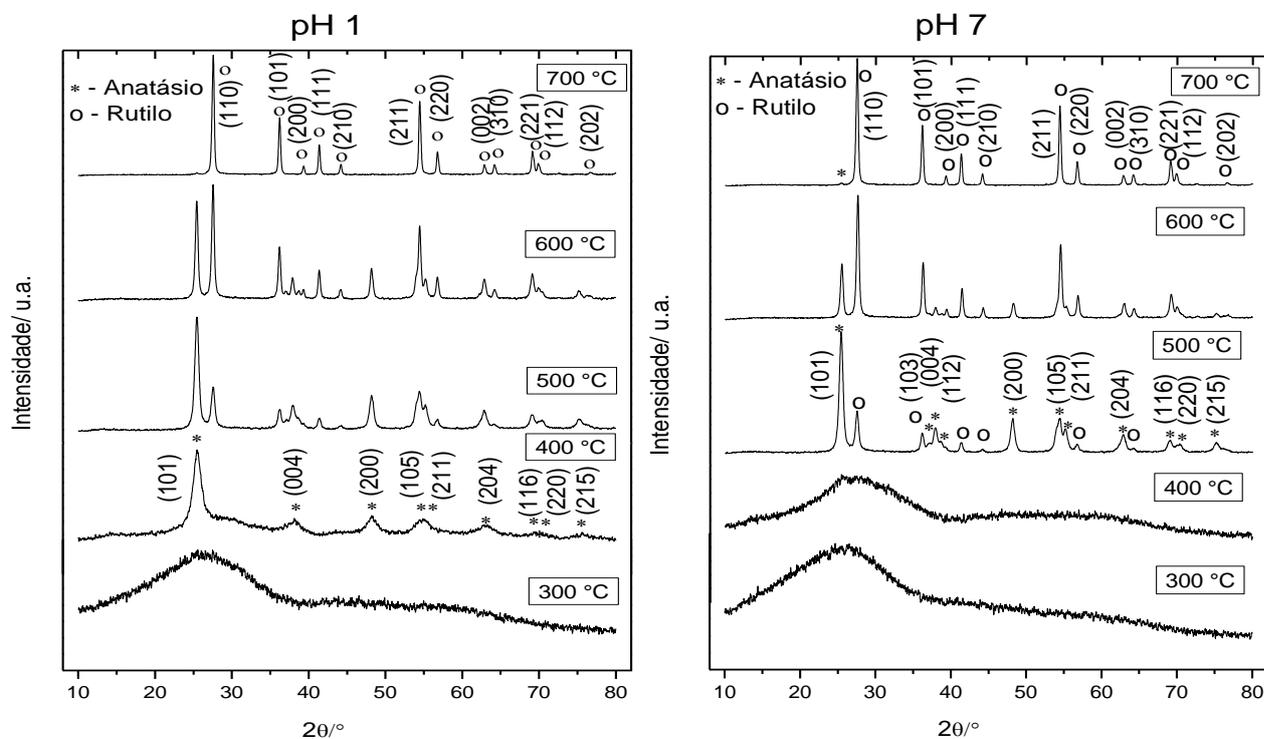


FIGURA 4.1 - Difratogramas de DRX dos pós de TiO₂ sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:1,5. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7.

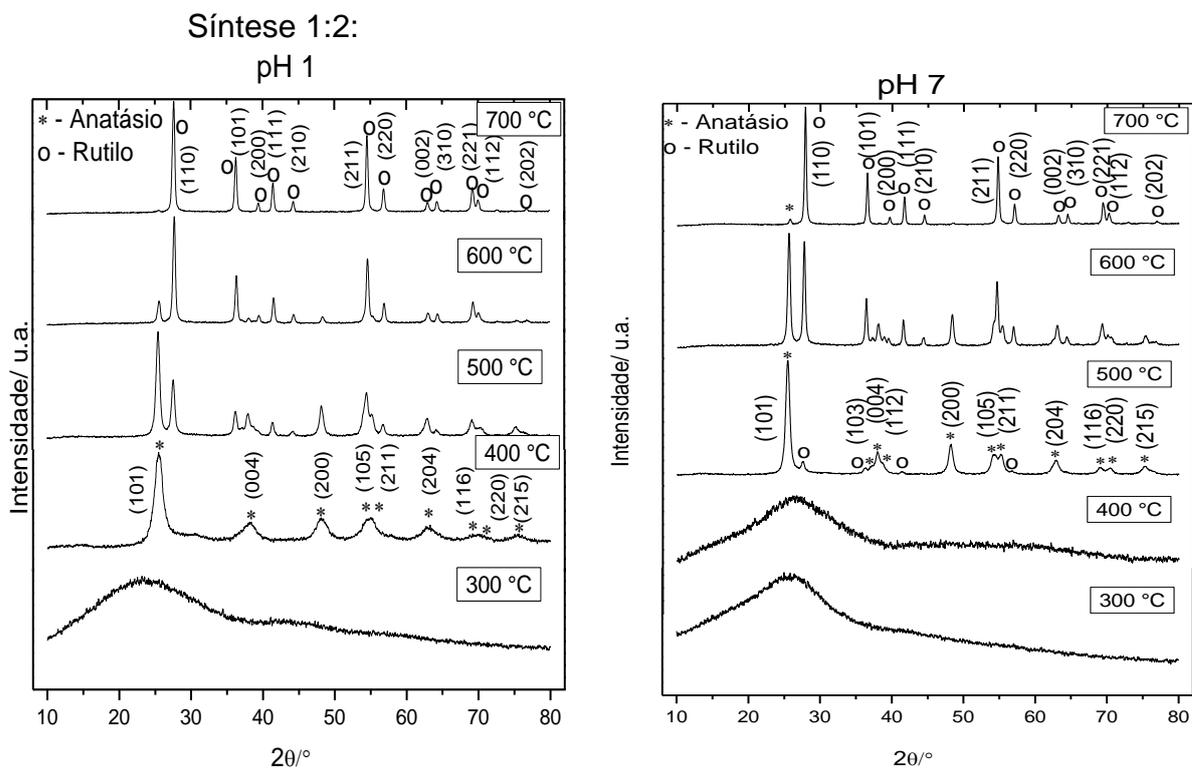


FIGURA 4.2 - Difratomogramas de DRX dos pós de TiO_2 sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:2. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7.

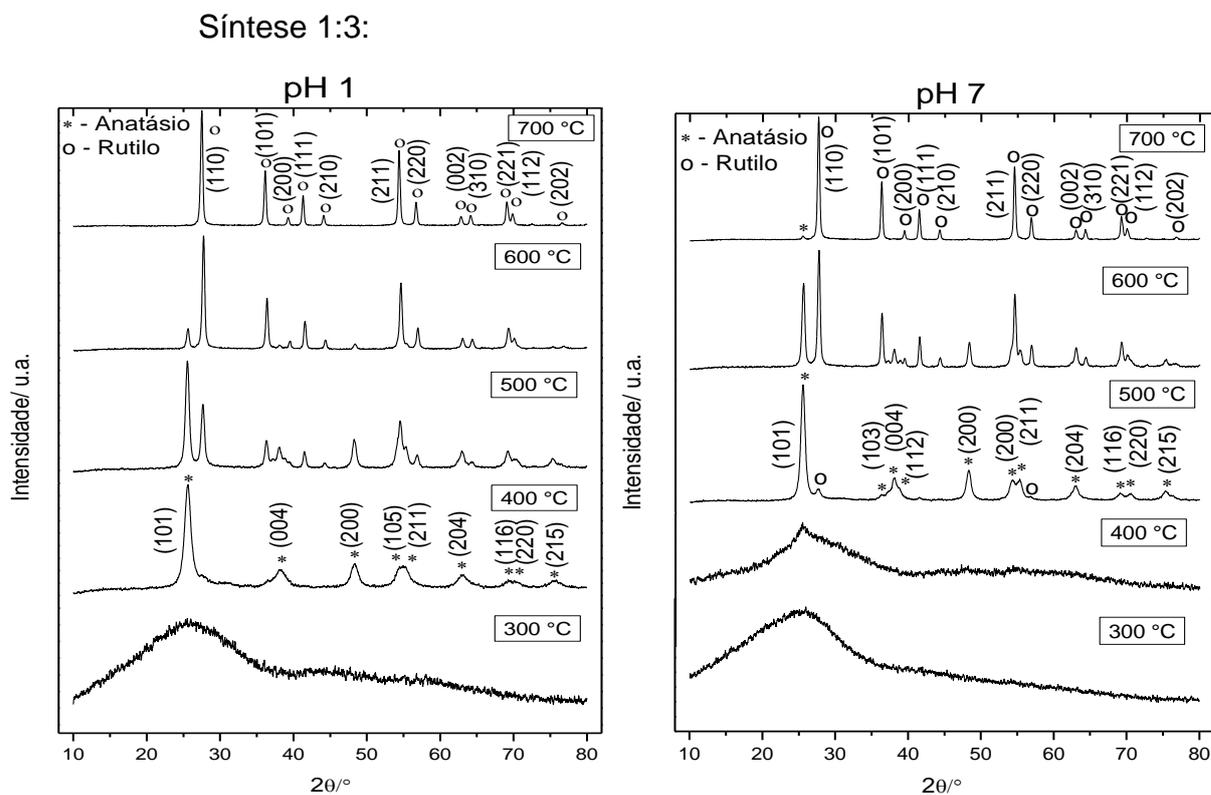


FIGURA 4.3 - Difratomogramas de DRX dos pós de TiO_2 sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:3. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7.

Síntese 1:4

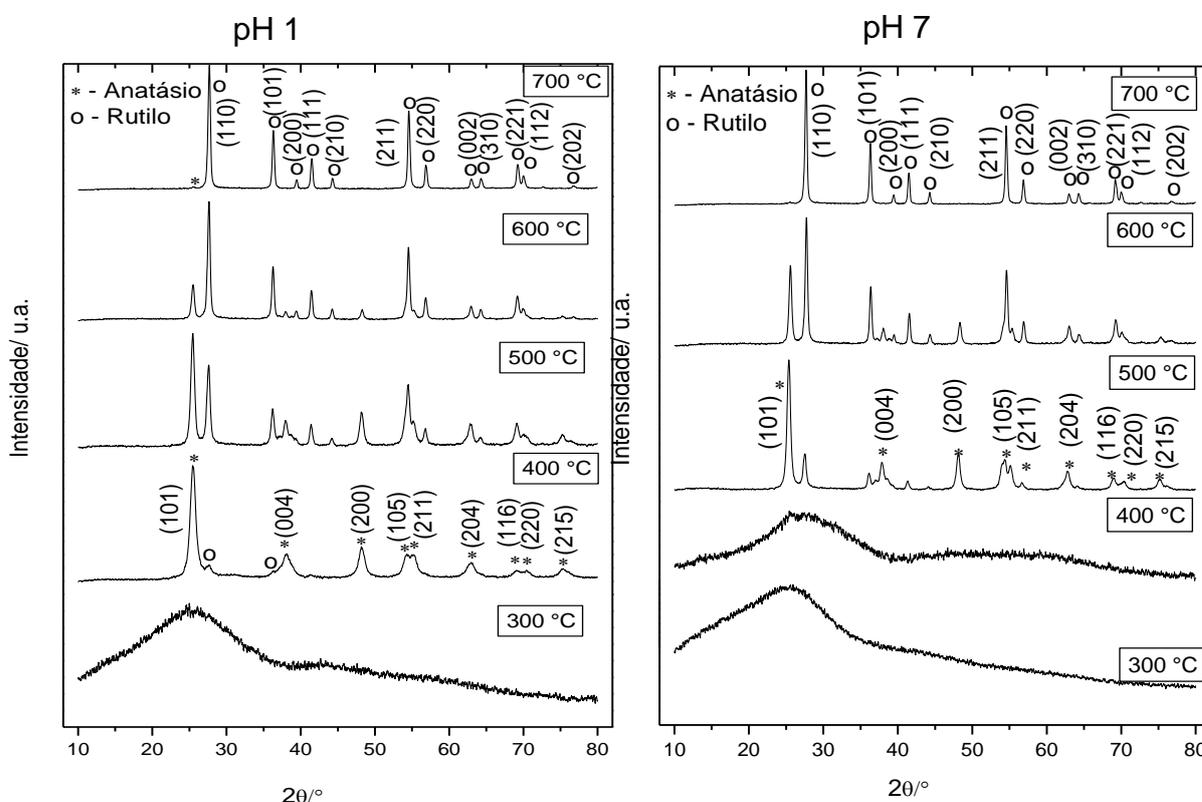


FIGURA 4.4 - Difratomogramas de DRX dos pós de TiO_2 sintetizados utilizando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico igual à 1:4. À esquerda em pH 1 e à direita em pH 7.

A evolução do processo de cristalização da fase de TiO_2 pode ser observada pelos resultados de DRX apresentados nas FIGURAS 4.1 a 4.4. De acordo com os difratogramas, observa-se que para todas as condições de síntese, na temperatura de tratamento térmico de 300°C as amostras ainda encontram-se desordenadas.

Para as amostras sintetizadas em pH 1, o início da cristalização ocorre em 400°C , com o surgimento predominantemente da fase anatásio, com os picos em 2θ de 25.2 a 75° , os quais podem ser observados de acordo com os índices de Miller descritos nas FIGURAS 4.1 a 4.4 (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS, No. 21-1272*)⁷⁵. Entretanto, na temperatura de tratamento térmico de 400°C é observado também o pico de maior intensidade da fase rutilo, em 27° indexado como (110) (JCPDS, No. 21-1276)⁷⁵. Com o aumento da temperatura de calcinação acima de 500°C , pode-se observar um aumento da fase

rutilo, comprovada pelo aumento da intensidade relativa dos picos referentes a esta fase, seguido de uma melhor definição dos mesmos. Observa-se que, em 700°C a fase rutilo é predominante em todas as amostras com os picos de alta intensidade em 2θ de 27 a 78°, os quais podem ser observados de acordo com os índices de Miller descritos nas FIGURAS 4.1 a 4.4 (JCPDS, No. 21-1276). A transição de fase de anatásio para rutilo ocorre uma vez que a fase rutilo é termodinamicamente mais estável que a fase anatásio^{76,77}.

Para as amostras sintetizadas em pH 7, observa-se que nas temperaturas de tratamento térmico de 300 e 400°C as amostras ainda encontram-se num alto grau de desordem, sendo que o início da cristalização ocorre em 500°C, com a formação da fase rutilo.

