



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO METILVIOLOGÊNIO EM NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E TiO₂/Ag

Dayana Doffinger Ramos

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

CAMPO GRANDE - 2012



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO METILVIOLOGÊNIO EM NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E TiO₂/Ag

Dayana Doffinger Ramos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção de título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

CAMPO GRANDE – 2012



CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO – NÍVEL DE MESTRADO EM QUÍMICA

**TERMO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO
DE
DAYANA DAFFINGER RAMOS**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO METILVIOLOGÊNIO EM
NANOPARTICULAS DE TiO₂ E TiO₂/Ag.**

Dissertação de Mestrado em Química submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química (**Resolução nº 42/2012**) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada com revisão pelos professores doutores:

Prof. Dr. AMILCAR MACHULEK JUNIOR
Orientador e Presidente da Comissão Examinadora
UFMS

Prof. Dr. JOSÉ ERMÍRIO FERREIRA DE MORAES
UNIFESP

Prof. Dr. MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES
UFMS

Campo Grande, 13 de julho de 2012.

A minha mãe, Eva Maria Doffinger Ramos, que desde o início me incentivou, aconselhou e serviu de toda amizade e companherismo pelo trajeto percorrido, principalmente nos momentos mais difíceis. E ao meu pai, Orides Ramos (in memoriam) que não pôde me acompanhar fisicamente, mas senti sua presença a cada momento; e eu sei que de alguma forma está me dando apoio para continuar indo em frente, lutando pelos meus sonhos!

Meu sincero obrigada.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde.

Ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior pela orientação, dedicação, paciência e, sobretudo, pela oportunidade concedida de fazer parte de seu grupo de pesquisa, e pelo meu crescimento intelectual, profissional e pessoal.

À Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

Aos Professores Drs. Frank Quina, Samuel Leite, Lincon Oliveira e Renato Freire por todo apoio fornecido durante a pesquisa.

À Dra. Marly Osugi pelas opiniões e auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos professores do programa de pós-graduação.

As alunas de iniciação científica, Jéssica e Paula, pela ajuda nos experimentos. Foi prazeroso trabalhar com vocês.

Ao meu irmão Dr. Diovany Doffinger Ramos por toda dedicação em todos os anos de faculdade e mestrado, muito obrigada pelo apoio e incentivo.

Aos colegas, Keurison, Luiz Felipe, Marcelo Rocha, Luiz Leonardo, Thiago Hewer e Murillo Longo pelo auxílio nas medidas.

Aos amigos e parceiros de laboratório, Rodrigo Cavalcante, Fábio Lima, Ana Paula Pereira, Ana Paula Floriano, Bruno Lucca e Roberto Medeiros.

À minha cunhada Kelly Patrícia de Souza pela colaboração.

Aos meus inesquecíveis amigos, Beatriz Alencar, Suély Copini, Gláucia Almeida, Fábio Gozzi, Ana Luísa Tieri, Eldon Costa e Robson Cunha pela convivência agradável.

As minhas cunhadas Tamara e Jaqueline.

Ao querido Marcelo Resende Oliveira pelo incentivo no ingresso e durante o período do mestrado.

Aos colegas da USP, Sergio, Bárbara, Volnir, Dannielle, Celyna, Gerby por todo apoio durante os dias que fiquei em São Paulo.

CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

E agradeço principalmente às pessoas mais importantes da minha vida, minha família. Porque sem o apoio e a torcida de vocês, nada disto teria acontecido e nada valeria à pena. O resultado está aqui e também é fruto de vocês. Amo muito vocês: Orides, Eva, David, Diovany, Deley, Kelly e Lívia.

SUMÁRIO

Resumo.....	Xii
Abstract.....	Xiii
1 Introdução.....	14
1.1 Processos oxidativos avançados.....	16
1.1.1 Processos Homogêneos.....	17
1.1.2 Processos Heterogêneos.....	17
1.2 Semicondutor, Dióxido de titânio (TiO ₂)	19
1.2.1 Modificação superficial do TiO ₂ com metais.....	22
2 Objetivos.....	26
2.1 Objetivos específicos.....	26
3 Parte experimental.....	27
3.1 Equipamentos utilizados.....	27
3.2 Reagentes.....	27
3.3 Sínteses de nanopartículas de TiO ₂ e TiO ₂ /Ag.....	28
3.3.1 Síntese de nanopartículas de TiO ₂ pelo método sol-gel (SG).....	28
3.3.2 Sínteses de nanopartículas de TiO ₂ /Ag.....	28
3.4 Técnicas de caracterização.....	29
3.4.1 Análise termogravimétrica.....	29
3.4.2 Difração de raios X.....	29
3.4.3 Determinação da área superficial por BET.....	30
3.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa.....	32
3.4.5 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier.....	32
3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
3.4.7 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	34
3.5 Estudo das transferências de elétrons entre o TiO ₂ ou TiO ₂ /Ag e o Metilviologênio por fotólise por pulso de laser.....	34
3.5.1 Estudo das transferências de elétrons utilizando TiO ₂ P25, TiO ₂ P25/Ag, TiO ₂ sol-gel ou TiO ₂ sol-gel/Ag na presença e ausência de formiato de sódio 10mM.....	36
3.6 Investigação da eficiência dos fotocatalisadores através da	