Este comportamento pode ser devido a que, em baixos valores de pH, há uma maior facilidade na eliminação de orgânicos⁷⁸. A qual é comprovada pela menor temperatura inicial para a formação de fase. Isto porque, o meio ácido há um afastamento entre os grupos citratos, o facilita sua liberação em baixas temperaturas de calcinação, a qual neste trabalho foi de 400°C. Após a liberação do excesso de citratos, a energia adicional é utilizada na cristalização dos pós e formação de fase, uma vez que a energia, em forma de temperatura ainda é baixa, esta proporciona a formação predominantemente da fase anatásio.

Entretanto, o pH 7 favorece a aproximação dos grupos citratos, facilitando a formação e estabilidade da resina polimérica⁷⁸. Deste modo, é necessária uma maior energia para liberar os orgânicos, ou seja, temperaturas mais elevadas, qual neste trabalho foi de 500°C, e iniciar a cristalização e formação de fase dos pós. Por consequência da alta temperatura e da estabilidade termodinâmica da fase rutilo, o início da cristalização ocorre com a formação predominante de fase rutilo para este valor de pH.

Conclui-se a partir destes resultados, que utilizando o método dos precursores poliméricos, o meio reacional constituído em pH 1 e temperaturas de tratamento térmico de 400°C são indicados para a obtenção de pós de TiO₂ na fase anatásio, a qual é desejada neste projeto, pois a mesma apresenta maior eficiência fotocatalítica, quando comparada a fase rutilo, de acordo com a literatura¹⁴⁻¹⁶.

Para a determinação da relação molar entre o ácido cítrico e o cátion Ti, que favorece a obtenção de pós de TiO₂ com melhor atividade fotocatalítica, os pós calcinados à 400°C e sintetizados em pH 1, variando a proporção molar entre o

titânio e o ácido cítrico, foram aplicados na degradação do corante rodamina B. O gráfico de absorção na região de 450 a 600 nm, referente ao ensaio fotocatalítico é apresentado na FIGURA 4.5.

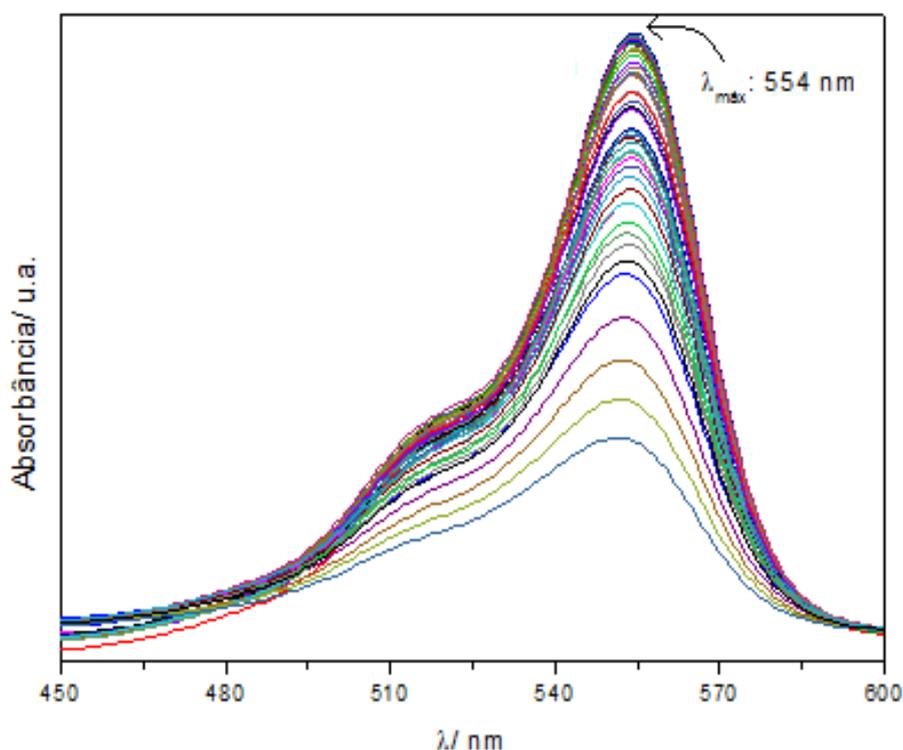


FIGURA 4.5 – Espectro UV-Vis do corante rodamina B e o perfil de decaimento da intensidade máxima sob exposição sob luz UVC por 230 minutos, utilizando os pós de TiO₂ sintetizados variando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico, a pH 1 e a temperatura de calcinação de 400°C.

A FIGURA 4.5, apresenta os espectro UV-Vis do corante rodamina B e o perfil de decaimento da intensidade máxima com o tempo de exposição sob luz UVC, observa-se que não há formação de novas bandas que absorvam próximo a região de absorção máxima da rodamina B, isto garante confiabilidade aos valores de concentração obtidos pela técnica.

A determinação quantitativa da concentração de rodamina B com o tempo de exposição sob luz UVC foi determinada de acordo com a lei de Beer-Lambert, a qual prediz que a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende diretamente da concentração do soluto^{79,80}.

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

(EQUAÇÃO 4.1)

Em que A representa a absorvância medida por espectrofotometria UV-Vis, ϵ o coeficiente de absorção, ou absortividade, L o percurso óptico percorrido pela radiação através da amostra e C a concentração da solução.

Na FIGURA 4.6, são apresentadas as curvas de degradação para a rodamina B em função do tempo de exposição sob luz UVC, utilizando os pós de TiO_2 sintetizados variando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico, em pH 1 e a temperatura de tratamento térmico de 400°C

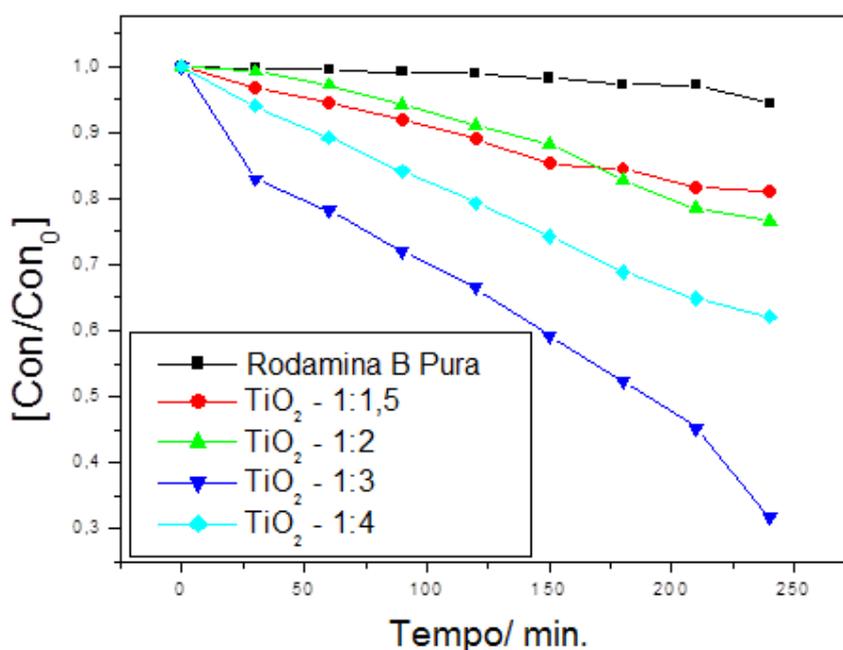


FIGURA 4.6 - Curvas de degradação para a rodamina B em função do tempo de exposição UVC, utilizando os pós de TiO_2 sintetizados variando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico, a pH 1 e a temperatura de tratamento térmico de 400°C .

De acordo com o gráfico da fotodegradação do corante rodamina B apresentado na FIGURA 4.6, observa-se que os pós sintetizados na proporção molar de 1:3 apresentam maior eficiência fotocatalítica de degradação. Este resultado indicou as condições de síntese para a obtenção dos pós de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$. Os quais foram obtidos em pH 1, temperatura de tratamento térmico de 400°C e proporção molar de 1:3, uma vez que, nestas condições são obtidos pós de TiO_2 com fase cristalográfica predominante anatásio e maior eficiência fotocatalítica.

4.2 - Caracterização Estrutural e Morfológica dos Pós de TiO₂ e TiO₂:Ag

Os DRX dos pós de TiO₂:Ag variando a porcentagem de Ag em 0,5; 1; 3 e 5% em mol, são apresentados na FIGURA 4.7.

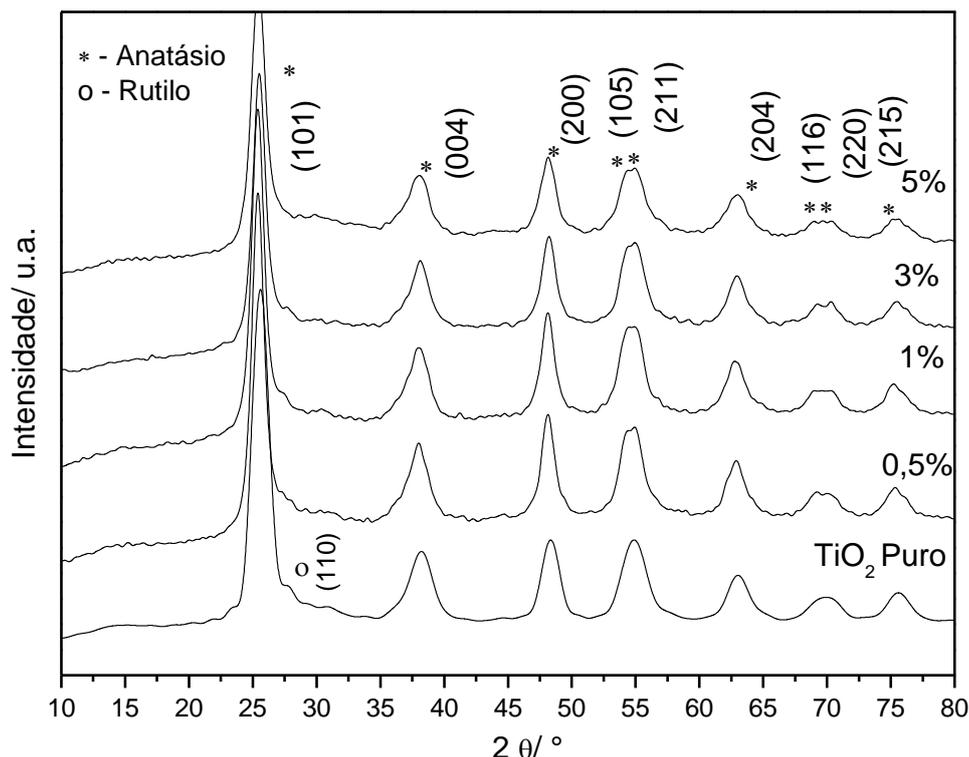


FIGURA 4.7 - Difratoformas de raios X dos pós de TiO₂:Ag sintetizados variando a porcentagem em mol de Ag, na razão molar do Ti: Ácido Cítrico 1:3, a pH 1 e a temperatura de calcinação de 400°C.

De acordo com os difratogramas apresentados na FIGURA 4.7, observa-se a formação predominante de TiO₂ na fase anatásio. Entretanto, pode-se observar também a formação de uma pequena quantidade de fase rutilo, a qual pode ser associada à presença do pico em aproximadamente 27°.

Observa-se também que não ocorre a formação dos picos da prata metálica ou na forma de óxido de prata, isto pode ser devido a baixa quantidade de prata utilizada, pode estar associado à entrada da Ag no retículo cristalino do TiO₂ ou relacionado à formação de Ag metálica homogeneamente distribuído na superfície do TiO₂^{81,82}.

Com o propósito de determinar se houve a formação de Ag metálica, por meio do método dos precursores poliméricos, foi realizada a síntese da solução de Ag pura, e TiO_2 com 50% em mol de Ag. Os difratogramas dos pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos, e tratados termicamente a 400°C por 2 horas, são apresentados na FIGURA 4.8. A título de comparação foi inserido também o difratograma para os pós de TiO_2 puro.

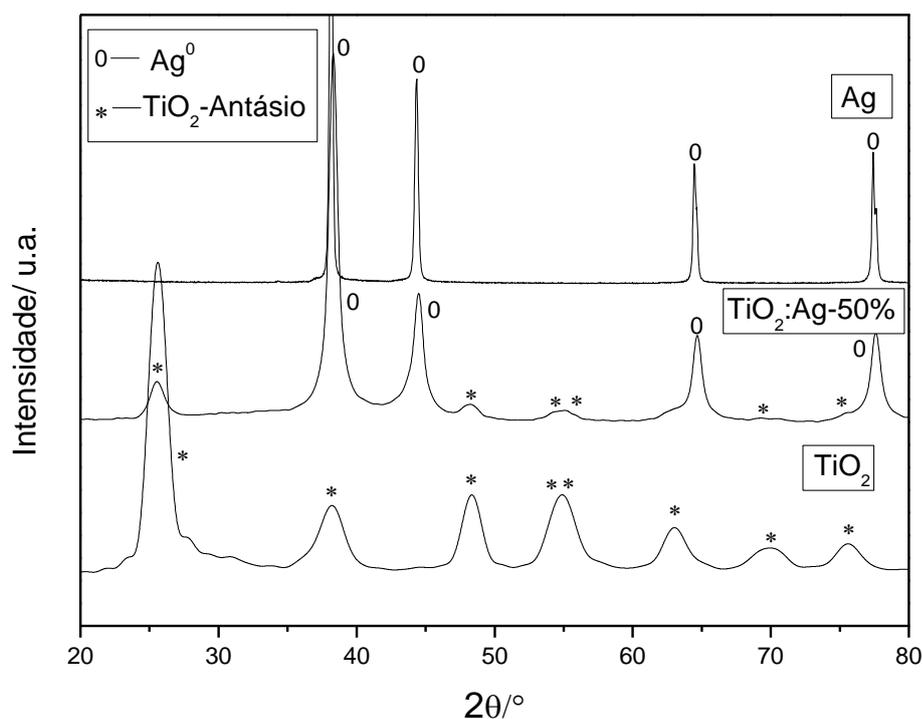


FIGURA 4.8 - Difratogramas para os pós de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ (50% em mol de Ag) e Ag metálica, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente à 400°C .