fotodegradação do Metilviologênio.....	36
3.6.1 Montagem experimental.....	36
3.6.2 Experimentos de fotodegradação.....	37
3.6.3 Monitoramento dos experimentos de fotodegradação por espectroscopia de absorção UV-Vis.....	37
4 Resultados de Discussão.....	39
4.1 Sínteses de nanopartículas de TiO ₂ /Ag.....	39
4.2 Caracterização dos óxidos.....	40
4.2.1 Análise termogravimétrica.....	40
4.2.2 Difração de raios X.....	42
4.2.3 Determinação de área superficial por BET.....	44
4.2.4 Determinação de energia de band gap por espectroscopia de reflectância difusa.....	45
4.2.5 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier.....	46
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
4.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	51
4.3 Estudo das transferências de elétrons entre o TiO ₂ ou TiO ₂ /Ag e o Metilviologênio por fotólise por pulso de laser.....	53
4.4 Investigação da eficiência dos fotocatalisadores através da fotodegradação do Metilviologênio.....	58
4.4.1 Monitoramento da fotodegradação por espectroscopia de absorção UV-Vis.....	58
5 Conclusões.....	61
6 Referências Bibliográficas.....	62
7 Apêndice.....	69
7.1 Actinometria.....	69
7.1.1 Procedimento experimental.....	69
7.1.2 Resultado e discussão.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura - 1	Fórmula estrutural do Metiviologênio.....	15
Figura - 2	Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.....	18
Figura - 3	Adsorção de metais na superfície do semicondutor.....	23
Figura - 4	Efeitos causados pela excitação de plasmon.....	25
Figura - 5	Processo de fotorredução da Ag na superfície do TiO ₂	29
Figura - 6	Sistema de fotólise por pulso de um laser de Nd:YAG, excitando com a terceira hamônica (355 nm) e monitorando com uma lâmpada de arco de xenônio.....	35
Figura - 7	(A) Sistema com lâmpada posicionada no reator. (B) Lâmpada OSRAM de vapor de mercúrio de média pressão E27, HQL 125.....	37
Figura - 8	Imagens das nanopartículas de TiO ₂ e TiO ₂ /Ag. (A) TiO ₂ P25; (B) TiO ₂ P25 0,5% Ag; (C) TiO ₂ P25 1,0% Ag; (D) TiO ₂ P25 2,0% Ag; (E) TiO ₂ P25 4,0% Ag.....	39
Figura - 9	Imagens das nanopartículas de TiO ₂ e TiO ₂ /Ag. (A) TiO ₂ SG; (B) TiO ₂ SG 0,5% Ag; (C) TiO ₂ SG 1,0% Ag; (D) TiO ₂ SG 2,0% Ag; (E) TiO ₂ SG 4,0% Ag.....	39
Figura - 10	Análise termogravimétrica do TiO ₂ P25 (A) e TiO ₂ SG (B).....	41
Figura - 11	Difrações de raios X do TiO ₂ P25 (A) e TiO ₂ SG (B).....	43
Figura - 12	Gráfico da reflectância difusa (—) e da absorbância (—) em função da energia (eV), para a determinação do E _{gap} do fotocatalisador TiO ₂ P25 Degussa.....	45
Figura - 13	Espectros de infravermelho do TiO ₂ P25 (A) e TiO ₂ SG (B).....	47
Figura - 14	Microscopia eletrônica de varredura do TiO ₂ P25.....	48
Figura - 15	Microscopia eletrônica de varredura. (A) TiO ₂ P25 0,5% Ag; (B) TiO ₂ P25 1,0% Ag; (C) TiO ₂ P25 2,0% Ag; (D) TiO ₂ P25 4,0% Ag	49
Figura - 16	Microscopia eletrônica de varredura do TiO ₂ SG.....	50
Figura - 17	Microscopia eletrônica de varredura. (A) TiO ₂ SG 0,5% Ag; (B) TiO ₂ SG 1,0% Ag; (C) TiO ₂ SG 2,0% Ag; (D) TiO ₂ SG 4,0% Ag....	51
Figura - 18	Espectroscopia de energia dispersiva do TiO ₂ P25 (A) e TiO ₂ SG (B).....	52