Nos difratogramas apresentados na FIGURA 4.8, os 4 picos, indicados pelo símbolo (o), para os pós de Ag em 2θ de $38,4$ a $77,7^\circ$, foram indexados com os índices de Miller, como (111), (200), (220) e (311), respectivamente, pela fixa JCPDS No. 65-2871, correspondendo à Ag metálica, cúbica de face centrada. Este resultado sugere que, utilizando o método dos precursores poliméricos é obtido Ag metálica. A mesma é formada e observada no difratogramas de DRX dos pós de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ (50% em mol de Ag), a qual pode ser observada devido a porcentagem em massa ser suficiente para a detecção no equipamento. A redução do Ag^+ para Ag^0 , ocorre durante a calcinação da resina precursora. Isto pode ser explicado devido a que

neste processo é gerada uma grande quantidade de CO e CO₂, o qual forma uma atmosfera redutora.

Uma informação que corrobora com essa ideia foi publicada por Serry et al.⁴⁶. Estes autores afirmam que, devido ao raio atômico dos íons Ag⁺ (126 pm) ser muito maior que o do Ti⁴⁺ (68 pm). Os íons Ag⁺ não entram na rede do TiO₂. E deste modo, durante a calcinação os íons de Ag⁺ podem ser uniformemente dispersos e gradualmente migrarem do volume do TiO₂ para a superfície, resultando na formação de Ag metálica depositados na superfície do TiO₂^{46, 81}.

Estes resultados também foram reportados por Malagutti et al.⁵⁵, os quais, utilizando o método dos precursores poliméricos, obtiveram filmes finos nanoestruturados de TiO₂ e TiO₂:Ag com diferentes concentrações de Ag. Para determinação da valência da prata, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Foi observado que o pico 3d_{5/2} da Ag aparece em 368,1 eV, indicando portanto a formação de prata metálica e que a mesma não entrou no retículo cristalino do TiO₂, permanecendo na superfície do mesmo na forma de Ag metálica^{83, 55}.

Portanto, com base nos resultados obtidos neste trabalho (Figura 4.8) e os resultados reportados na literatura^{46, 55, 81, 82} utilizado o mesmo método de síntese, pode-se sugerir que houve a formação de Ag metálica nos pós de TiO₂:Ag obtidos. As medidas de área superficial para os pós de TiO₂ e TiO₂:Ag são apresentados na FIGURA 4.9.

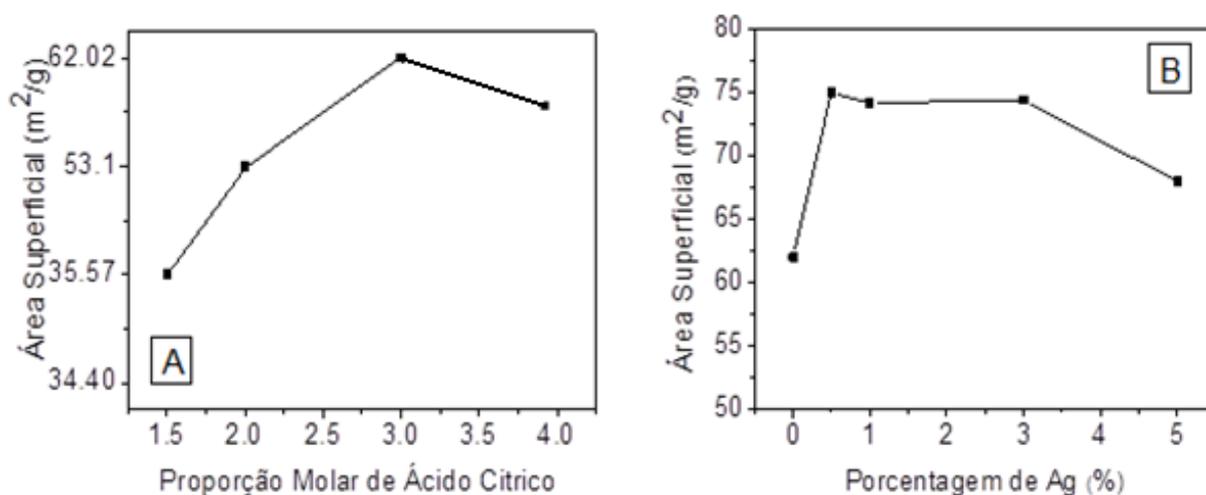


FIGURA 4.9 - A: variação da área superficial dos pós de TiO₂ sintetizados em diferentes proporções molares de Ti: Ácido Cítrico. B: variação da área superficial dos pós de TiO₂ sintetizados em diferentes porcentagens de Ag.

A partir dos gráficos apresentados na FIGURA 4.9 para os pós de TiO_2 sintetizados em diferentes proporções molares de Ti: Ácido Cítrico, observa-se que com o aumento da proporção molar há um aumento da área superficial, ou seja, há uma diminuição no tamanho das partículas.

Para os pós de TiO_2 : Ag, observa-se que, em relação ao TiO_2 puro houve um aumento da área superficial com a adição de Ag, entretanto o aumento da concentração da Ag não afetou significativamente no crescimento das partículas, a qual manteve-se constante em aproximadamente $74 \text{ m}^2/\text{g}$.

Este resultado indica que a presença de Ag favorece a diminuição do tamanho de partículas do TiO_2 , em relação ao material puro. Isto pode ser atribuído ao fato de que a Ag situa-se na superfície do TiO_2 , deste modo, durante a calcinação, esta minimiza o transporte de massa, inibindo o crescimento das mesmas.

Pode se observar também, que os valores de área superficial estão de acordo com os resultados de degradação, uma vez que, os pós com maiores valores de área superficial, (TiO_2 obtido na proporção molar de 1:3 e TiO_2 com 1% em mol de Ag) apresentaram melhores eficiências fotocatalíticas. Isto porque, para o caso de catalisadores aplicados em processos heterogêneos, o aumento da área superficial gera um aumento na quantidade de sítios ativos na superfície do material, o que aumenta a cinética de reação ²⁹.

A FIGURA 4.10 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os pós de TiO_2 variando a proporção molar do cátion Ti e o ácido cítrico.

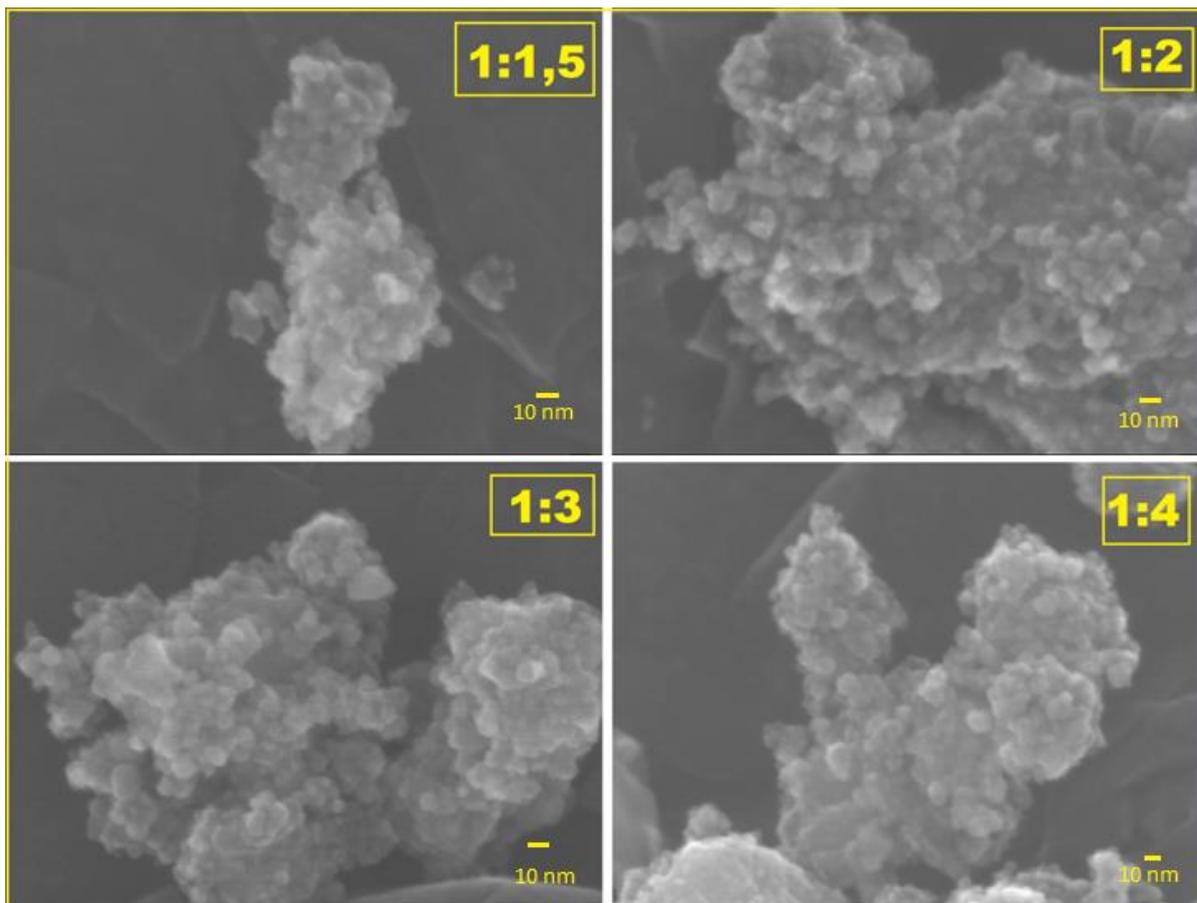


FIGURA 4.10 - Imagens de microscopia eletrônica dos pós de TiO_2 sintetizados variando a razão molar do Ti: Ácido Cítrico em pH 1 e à temperatura de calcinação de 400°C .

De acordo com a FIGURA 4.10, pode-se observar que, em todas as amostras, houve a formação de aglomerados com as nanopartículas de TiO_2 aproximadamente esféricas. O diâmetro médio destas partículas está em torno de 10 à 20 nm para todas as amostras, não sendo possível determinar com precisão, devido à resolução das imagens obtidas. Pode-se observar também que a variação na razão entre o ácido cítrico e o Ti^{4+} não provocou alterações significativas no tamanho, forma e estado de aglomeração das amostras, que possam ser observadas nessas imagens.

Na FIGURA 4.11 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os pós de TiO_2 variando a porcentagem molar de Ag.

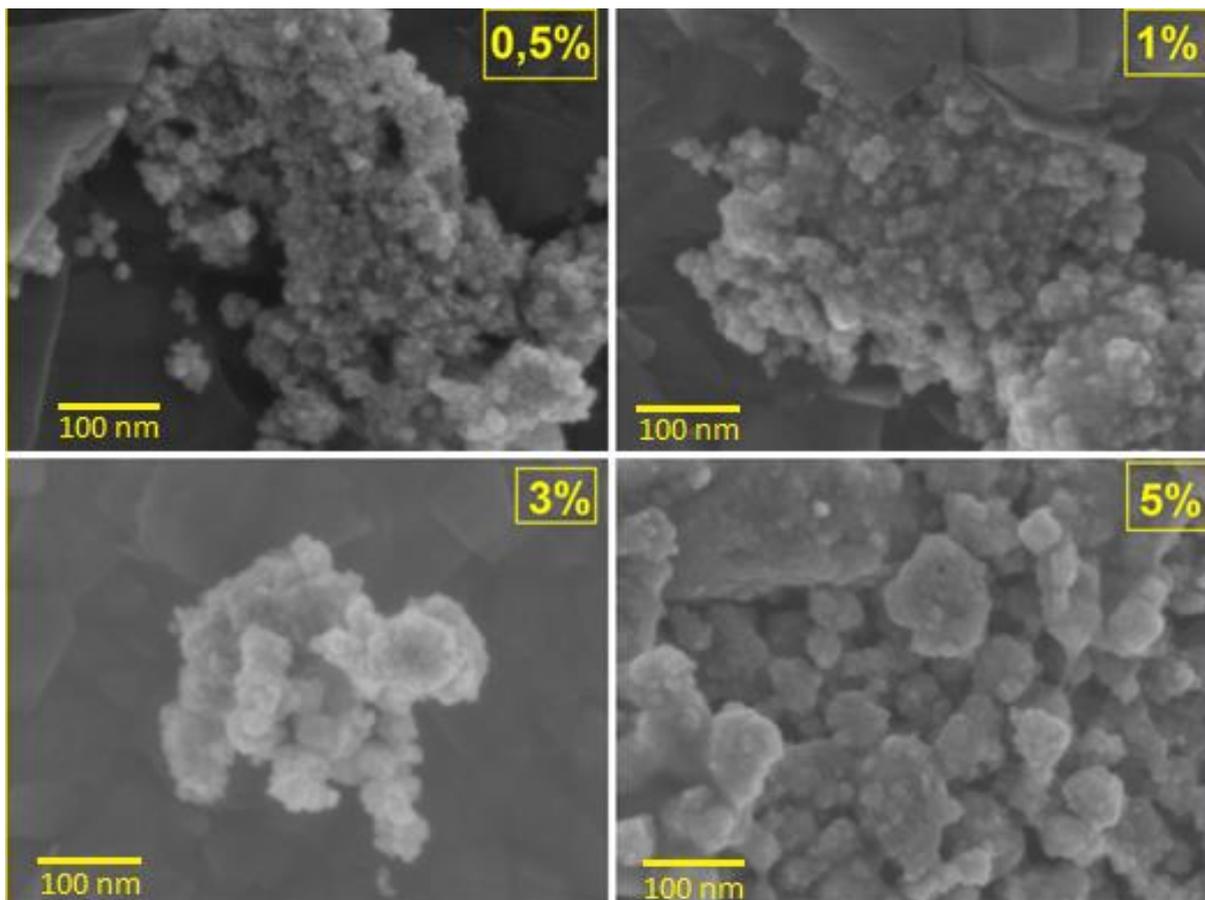


FIGURA 4.11 - Imagens de microscopia eletrônica dos pós de TiO_2 sintetizados variando a porcentagem de Ag.

De acordo com a FIGURA 4.11, observa-se que, em todas as amostras de TiO_2 com Ag, houve a formação de aglomerados com as nanopartículas aproximadamente esféricas. Entretanto, pode-se concluir que o aumento na proporção molar de Ag não provocou mudanças na forma e na aglomeração das partículas.

As medidas de reflectância para os pós de TiO₂, puro e com Ag, são apresentadas na FIGURA 4.12.