Figura - 19	Fótólise por pulso de laser do TiO ₂ SG na presença (A) e na ausência (B) de formiato de sódio (HCO ₂ Na).....	54
Figura - 20	Fótólise por pulso de laser do TiO ₂ SG 2,0% Ag na presença (A) e na ausência (B) de formiato de sódio (HCO ₂ Na).....	54
Figura - 21	Constante de velocidade de transferência de elétron do TiO ₂ SG para o MV ²⁺ na ausência de formiato de sódio.....	55
Figura - 22	Mecanismo proposto para o processo de transferência de elétron do MV ²⁺ na ausência de formiato de sódio.....	56
Figura - 23	Mecanismo proposto para o processo de transferência de elétron do MV ²⁺ na presença de formiato de sódio.....	56
Figura - 24	Mecanismo proposto para o processo de transferência de elétron do MV ²⁺ na presença de prata e ausência formiato de sódio.....	57
Figura - 25	Mecanismo proposto para o processo de transferência de elétron do MV ²⁺ na presença de prata e de formiato de sódio.....	57
Figura - 26	Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação Metilviologênio utilizando o TiO ₂ P25.....	58
Figura - 27	Resultados dos experimentos de fotodegradação do TiO ₂ P25 (A) e TiO ₂ SG (B).....	59
Figura - 28	Taxa de formação de Fe(II) produzido pela fótólise (lâmpada de vapor de mercúrio 125 W) de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol L ⁻¹	71

LISTA DE TABELAS

Tabela - 1	Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes.....	16
Tabela - 2	Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	17
Tabela - 3	Área superficial dos fotocatalisadores.....	44
Tabela - 4	Valores de E_{gap} para os fotocatalisadores.....	46
Tabela - 5	Composição em massa de prata (Ag) para os fotocatalisadores...	53
Tabela - 6	Constantes de transferência de elétron.....	55

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIações

AgNPs: Nanopartículas de prata

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

E_{gap} : Energia entre a separação das bandas de condução e de valência

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

Nd:YAG: Neodímio-dopado granada alumínio ítrio

POAs: Processos Oxidativos Avançados

HO[•]: Radicais Hidroxila

TiO₂: Dióxido de titânio

TiO₂ SG: Dióxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel

UV-Vis: Ultravioleta/Visível

UV: Radiação Ultravioleta

RESUMO

RAMOS, D. D. **Estudo da degradação fotocatalítica do Metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag. 2012.** Dissertação de mestrado – Programa de pós graduação em química. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande.

A contaminação de águas tem sido um dos maiores problemas da sociedade, em particular a saúde pública e o ecossistema. Várias tecnologias avançadas têm sido recentemente estudadas para o tratamento de efluentes e águas industriais. Os processos oxidativos avançados têm merecido destaque, apresentando resultados satisfatórios na remoção de diversos compostos orgânicos. Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag para aplicação em fotocatalise, utilizando o herbicida Metilviologênio como substrato modelo para o teste da atividade fotocatalítica. Para a síntese do TiO₂ foi utilizado o método sol-gel e em seguida, realizou-se o revestimento dos óxidos, P25 e sol-gel, com diferentes porcentagens de prata utilizando fotoirradiação. Os materiais foram caracterizados por técnicas como análise termogravimétrica, difração de raios X, área superficial, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Também foi realizado o estudo de transferência de elétrons, por fotólise por pulso de laser, entre o TiO₂ ou TiO₂/Ag e o Metilviologênio na presença e ausência de formiato de sódio, os resultados mostraram que há um aumento na constante de transferência de elétrons na presença de formiato de sódio, bem como na presença de prata, demonstrando assim a melhora na eficiência de reações de oxidação/redução na presença do metal. Para testar a atividade fotocatalítica dos óxidos foram realizados experimentos de fotodegradação do substrato modelo sendo que foi observado que o óxido P25 puro apresentou melhor desempenho comparado ao óxido sintetizado, provavelmente devido à estrutura dos materiais. E na presença de prata, os óxidos sintetizados com 2,0% mostraram uma melhor atividade fotocatalítica frente à degradação do herbicida Metilviologênio. Já para o óxido com 4,0% de prata observou-se uma inibição do processo fotocatalítico, provavelmente devido à quantidade excessiva de prata estar ocupando os sítios ativos do catalisador.

Palavras chave: Fotocatálise Heterogênea; TiO₂; TiO₂/Ag; Metilviologênio.

ABSTRACT

The water contamination has been of the greatest problem in society, especially in the public health and ecosystem. Several advanced technologies have been recently used in the treatment of effluents and industrial waters. The advanced oxidation processes have been highlighted with satisfactory results in removal of several organic compounds. In this context, the main purpose of this study was to synthesize nanoparticles of TiO_2 and TiO_2/Ag for application in photocatalysis, using the herbicide Methyl Viologen as a model of substrate to test the photocatalytic activity. For TiO_2 synthesis was used the sol-gel method, then it was held a coating of oxides, P25 and sol-gel, with different percentages of silver by applying irradiation. The materials were characterized by techniques such as thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, surface area, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. It was also carried out the study of electron transfer by photolysis by pulsed laser between TiO_2 or TiO_2/Ag and Methyl Viologen in the presence and absence of sodium formate, the results showed that there is an increase in the constant of electron transfer in presence of sodium formate and in the presence of silver, that demonstrates the improved efficiency of the oxidation/reduction in presence of the metal. To test the photocatalytic activity of the oxides, it was performed experiments of photodegradation of the model substrate, it has been observed that the oxide P25 pure showed a better performance compared to the oxide synthesized, probably due to the structure of the materials. And in presence of silver, the oxides synthesized with 2.0% showed a better activity in relation to the photocatalytic degradation of the herbicide Methyl Viologen. For the oxide with 4.0% of silver was observed inhibition of the photocatalytic process, probably because of the excessive amount of silver occupying the active sites of the catalyst.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis; TiO_2 ; TiO_2/Ag ; Methyl Viologen.

1 INTRODUÇÃO

A água é de fundamental importância para a vida. É necessária na agricultura, na geração de energia elétrica, indústrias, consumo, transporte, dentre outros. Por isto a poluição hídrica tornou-se um dos maiores problemas da sociedade (BAIRD, 1998).

A busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo, e conseqüentemente na geração de uma grande quantidade de resíduos, e a persistência dos resíduos gerados em águas superficiais é de grande preocupação, em particular devido ao seu impacto sobre a saúde pública e o ecossistema (ROMERO et al.; 2004; YANG et al., 2010).

A contaminação pode ser gerada por diversos meios, como produtos de higiene pessoal descartados no esgoto doméstico, resíduos de fármacos ou de indústrias, e também, oriundos da agricultura. Atualmente, os pesticidas utilizados na agricultura para o controle de pragas e ervas daninhas são considerados uma das maiores fontes de contaminação (ALMEIDA et al., 2004). Pois apenas uma parte da quantidade aplicada é aproveitada, o resto é distribuído no meio ambiente. Por exemplo, os herbicidas são pulverizados no campo para impedir o crescimento de ervas daninhas, porém, apenas uma parte da quantidade aplicada exerce este efeito. Certas quantidades permanecem ligadas ao solo, outras são lixiviadas para os rios, além disso, podem ser distribuídas por escoamento superficial ou mesmo atingem o ar e difundem-se as mais longas distâncias (LAGALY, 2011).

No Brasil, a demanda por pesticidas vem se acentuando a cada ano, destacando-se como um dos maiores consumidores mundiais (CABRERA et al., 2008). Tem sido objeto de inúmeras discussões a forte dependência de insumos químicos pela agricultura moderna. Economicamente é praticamente impossível competir com o mercado agrícola internacional sem a utilização dessas substâncias. Do ponto de vista ambiental, a utilização de insumos químicos poderá acarretar conseqüências catastróficas (TROVÓ et al., 2005).

Atualmente, os pesticidas podem ser classificados como inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), desfolhantes (controle de folhas indesejadas), raticidas (controle de roedores), herbicidas (controle de plantas invasoras), dentre outros (BAIRD, 1998; RAMANI, 2011).

O Metiviologênio (1-1-dimetil-4-4'-bipiridilo), conhecido comercialmente como Paraquat, utilizado neste trabalho, é muito solúvel em água, um sal de amônio bi-quaternário, usualmente sintetizado na forma de sal diclorídrico (EISLER, 2007; SANTOS et al., 2011). A fórmula estrutural deste composto é apresentada na Figura 1.