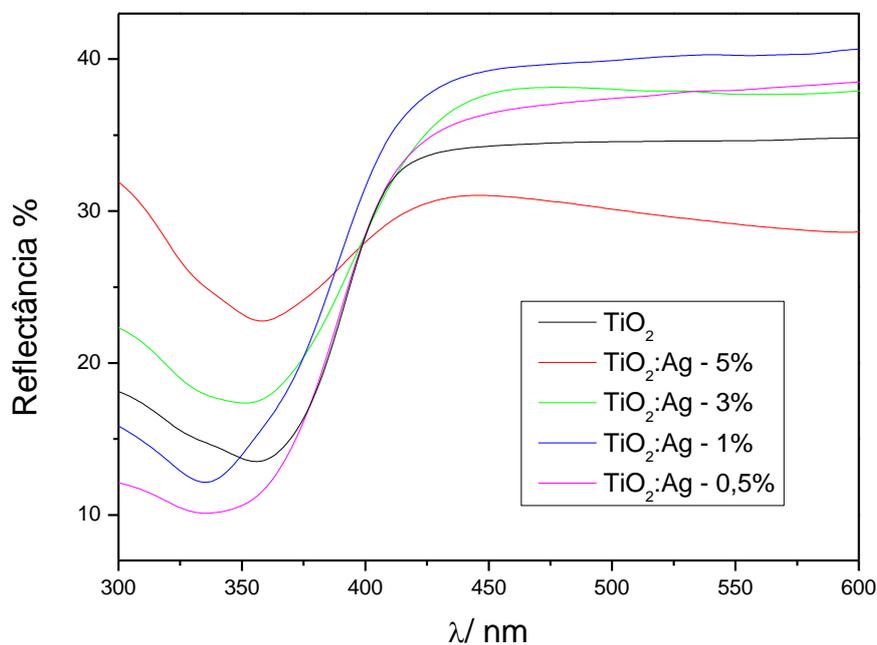


FIGURA 4.12 - Medidas de reflectância para os pós de TiO₂, puro e com Ag.

A partir dos gráficos de reflectâncias apresentados na FIGURA 4.12, e utilizando a EQUAÇÃO 3.3, plotaram-se os gráfico de $(F(R_{\infty})hv)^{1/2}$ versus hv para os pós de TiO₂ puro e com Ag. As medidas do E_{gap} foram determinadas traçando uma tangente à reta obtida pelo gráfico⁷⁰.

Para uma melhor compreensão da variação do valor do E_{gap} dos pós de TiO₂ com a porcentagem de Ag utilizada, foi feito o gráfico de E_{gap} versus porcentagem de Ag, FIGURA 4.13.

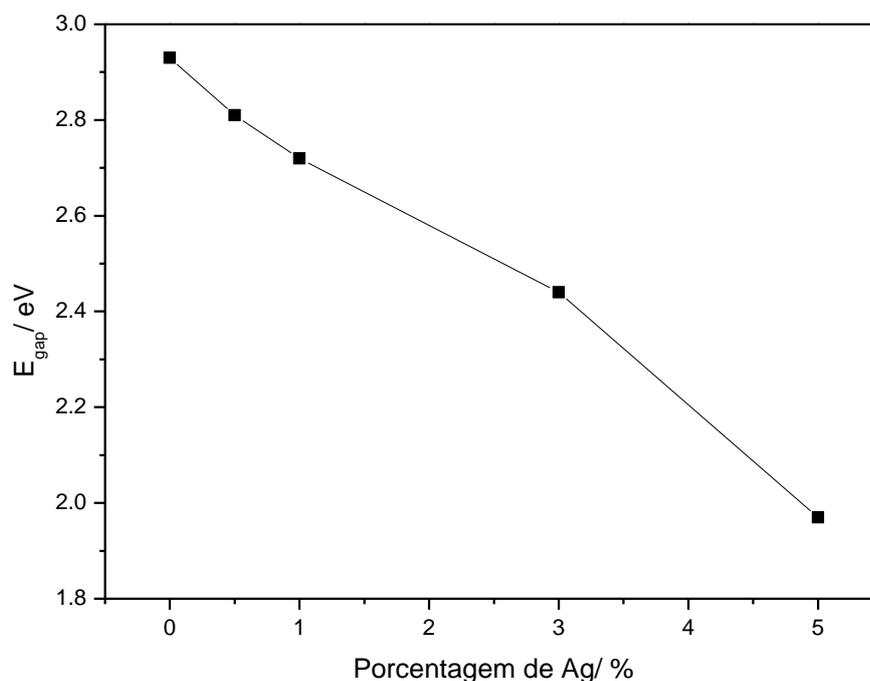


FIGURA 4.13: Variação do valor do *gap* dos pós de TiO_2 com a porcentagem de Ag adicionado ao TiO_2 .

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 4.13, conclui-se que a adição de Ag desloca o E_{gap} para valores menores de energia, com o aumento da quantidade de Ag. Segundo, Hou et. al.⁸⁴, o deslocamento do E_{gap} para menores valores de energia, para os pós de TiO_2 com Ag, é devido à sinergia entre os orbitais 4d da Ag com os orbitais 3d do Ti, o qual diminui a energia do *bandgap*, deslocando-o para o visível³⁰.

A energia de *bandgap* é um parâmetro relevante para o processo fotocatalítico, uma vez que quanto menor o E_g do material, este necessitará de luz de menor energia para ativá-lo, podendo eventualmente ser empregada a luz visível para tal processo⁸⁵. Observa-se que no gráfico apresentado na FIGURA 4.14, referente à degradação da rodamina B, à luz visível, os pós de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ apresentam uma considerável eficiência fotocatalítica. O aumento de Ag provoca uma diminuição proporcional ao E_{gap} , esperava-se, portanto que os pós de TiO_2 com maiores quantidades de Ag apresentasse maior eficiência fotocatalítica. Entretanto os efeitos gerados do excesso de Ag, sobrepõem-se ao efeito de E_{gap} .

Para a determinação da melhor concentração de Ag à ser adicionada os pós de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, contendo diferentes proporções molares de Ag foram utilizados

na fotodegradação da rodamina B, o teste foi realizado sob luz UVC e visível. Os gráficos da degradação estão apresentados na FIGURA 4.14.

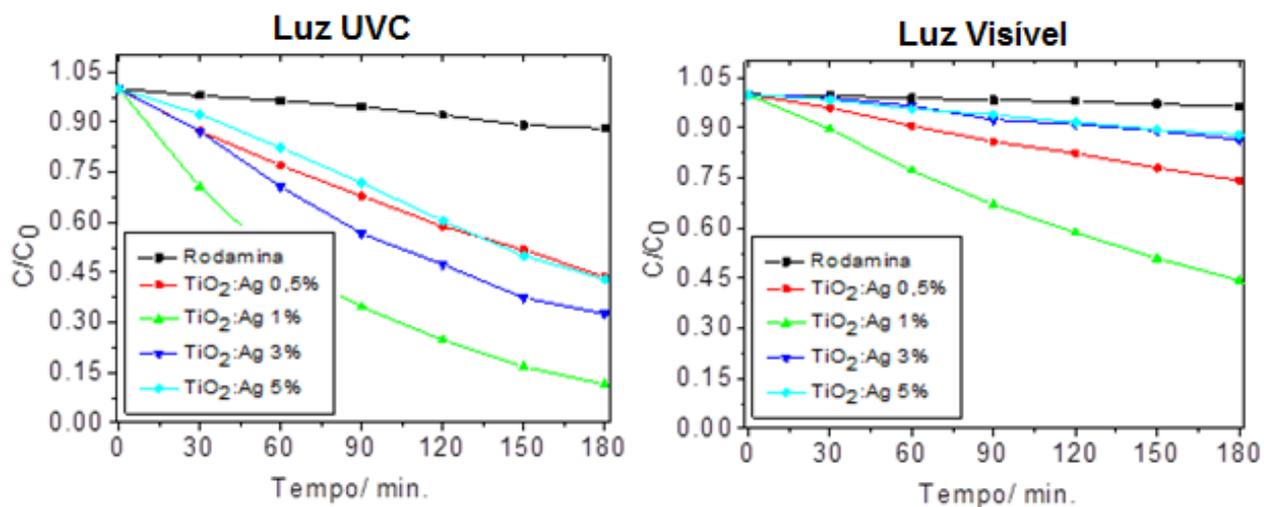


FIGURA 4.14 - Gráfico da fotodegradação realizado sob luz UVC e visível do corante rodamina B utilizando os pós de TiO₂ com diferentes porcentagens de Ag.

De acordo com os gráficos apresentados na FIGURA 4.14 observa-se que há uma quantidade em mol de Ag considerada ideal, a ser adicionada ao TiO₂, na qual obtém-se um máximo de eficiência fotocatalítica. Neste trabalho, a quantidade foi de 1% em mol de Ag. Pode-se observar também que com o aumento da quantidade de Ag de 0,5 % para 1% há um aumento da eficiência fotocatalítica, entretanto o aumento da quantidade de Ag acima de 3% provoca uma diminuição da eficiência fotocatalítica. Os resultados se repetem para o ensaio realizado à luz UV e visível. Entretanto, a eficiência fotocatalítica sob luz UVC é maior, conforme esperado. Isto porque, apesar de a Ag ter deslocando o gap do TiO₂ para o visível, FIGURA 4.12, os feixes UVC são mais energéticos, o que aumenta o rendimento da porcentagem de elétrons excitados, e portanto a eficiência do processo fotocatalítico.

Segundo Malagutti et al.⁵⁵, a Ag em excesso cobre os sítios reacionais ativos do catalisador, diminuindo a atividade fotocatalítica, com a diminuição da incidência de radiação sobre as partículas de TiO₂. Este fato pode ser atribuído ao presente trabalho, uma vez que os valores superiores de porcentagem molar de prata resultaram em uma diminuição da resposta fotocatalítica do material.

Além disto, Zheng et al.⁸², afirmam que, devido ao fato de que o excesso de partículas e aglomerados de Ag depositadas sobre as nanopartículas de TiO₂ serem carregados negativamente, os buracos formados na banda de valência do TiO₂ podem ser aprisionados pelas partículas Ag, impedindo que estes reagem com a água e produtos orgânicos, diminuindo portanto a eficiência fotocatalítica dos mesmos.

Serry et al.⁴⁶ afirmam que o excesso de Ag gera 3 efeitos principais que diminuem a eficiência fotocatalítica: (i) o excesso de Ag atua como uma barreira que impede a absorção de luz pelo TiO₂, (ii) impede que o poluente orgânico entre em contato com a superfície do TiO₂ e (iii) o excesso de Ag pode tornar-se um centro importante para recombinação elétron-buraco.

Desta maneira, verifica-se que a avaliação da concentração de prata na resposta fotocatalítica é uma etapa fundamental para a eficácia do processo. Esses efeitos gerados pelo excesso de Ag podem ter ocorrido neste trabalho, o que explica a baixa eficiência fotocatalítica dos pós de TiO₂ com 3 e 5% de Ag.

Portanto, pode-se concluir que utilizando o método dos precursores poliméricos para a obtenção dos filmes de TiO₂ com Ag, deve-se utilizar um solução polimérica precursora, obtida em pH 1, em uma proporção molar de ácido cítrico: Ti de 1:3, com 1% em mol de Ag e tratados termicamente em 400°C por 2 horas, visto que estes parâmetros proporcionam a obtenção de pós de TiO₂:Ag predominantemente na fase anatásio e com maior eficiência fotocatalítica.

4.3 - Caracterização do Substrato Cerâmico Poroso

Na FIGURA 4.15 são apresentadas as imagens de MEV da superfície dos substratos cerâmicos porosos utilizados na deposição dos filmes de TiO₂ e TiO₂:Ag.

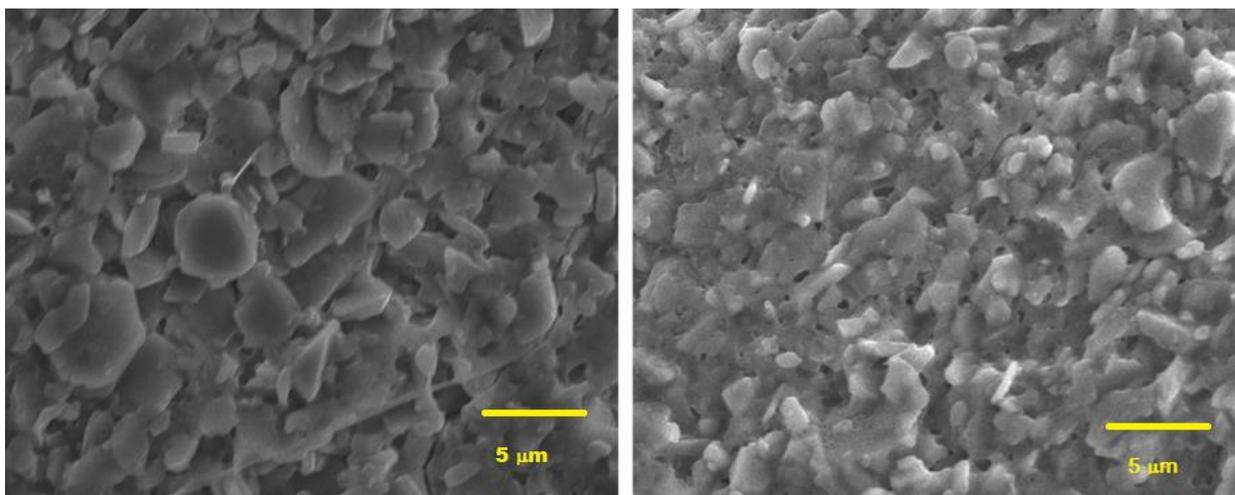


FIGURA 4.15 - Imagens de MEV da superfície dos substratos cerâmicos porosos, utilizados na deposição dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$.

Observa-se que os substratos cerâmicos são constituídos de grãos com larga distribuição de tamanhos, e que os mesmos apresentam uma superfície altamente rugosa, com a presença de micro poros. Foram realizadas análises por dispersão de energia (MEV/EDS) dos substratos cerâmicos, afim de determinar a composição química dos mesmos. O gráfico obtido é apresentado na FIGURA 4.16.

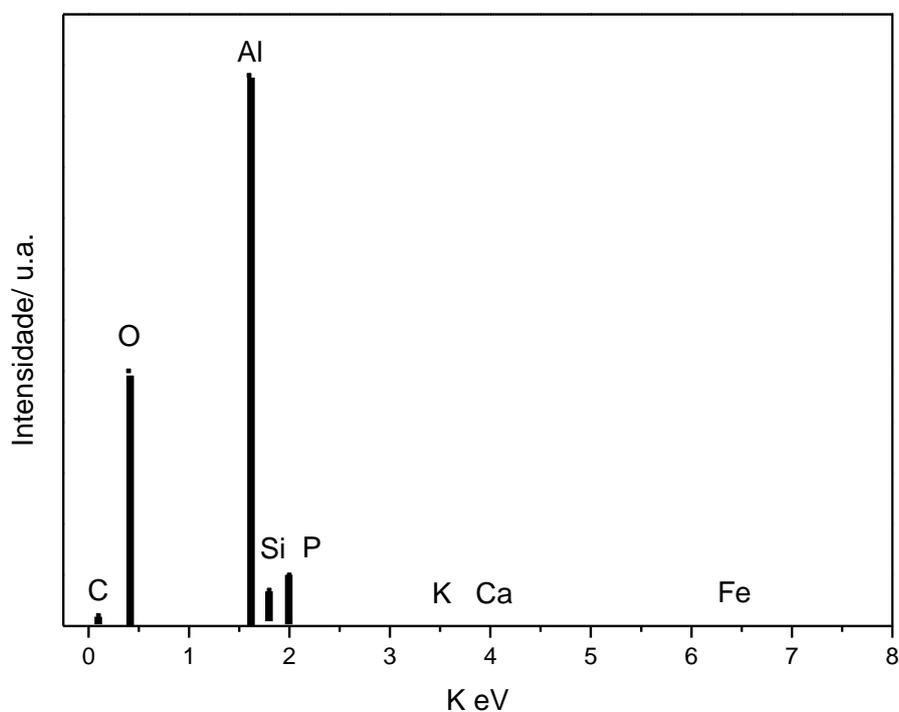


FIGURA 4.16 - Análises por dispersão de energia do substrato cerâmico.

O resultado de EDS indica que o material é composto majoritariamente de Al e O, contendo pequenas quantidades de P, foram obtidas medidas de DRX dos filtros cerâmico. O difratograma obtido, juntamente com uma possível indexação de fase dos componentes químicos é apresentado na FIGURA 4.17.

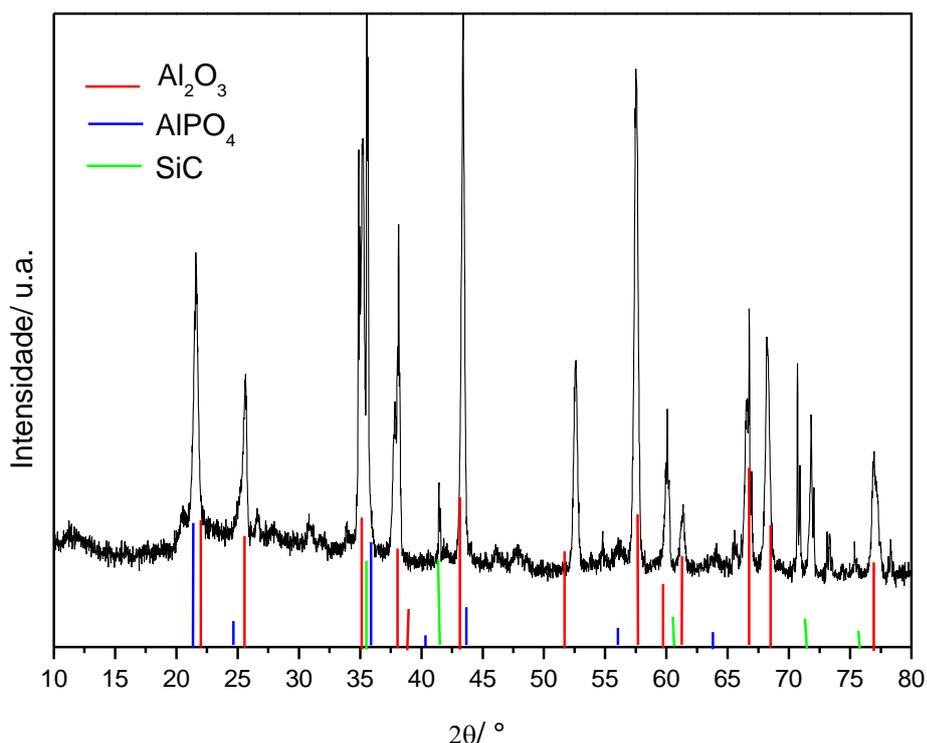


FIGURA 4.17 - Difratograma dos filtros cerâmicos utilizados como substrato para os filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$.

A partir dos resultados de EDS (FIGURA 4.16), juntamente com o difratogramas do substrato (FIGURA 4.17), podê-se concluir que os filtros cerâmicos podem ser constituídos com fases cristalinas baseadas em compostos de Al_2O_3 , AlPO_4 e SiC . Os demais picos que não foram indexados não foram encontrados no banco de dados empregado.

4.4 - Otimização das Condições de Síntese dos Filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$

Após ter definido que por meio do método dos precursores poliméricos os seguintes parâmetros: pH de síntese igual a 1, proporção molar ente o titânio:

ácido cítrico de 1:3, temperatura de tratamento térmico de 400°C e 1% em mol de Ag favorecem a obtenção de pós de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ predominantemente na fase anatásio e com a melhor atividade fotocatalítica, estes parâmetros foram utilizados na obtenção da solução precursora utilizada na obtenção dos filmes finos de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$. Nesta etapa foi verificada a influência do número de camadas, para tal, foram obtidos filmes com 2, 3, 5 e 7 camadas; da viscosidade da solução precursora, a qual foi variada em 15, 20 e 25 cP, e da porosidade do substrato cerâmico, variado em 10 e 15 ppi, frente a formação e eficiência fotocatalítica dos filmes finos de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$.

A fim de comparar a eficiência fotocatalítica dos filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$, foram preparados também filmes de TiO_2 . Na FIGURA 4.18 são apresentados os difratogramas obtidos para os filmes de TiO_2 variando a viscosidade da solução precursora em 15, 20 e 25 cP e o número de camadas igual a 5.

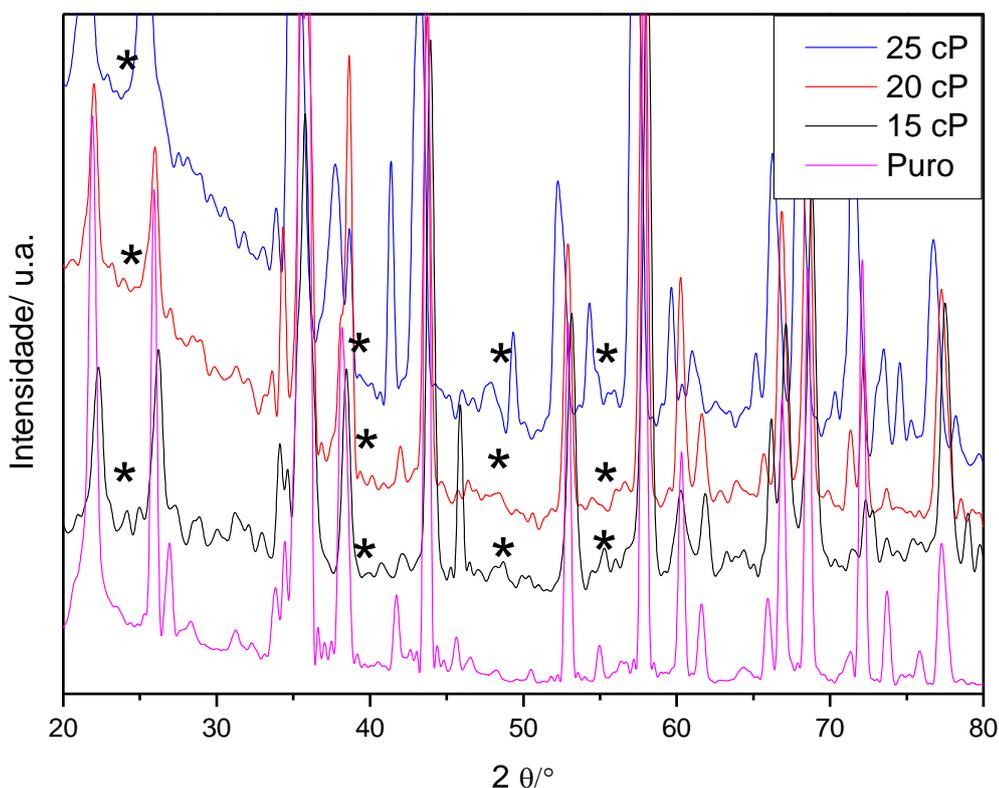


FIGURA 4.18 - Difratogramas dos filmes de TiO_2 obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora em 15, 20 e 25 cP e 5 camadas.

Nos difratogramas da FIGURA 4.18, o símbolo (*) representa onde deveriam ter sido encontrados os picos referentes ao TiO_2 . Entretanto, devido à superfície rugosa do substrato, ocorrem desvios na difração dos feixes de raios X, resultando na produção de ruídos e baixa intensidade dos planos difratados,

impossibilitando a identificação dos picos referentes ao filme de TiO_2 . O mesmo resultado de DRX é observado para os difratogramas referentes aos filmes de TiO_2 obtidos variando a viscosidade da solução precursora e o número de camadas igual a 3.

Na FIGURA 4.19 são apresentados os difratogramas obtidos para os filmes de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ obtidos variando a viscosidade da solução precursora e o número de camadas igual a 5.

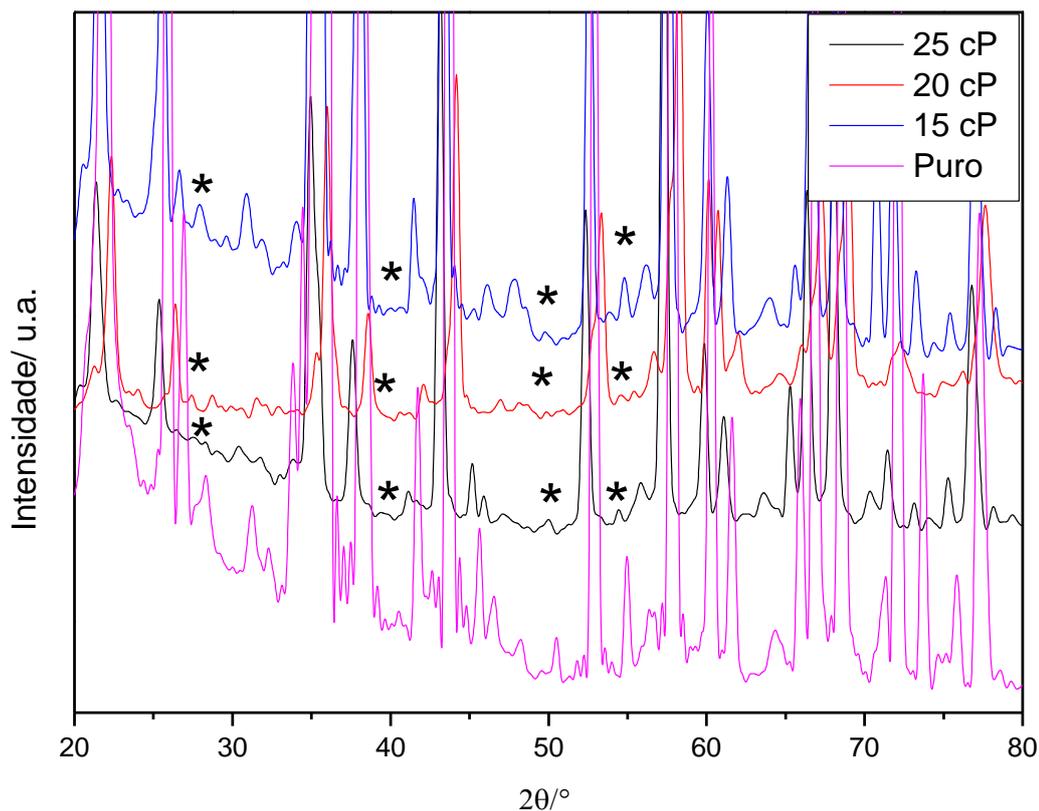


FIGURA 4.19 - Difratogramas dos filmes de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora em 15, 20 e 25 cP e 7 camadas.

Novamente, devido a alta rugosidade do substrato não foi possível a identificação dos picos referentes ao filme de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$. Na FIGURA 4.20 são apresentadas as imagens de MEV/EDS dos filmes de TiO_2 obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora, em 15, 20 e 25 cP, e o número de camadas em 3.

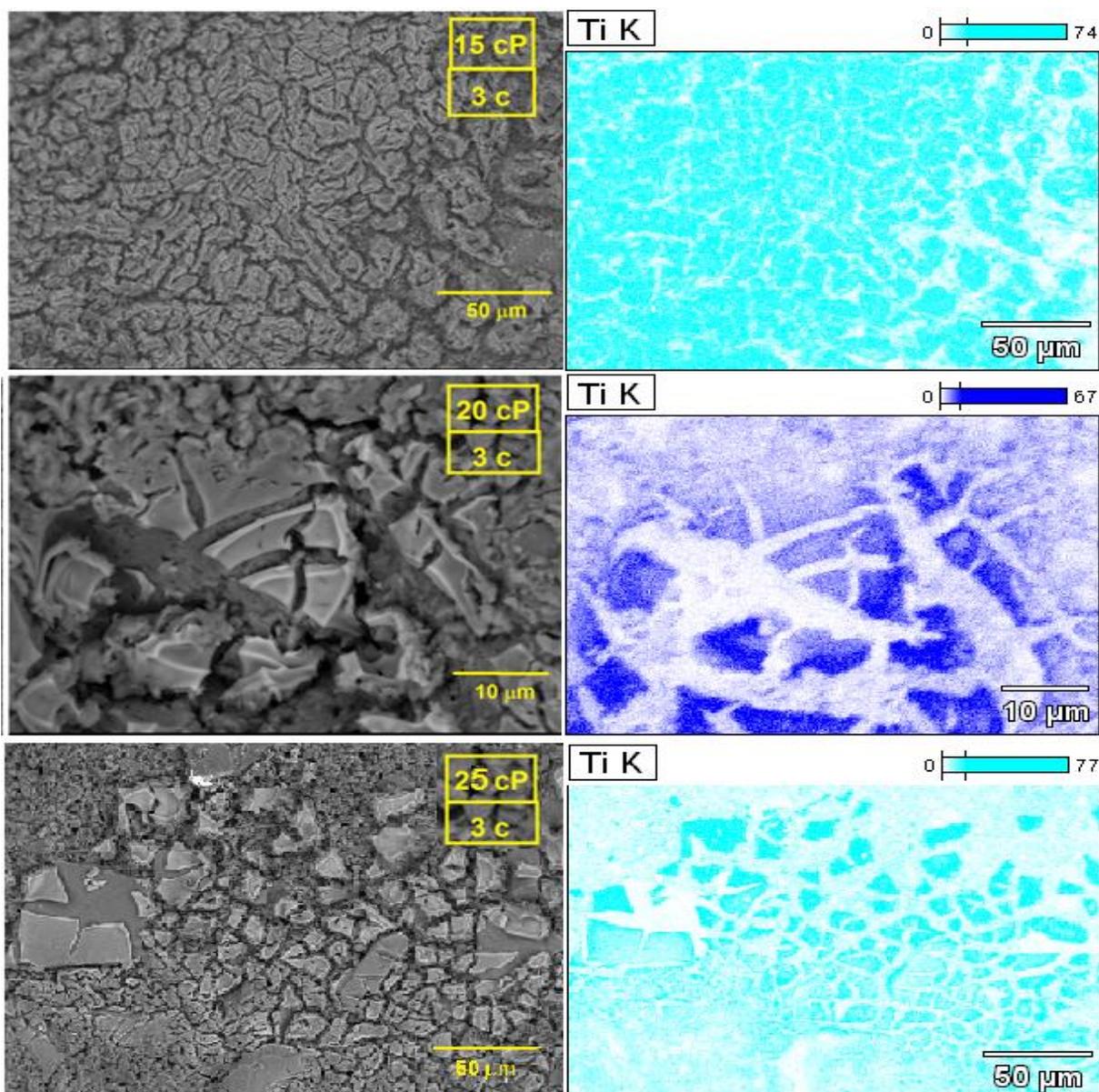


FIGURA 4.20 - Imagens de MEV/EDS dos filmes de TiO_2 obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora, em 15, 20 e 25 cP, e o número de camadas em 3.

As imagens de MEV/EDS dos filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora, em 15, 20 e 25 cP, e o número de camadas em 5 são apresentadas na FIGURA 4.21.

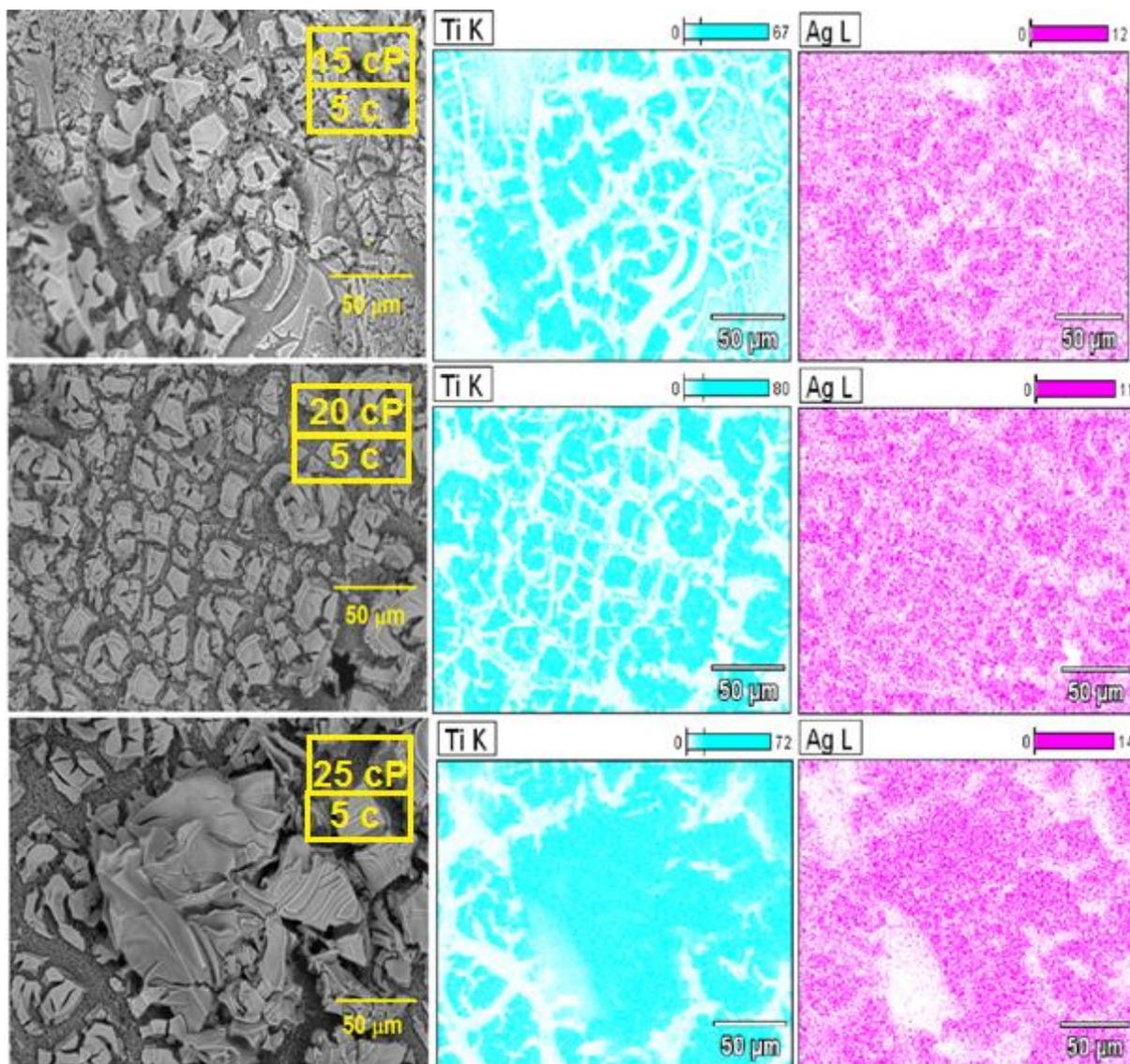


FIGURA 4.21 - Imagens de MEV/EDS dos filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ obtidos variando a viscosidade da solução polimérica precursora, em 15, 20 e 25 cP, e o número de camadas em 5.

Pode-se observar a formação de filmes finos, altamente trincados, com espessura e distribuição sob o substrato não homogênea. A cobertura não homogênea pode ter sido ocasionada pela não hidrofilição dos filtros cerâmicos, antes da deposição dos filmes. Uma vez que a hidrofilição poderia aumentar o caráter polar do substrato e, portanto a adesão dos filmes sobre o mesmo, melhorando a homogeneidade dos filmes. Assim como, outros fatores podem ser atribuídos a não homogeneidade, tais como, limpeza do substrato, velocidade de retirada durante o processo de imersão, viscosidade da solução, entre outros.

A formação de trincas nos filmes pode ter sido causada durante os tratamentos térmicos realizados após cada deposição. Uma vez que o aumento da temperatura seguido pela diminuição podem ter causado contração/dilatação do suporte cerâmicos e dos filmes, e devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre o substrato cerâmico e o filme ocorre a formação de trincas^{86, 87}.

Segundo Rahmani et. al.⁸⁸, a formação das trincas, aumenta a área superficial dos filmes, o que sugere uma maior atividade fotocatalítica. Isto pode ser devido à maior área de superfície que pode exposta à irradiação, e em consequência disto, pode ser gerada uma maior quantidade cargas carregadas⁸⁹. Além disto, a maior área superficial resultante da formação de trincas nos filmes aumenta a área de contato do orgânico com o semicondutor, induzindo a uma melhor eficiência fotocatalítica. Desta maneira, o surgimento de trincas pode ser um fator favorável para a aplicação dos filmes obtidos em fotocatalise heterogênea.

A atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 depositados sobre o substrato cerâmico poroso de 10 e 15 ppi foi avaliada através da fotodegradação da rodamina B. Os gráficos referentes ao ensaio fotocatalítico dos filmes de TiO_2 de 2 (A), 3 (B) e 5 (C) camadas são apresentados na FIGURA 4.22.

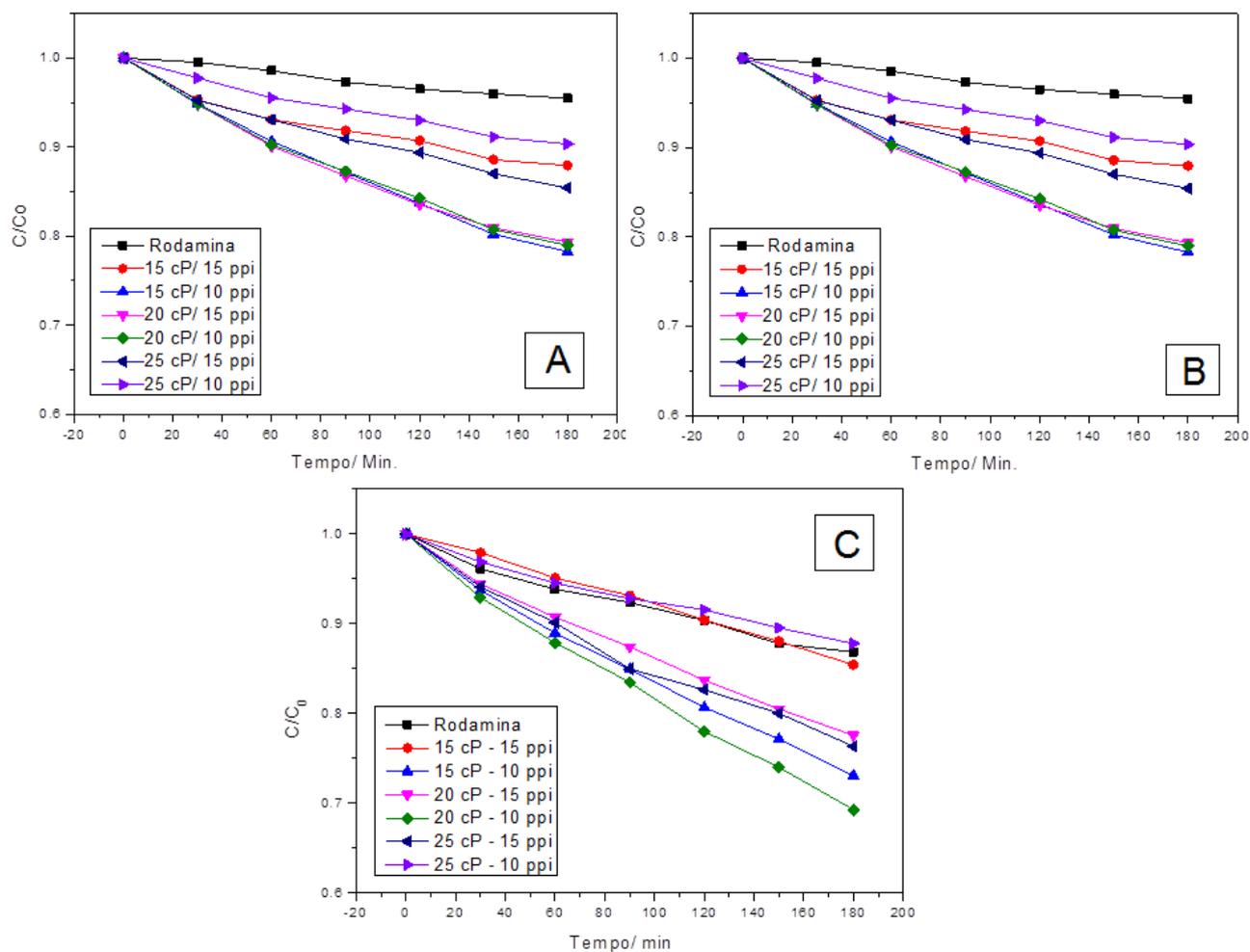


FIGURA 4.22 - Gráfico da fotodegradação da rodamina B utilizando os filmes de TiO_2 de 2 (A), 3 (B) e 5 (C) camadas, sintetizados na viscosidade de 15, 20 e 25 cP.

A atividade fotocatalítica dos filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ depositados sobre os substratos cerâmicos porosos de 10 e 15 ppi foi avaliada por intermédio da fotodegradação da rodamina B. Os gráficos referentes ao ensaio fotocatalítico dos filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ de 2 (A), 3 (B), 5 (C) e 7 (D) camadas são apresentados na FIGURA 4.23.

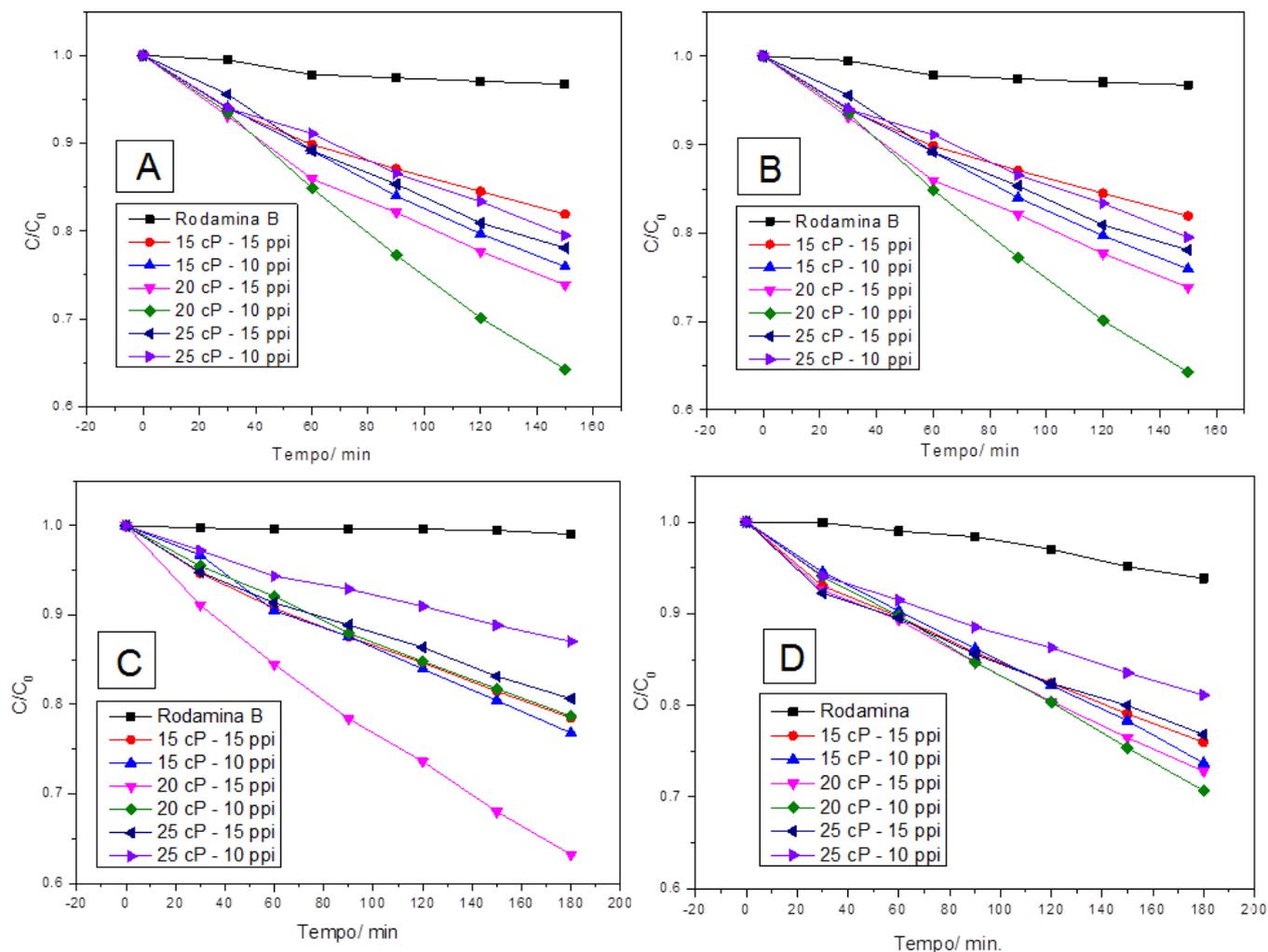


FIGURA 4.23 - Gráfico da fotodegradação da rodamina B utilizando os filmes de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ de 2 (A), 3 (B), 5 (C) e 7 (D) camadas, sintetizados na viscosidade de 15, 20 e 25 cP.

A avaliação da cinética de reação da fotodegradação dos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ foi realizada com o propósito de avaliar o mecanismo de fotodegradação do corante rodamina B e comparar a eficiência fotocatalítica entre os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ obtidos nas diferentes condições.

Para tal, inicialmente considera-se que a reação de degradação da rodamina B siga uma cinética de pseudo primeira-ordem (Equação 4.2)

$$v = -\frac{d[\text{Rod.B}]}{dt} = k [\text{Rod. B}] \cdot [\text{A. S.}] \quad (\text{Equação 4.2})$$

Sendo, v a velocidade da reação, $[\text{Rod. B}]$ a concentração do corante, t o tempo, e k a constante da reação. Considerando que o número de sítios ativos do

fotocatalisador [A.S.] seja dependente apenas da sua área superficial, e que não ocorra o envenenamento destes durante o processo, e que a fonte de luz utilizada é constante²⁹. Então, tem-se que:

$$-\frac{d[\text{Rod.B}]}{dt} = k' \quad (\text{Equação 4.3})$$

Integrando a lei de velocidade da reação acima (Equação 3), obtém-se:

$$-\ln\left(\frac{[\text{Rod.B}]}{[\text{Rod.B}]_0}\right) = k' t \quad (\text{Equação 4.4})$$

De acordo com a Equação 4, o gráfico de $-\ln([\text{Rod. B}]/[\text{Rod.B}]_0)$ por t deve ser um ajuste linear com coeficiente angular igual a k . Com os valores de k para as reações de fotocatalise utilizando os filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, fez-se os gráficos de porosidade (viscosidade) versus a constante de velocidade, com o propósito de relacionar o efeito dos parâmetros utilizados na obtenção dos filmes (número de camadas, porosidade do substrato cerâmico e viscosidade da solução precursora) sob a eficiência fotocatalítica dos mesmos, frente a degradação do corante rodamina B. Os gráficos são apresentados na FIGURA 4.24.

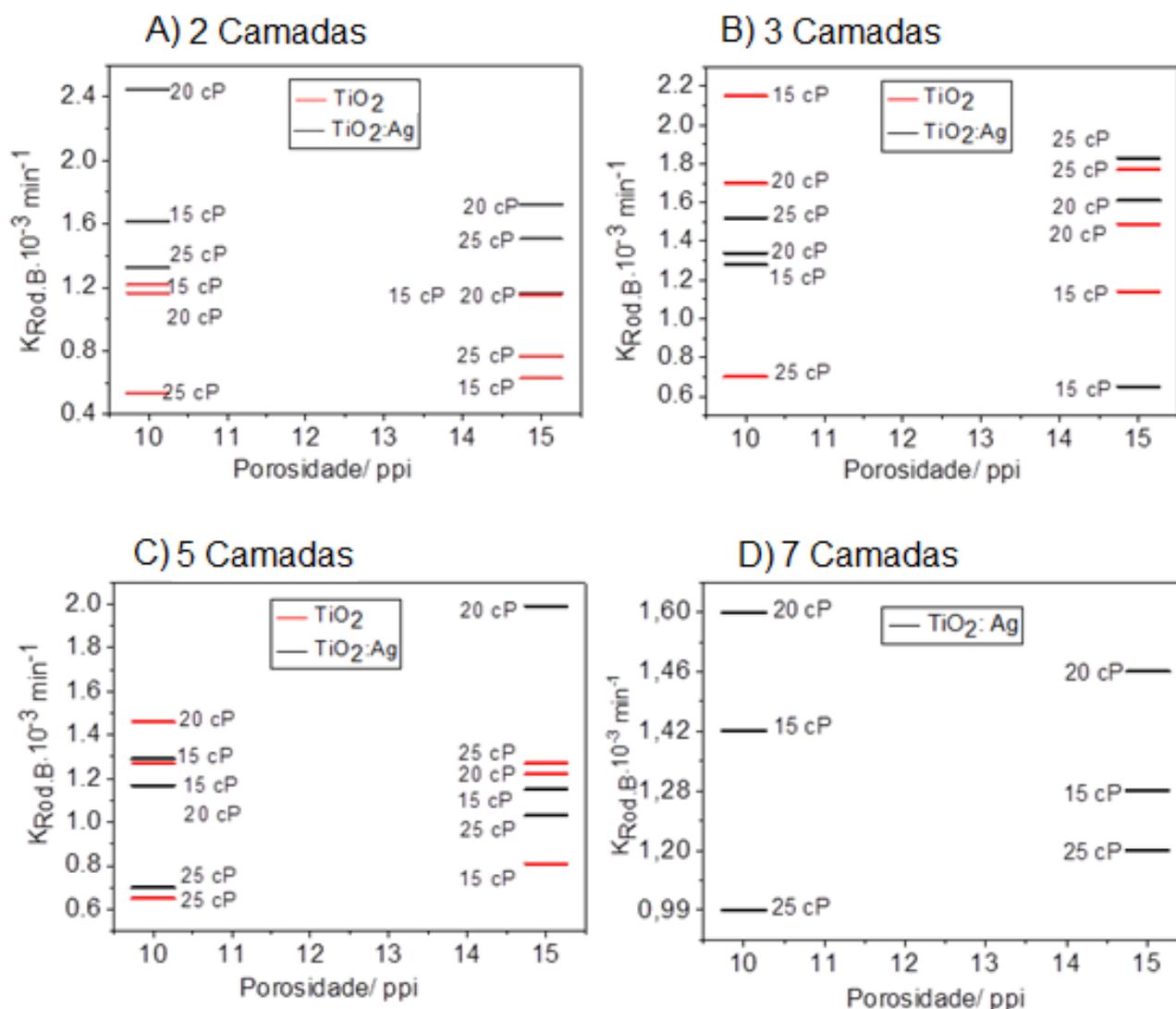


FIGURA 4.24 - Gráficos de porosidade (viscosidade) versus a constante de velocidade, para as reações de fotodegradação do corante Rodamina B utilizando os filmes de TiO_2 e $TiO_2:Ag$. Gráfico A, filmes de 2 camadas; Gráfico B, filmes de 3 camadas; Gráfico C, filmes de 5 camadas e Gráfico D, filme de $TiO_2:Ag$ de 7 camadas.

Os filmes obtidos apresentaram eficiência média de fotodegradação de aproximadamente 30%, independentemente dos parâmetros de síntese. Observa-se no gráfico A, apresentado na FIGURA 4.24, que os filmes de $TiO_2:Ag$ apresentam maior eficiência fotocatalítica, com maiores valores de k , quando comparados aos filmes de TiO_2 . Entretanto, no gráfico B, observa-se que os filmes de TiO_2 apresentam eficiência fotocatalítica superior aos filmes de $TiO_2:Ag$. No gráfico C, não é possível concluir se os filmes de $TiO_2:Ag$ apresentam eficiência fotocatalítica superior aos filmes de TiO_2 . Ainda, de acordo com a literatura³⁰⁻³⁴, e com os

resultados obtidos neste trabalho, é conhecido que a Ag é responsável por aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 .

No entanto, este resultado, juntamente com a ausência de um comportamento linear para os valores de k e, portanto da eficiência fotocatalítica dos filmes, pode ser atribuído à cobertura não homogênea do filme do fotocatalisador sobre o substrato cerâmico. Deste modo, a quantidade de fotocatalisador (número de sítios ativos) utilizada em cada ensaio fotocatalítico não é constante e, portanto não são obtidos resultados que podem ser justificados e relacionados aos parâmetros de viscosidade da solução precursora, quantidade de camadas e porosidade do substrato. Deste modo, com os resultados obtidos neste trabalho, é inviável concluir quais dos parâmetros de viscosidade e porosidade contribuem para obtenção de filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ com maiores eficiências fotocatalíticas.

5 - Conclusão

Utilizando o método dos Precursores Poliméricos, foi possível otimizar a obtenção de pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, predominantemente na fase anatásio e com alta eficiência fotocatalítica frente a degradação do corante rodamina B. A partir dos resultados de DRX e fotocatalise da rodamina B sob luz UVC e visível, conclui-se que a adição de Ag aos pós de TiO_2 aumentam a eficiência fotocatalítica do TiO_2 e desloca o *bandgap* para a região do visível.

Com as condições de síntese para obtenção dos pós, previamente determinadas, foram obtidos filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ depositados sobre substrato cerâmico poroso. Nesta etapa foram variados o número de camadas, a viscosidade da solução precursora e a porosidade do substrato cerâmico, a fim de determinar os parâmetros que permitem a obtenção de filmes com melhor eficiência fotocatalítica. A partir das imagens de MEV-EDS, observou-se a formação de filmes trincados com deposição não homogênea sobre o substrato. Os filmes foram aplicados na degradação do corante rodamina B. Os filmes apresentaram eficiência média de degradação de aproximadamente 30%, independente dos parâmetros utilizados. Os resultados dos ensaios não foram conclusivos na determinação dos parâmetros que permitem a obtenção dos filmes com melhores atividades fotocatalíticas. Isto pode ser devido a deposição não homogênea dos filmes sobre o substrato cerâmico.

6 - Etapas Futuras

De acordo com os resultados e discussões apresentados neste trabalho, propõem-se os seguintes trabalhos futuros:

- Otimizar a obtenção e a reutilização dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$, pela variação dos parâmetros de síntese, tais como viscosidade da solução precursora, velocidade de deposição, temperatura de tratamento térmico, com o propósito de obter filmes finos com maior eficiência fotocatalítica na degradação de corantes orgânicos sob luz visível.
- Avaliar o efeito do tratamento prévio dos suportes cerâmico, tais como, limpeza, hidrofilição e secagem, na obtenção e nas propriedades dos filmes.
- Avaliar a aplicação dos filmes finos de TiO_2 e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ depositados sob substratos cerâmicos porosos, em larga escala, para tratamento de efluentes industriais, utilizando luz visível.

7 - Referências Bibliográficas

1. GRASSI, M. T. "As águas do Planeta Terra". Quím. Nova. Esc., Cadernos Temáticos, **1**: 31, 2001.
2. DAVID, P. R. B. S.; MENDES, A. C. R.; CUNHA NETO, A. & COSTA, S. M. S. "Avaliação da qualidade microbiológica de águas minerais e de abastecimento de alguns pontos da cidade do Recife, PE". Hig. Alim., **13** (60): 36, 1999.
3. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. & DURÁN, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". Quim. Nova, **25** (1): 78, 2002.
4. MARINHO, R. M. M. Filtro Cerâmico – Uso Como Suporte do SrSnO₃ Para Aplicação em Catálise. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFPB, 2011. Tese de Doutorado, 02 p.
5. CRISTOVÃO, R. O.; TAVARES, A. P. M.; FERREIRA, L. A.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R. & MACEDO, E. A. "Modeling the discoloration of a mixture of reactive textile dyes by commercial laccase". Bioresource Technol., **100** (1): 1094, 2009.
6. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P. & MOTHEO, A. J. "Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis". Quim. Nova, **29** (5): 983, 2006.
7. SANTOS, P. K. Degradação do Corante Têxtil Vermelho GRLX com Ozônio Gerado Eletroquimicamente. Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química – UFU, 2010. Dissertação de mestrado. 3p
8. CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A. & GARCIA-CALVO, E. "Pesticide chemical oxidation: state-of-art". Water Res., **34** (2): 366, 2000.
9. HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T. & KALLIOKOSKI, P. "Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes". Water Sci. Technol., **33** (6): 67, 1996
10. ALMEIDA, W. M. Síntese e Avaliação da Atividade Fotocatalítica do Ag₂O/TiO₂ na Degradação de Corante. Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB, 2012. Dissertação de Mestrado, 25 p.
11. RAMOS, D. D. Estudo da Degradação Fotocatalítica do Metilviologênio em Nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag. Campo Grande, Programa de Pós-Graduação em Química - UFMS, 2012. Dissertação de Mestrado, 23 p.
12. NAVES, F.L. Utilização de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes a Base de Resina Fenólica, Proveniente de Indústria de Tintas e Derivados. Lorena, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena – USP, 2009. Dissertação de Mestrado, 27 p.
13. MUSZKAT, L.; BIR, L. & FEIGELSON, L. "Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters" J. Photoch. Photobio. A, **87** (1): 85, 1995.

14. PELIZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; CARLIN, V.; PRAMAURO, E.; ZERBINATI, O. & TOSATO, M.L. "Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides." *Environ. Sci. Technol.*, **24** (10): 1559, 1999.
15. LINSEBIGLER, A.L.; LU, G. & YATES, J. T. "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results". *Chem. Rev.*, **95**: 735, 1995.
16. AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R. & HASHIB, M. A. "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review". *J. Environ. Manage.*, **92**: 311, 2011.
17. AKPAN, U. G. & HAMEED, B. H. "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based" Photocatalysts: A Review". *J. Hazard. Mater.*, **170**: 520, 2009.
18. NOGUEIRA, R.F.P. & JARDIM, W.F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Quim. Nova*, **21** (1): 69, 1998.
19. KAUR, S. K. & SINGH, V. "TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red by UV irradiation". *J. Hazard. Mater.*, **141**: 230, 2007.
20. PASCHOALINO, F. C. S. I.; PASCHOALINO, M. P.; JORDÃO, E. & JARDIM, W. F. "Evaluation of TiO₂, ZnO, CuO and Ga₂O₃ on the photocatalytic degradation of phenol using an annular-flow photocatalytic reactor". *J. Phys. Chem. B*, **02** (03): 135, 2012
21. SRIHARI, V.; SRIDHARAN, V.; SAHU, H. K.; RAGHAVAN, G.; SASTRY, V. S. & SUNDAR, C. S. "Combustion synthesis of Ga₂O₃ nanoparticles". *J. Mater. Sci.*, **44**: 671, 2009.
22. SOARES, G. B.; BRAVIN, B.; VAZ, C. M. P. & RIBEIRO, C. "Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties". *Appl. Catal. B: Environ.*, **106**: 287, 2011.
23. BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G. & BEENACKERS, A. C. M. J. "Photocatalytic degradation for environmental applications – a review". *Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**:102, 2001.
24. HYEOK, C.; ELIAS, S.; DIONSIS, D. & DIONYSIOU, A. "Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems". *Desalination*, **202**: 199, 2007.
25. AKIRA, F.; TATA, N. R. & DONALD, A. T. "Titanium dioxide photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. C.*, **11**: 143, 2000.
26. SUWA, Y.; INAGAKI, M. & NAKA, S. "Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding". *J. Mater. Sci.*, **18**: 1397, 1984.

27. DIEBOLD, U. "The surface science of titanium dioxide". Surf. Sci. Rep. **48**: 53, 2003.
28. BUTH, D. F. Degradação Fotocatalítica de Tetraciclina em Solução Aquosa Empregando TiO₂ suportado. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRGS, 2009. Dissertação de mestrado. 25 p.
29. MENDONÇA, V. R. Nanocristais de TiO₂: Relação Entre Parâmetros Morfológicos, Estruturais e Fotocatálise. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado. 10 p
30. XIN, B.; JING, L.; REN, Z.; WANG, B. & FU, H. "Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface state of TiO₂". J. Phys. Chem. B, **109**: 2805, 2005.
31. SALAMI, N.; BAYATI, M. R.; GOLESTANI-FARD, F. & ZARGA, H. R. "UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers". Mater. Res. Bul., **47**: 1080, 2012.
32. LIANG, W.; LI, J. & JIN, Y. "Photo-catalytic degradation of gaseous Fformaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and. Ce/TiO₂/UV". Build. Environ., **51**: 345, 2012.
33. ZHAO, Y.; YANG, B.; XU, J.; FU, Z.; WU, M. & LI, F. "Facile synthesis of Ag nanoparticles supported on TiO₂ inverse opal with enhanced visible-light photocatalytic activity". Thin Solid Films, **520**: 3515, 2012.
34. WANG, H. W.; LIN, H. C.; KUO, C. H.; CHENG, Y. L. & YEH, Y. C. "Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles". J. Phys. Chem. Solids, **69**: 633, 2008.
35. LIN, Z. H.; SHIH, Z. Y.; ROY, P. & CHANG H. T. "Preparation of photocatalytic Au–Ag₂Te nanomaterials". Chem. Eur. J., **18** (39): 12330, 2012
36. NOZIK. A. "In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air". Ollis, D. F., Ai-Ekabi, H., Eds.; Elsevier Scienc'e Pub.: New York, 1993; p 39.
37. TADA, H.; TERANISHI, K. & ITO S. "Additive effect of sacrificial electron donors on Ag/TiO₂ Photocatalytic Reduction of Bis(2-dipyridyl)-disulfide to 2-Mercaptopyridine in Aqueous Media". Langmuir, **15**:7084, 1999.
38. TURCHI, C. S. & OLLIS, D. F. "'Photocatalytic Degradation of Organic-Water Contaminants - Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack". J. Catal., **122**:178, 1990.
39. YANG, S. X.; ZHU, W. P.; JIANG, Z. P.; CHEN, Z. X. & WANG, J. B. "The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO₂–TiO₂ catalysts". Appl. Surf. Sci., **252**: 8499, 2006.

40. JING, L. Q.; XU, Z. L.; SUN, X. J.; SHANG, J. & CAI, W. M. "The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles". *Appl. Surf. Sci.*, **180**: 308, 2001.
41. ZHENG, J.; YU, H.; LI, X. & ZHANG, S. "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nano-structured thin film with a silver hierarchical configuration". *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 1630, 2008.
42. SANGCHAY W. "Effect of Ag doped on phase transformation, morphology and photocatalytic activity of TiO₂ powders". *Intern. J. Engine. Res. Appl.*, **2**(6):1593, 2012.
43. CHANG, C. C.; LIN, C. K.; CHAN, C. C.; HSU, C. S. & CHEN, C. Y. "Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ thin film with Ag additions". *Thin Solid Films*, **494**: 274, 2006.
44. GIRALDI, T. R. *Preparação e Caracterização de Filmes Finos de SnO₂ Dopados com Sn a partir de Precursores Poliméricos*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2003. Dissertação de Mestrado, 25 p.
45. SAHA, S.; WANG, J. M. & ANJALIPA, L. "Nano silver impregnation on commercial TiO₂ and a comparative photocatalytic account to degrade malachite green". *Sep. Purif. Tech.*, **89**: 147, 2012.
46. SEERY, M. K.; GEORGE, R.; FLORIS, P. & PILLAI, S. C. "Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis" *J. Photochem. Photobio. A*, **189**: 258, 2007.
47. SAHA, S.; WANG, J. M. & ANJALIPA, L. "Nano silver impregnation on commercial TiO₂ and a comparative photocatalytic account to degrade malachite green". *Sep. Purif. Tech.*, **89**: 147, 2012.
48. PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline: Earth titanates and niobates and coating method using to form a capacitor" U.S. Patent. n. 3.330.697 – 1967.
49. ZANETTI, S. M. *Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de SrBi₂Nb₂O₉ e SrBi₂Ta₂O₉ Obtidos pelo Método Químico*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Tese de doutorado. 50 p.
49. MURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica". *Quim. Nova*, **32** (8): 2181, 2009.
50. NAZALI, I. "Processos químicos de síntese de pós inorgânicos para a produção de cerâmicas avançadas". *Revista Científica do Imapes*, **3** (3): 20, 2005.
51. RONCONI, C. M.; RIBEIRO, C.; BULHOES, L. O. S. & PEREIRA, E. C. "Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method". *J. Alloy. Compd.*, **466**: 435, 2008.

52. KAKIHANA, M. & YOSHIMURA, M., "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (7): 1427, 1999.
53. LAZAR, M. A.; TADVANI, J. K.; TUNG, W. S.; LOPEZ, L. & DAOUD, W. A. "Innovations in thin film processing and characterization" *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **12**: 12017, 2010.
54. STROPPIA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Nanostructured TiO₂ thin films by polymeric precursor method". *Quim. Nova*, **31**(7): 1706, 2008.
55. MALAGUTTI, A.R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R. & 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: Environ.*, **90**: 205, 2009.
56. GRAÇA, M. P. F.; SILVA, C. C.; COSTA, L. C. & VALENTE, M. A. "Study of the structural, morphological and electric characteristics of TiO₂ nano-powder". *Int. J. Nanoelec. Mater.*, **3**: 99, 2010.
57. ARABATZIS, I. M.; ANTONARAKI, S.; STERGIOPOULOS, T.; HISKIA, A.; PAPA C. E.; BERNARD, M. C. & FALARAS, P. "Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation". *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **149**: 237, 2002.
58. ANJOS, M. A.; TAVARES, E. T. & MENDES, A. S., Relatório sobre a inclusão da nanotecnologia no fundo setorial de petróleo e gás (CT-PETRO), 2004.
59. FU, B.; YU, H. C.; HUANG, J. W.; ZHAO, P.; LIU, J. & JI, L. N. "Mn(III) porphyrins immobilized on magnetic polymer nanospheres as biomimetic catalysts hydroxylating cyclohexane with molecular oxygen". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **298**: 74, 2009.
60. SHEPPARD, L.M. "Porous ceramics: Processing and applications in ceramic transactions" *Ceram. Transact.*, **31**, Ed. KOZO ISHIZAKI, 1993
61. MULLER, D.; ACCHAR, W.; SILVA, G. M. C.; MOREIRA, E. A.; COURY, J. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; HOTZA, D. & RAMBO, C. R. "Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos". *Ceram.*, **55**: 318, 2009.
62. SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; RODRIGUES, J. A. & PANDOLFELLI, V. C. "Fluência em filtros cerâmicos de Al₂O₃". *Ceram.*, **47**: 304, 2001.
63. TWIGG, M. V. & RICHARDSON, J. T. "Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 4166, 2007.
64. ALFAROA, S. O.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; ZALDÍVAR-CADENAC, A. A. & LEE S.W. "Sonochemical deposition of silver-TiO₂ nanocomposites onto foamed waste-glass: Evaluation of Eosin Y decomposition under sunlight irradiation". *Catal. Today*, **166**: 166, 2011.

65. QIU, S.; XU, S.; MA, F. & YANG, J. "The photocatalytic efficiency of the metal doped TiO₂ with ceramic foam as catalyst carriers". *Powder Technol.*, **210**: 83, 2011.
66. PERUZZI, R. O. Preparação e Caracterização de Filmes Supercondutores do Sistema BSCCO. Ilha Solteira, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais – UNESP, 2006. Dissertação de mestrado. 33 p
67. SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. "Análise textural de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases". *Cerâmica*, **39** (259):11, 1993.
68. WOOD, D. L., & TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors" *Phys. Rev. B*, **5**: 3144, 1972.
69. PHILIPS-INVERNIZZI, B.; DUPONT, D. & CAZE, C. "Bibliographical review for reflectance of diffusing media". *Opt. Eng.*, **40**:1082, 2001.
70. CORRENT, S.; COSA, G.; SCAIANO, J. C.; GALLETERO, M. S.; ALVARO, M. & GARCIA, H. "Intrazeolite photochemistry - Photophysical properties of nanosized TiO₂ clusters included in zeolites Y, b, and Mordenite". *Chem. Mater.*, **13**:715, 2001.
71. HU, X., T.; MOHAMOOD, W.; MA, C.; & J. ZHAO, Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of VO₂⁺ and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-Deethylation, chromophore cleavage, and mineralization, *J. Phys. Chem. B.*, **110**: 26012, 2006
72. MA, Y.; JIN, X.; ZHOU, M.; ZHANG, Z.; TENG, X. & H. CHEN. "Chemiluminescence behavior based on oxidation reaction of rhodamine B with cerium (IV) in sulfuric acid médium". *Anal. Chim. Acta*, **489**:173, 2003.
73. KHALFAOUI, N.; BOUTOUMI, H.; KHALAF, H.; OTURAN, N. & MEHMET, A. "Electrochemical oxidation of the xanthene dye rhodamine 6G by electrochemical - Advanced oxidation using Pt and BDD anodes". *Current Organic Chem.*, **16**:2083, 2012,
74. PONTES, F. M. L. Filmes Finos de (Ba, Sr)TiO₃ para Capacitores de Alta Densidade em Memórias. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001, Tese de Doutorado. 105 p.
75. JIANG L.; ZHOU, G.; MI, J. & WU, Z. "Fabrication of visible-light-driven one-dimensional anatase TiO₂/Ag heterojunction plasmonic photocatalyst". *Catal. Commun.*, **24**: 48, 2012.
76. DIMITRIJEVIC, N. M.; SAPONJIC, Z. V.; RABATIC, B. M.; POLUEKTOV, O. G. & RAJH, T. "Effect of size and shape of nanocrystalline TiO₂ on photogenerated charges. An EPR study". *J. Phys. Chem. C*, **111**: 1459, 2007.
77. ISKANDAR, F.; NANDIYANDO, A. B. D.; KIM, Y.; HOGAN, C. J.; OKUYAMA, K. & BISWAS, P.; "Enhanced photocatalytic performance of brookite TiO₂ macroporous particles prepared by spray drying with colloidal templating". *Adv. Mater.*, **19**: 1408, 2007.

78. RANGEL, J. H. G.; PONTES, F. M. L.; LEITE, E. R.; & VARELA, J. A. "Filmes finos de Titanato de Chumbo e Lantânio - PLT: influência do pH". *Cerâmica*, **46**:300, 2000.
79. LAMBERT, J.H. "Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae [Photometry, or, On the measure and gradations of light, colors, and shade] (Augsburg ("Augusta Vindelicorum")) Germany: Eberhardt Klett, 1760.
80. JUMP, U. B. "Bestimmung der absorption des rothen Lichts in farbigen flüssigkeiten" (Determination of the absorption of red light in colored liquids), *Annalen der Physik und Chemie*, **86**:78, 1852.
81. ZHANG, D. "Improved visible light photocatalytic activity of titania loaded with silver on discoloration of a heterocyclic aromatic chemical dye solution". *Russ. J. Phys. Chem.*, **86**(4): 675, 2012.
82. ZHENG, J.; YU, H.; LI, X. & ZHANG, S. "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nano-structured thin film with a silver hierarchical configuration". *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 1630, 2008.
83. YU, J.; XIONG, B. & CHENG, S. L. "Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity," *Appl. Catal. B*, **60** (3): 211, 2005.
84. HOU, X. G.; LOU, A. D.; HUANG, M. D.; LIAO, B. & WU, X. L. "First-Principles band calculations on electronic structures of Ag-doped rutile and anatase TiO₂". *Chin. Phys. Lett.*, **26**:7, 2009.
85. STROPA, J. M. Síntese e Caracterização de um Nanocompósito Formado pelo Sistema Ag/TiO₂ Suportado em Filmes de Borracha Natural para Aplicação Fotocatalítica e Biocida. Campo Grande, Programa de Pos-Graduação em Química, 2013. Dissertação de mestrado, 114 p.
86. HU, M. S.; THOULESS, M. D. & EVANS, A. G. "The decohesion of thin films from brittle substrates". *Acta Metall.*, **36**: 1301, 1988.
87. ZHAO, F.; WANG, B.; CUI, X.; PAN, N.; WANG, H. & HOU, J. G. "Buckle delamination of textured TiO₂ thin films on mica". *Thin Solid Films*, **489**: 221, 2005.
88. AZIZ, R. A. & SOPYAN, I."Synthesis of TiO₂ – SiO₂ powder and thin film photocatalysts by sol-gel method". *Indian Journal of Chemistry*, **48**:951, 2009.
89. RAHMANI, E.; AHMADOUR, A. & ZEBARJAD, M. "Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystalline thin film by doping with SiO₂". *Chemical Engineering Journal*, **174**:709, 2011.