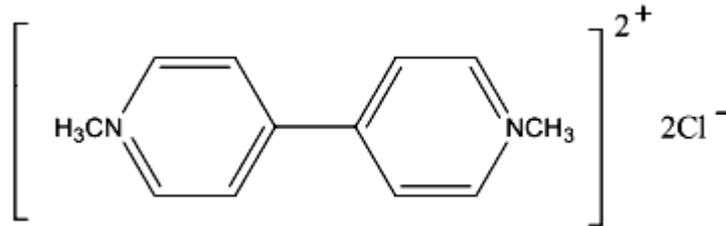


Figura 1 – Fórmula estrutural do Metiviologênio.

Fonte: Eisler, 2007.

O produto foi sintetizado em 1882, no entanto, suas propriedades herbicidas só foram descobertas em 1955 e sua utilização iniciou-se a partir de 1962. É um herbicida de contato não seletivo, e por apresentar baixo custo e grande eficácia é amplamente utilizado em mais de 130 países em culturas de arroz, café, cana-de-açúcar, feijão, soja, dentre outras (ALMEIDA et al., 2007; EISLER, 2007; SANTOS et al., 2011). Além do excessivo uso deste pesticida, este também foi escolhido para estudo por sua capacidade de receber elétrons, o que é de fundamental importância para o experimento de fotólise por pulso de laser realizado neste trabalho (TACHIKAWA et al., 2004).

Como dito anteriormente, a utilização de produtos químicos, como o herbicida Paraquat, tem trazido uma série de transtornos e modificações no meio ambiente. A preocupação quanto à preservação dos ecossistemas aquáticos tem incentivado estudos com o objetivo de desenvolver processos eficientes para removê-los. Várias tecnologias avançadas têm sido recentemente utilizadas no tratamento de efluentes e de inúmeros compostos. Os processos oxidativos avançados têm merecido destaque, apresentando resultados satisfatórios na remoção de diversos compostos orgânicos (BASHA et al., 2010; MELO et al., 2009).

1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos de descontaminação ambiental que se baseiam na geração de radical hidroxila como agente oxidante são conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs). O radical hidroxila tem um alto potencial padrão de redução, cerca de 2,8 V, sendo menor apenas do que do flúor, como demonstrado na Tabela 1; este pode oxidar uma variedade de substâncias orgânicas, podendo mineralizá-las completamente, ou seja, transformá-las em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (DERBALAH et al., 2004; LEGRINI et al., 1993).

Tabela 1 - Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de redução (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxil (HO [•])	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical peridroxil (HO ₂ [•])	1,70

Fonte: Legrini et al., 1993.

Os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens, entre elas: mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase; geralmente não necessitam de um pós tratamento e não acarretam em um problema de disposição final; tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada e podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamentos) (TAMBOSI, 2008).

Vários estudos utilizando POAs vem sendo descritos na literatura. Watts et al. (1995) utilizaram os POAs para a inativação de bactérias em esgoto sanitário. Crittenden e colaboradores (1997) realizaram o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos como benzeno, tolueno, m-xileno, dentre outros. Herrmann et al. (1999) estudaram a degradação fotocatalítica solar do 4-clorofenol. Mélian et al. (2000) promoveram a desinfecção fotocatalítica de águas residuais urbanas. Alaton e Gurses (2004) utilizaram os processos para degradação do antibiótico penicilina G. Trovó et al. (2005) investigaram a degradação de águas

contaminadas com herbicidas oriundos da agricultura. Morais et al. (2006) utilizaram fotocatalise para o tratamento de chorume de aterro sanitário.

Este processo pode ser dividido em homogêneo e heterogêneo, ambos com ou sem uso de radiação UV (ANDREOZZI et al., 1999), conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Tipos
Homogêneos	H ₂ O ₂ ; O ₃ ; Fenton; (combinados ou não com UV); UV
Heterogêneos	H ₂ O ₂ /Sc; H ₂ O ₂ /Sc/UV

Sc = semicondutor sólido (TiO₂, ZnO, MnO₂)

Fonte: ANDREOZZI et al., 1999.

A diferença entre os processos homogêneos e heterogêneos está no mecanismo de produção de HO[•], nos reagentes utilizados para a produção do radical hidroxila e na fase em que se encontra o fotocatalisador, quando presente (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

1.1.1 Processos Homogêneos

Nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores na forma sólida, estes processos apresentam formas diferentes quanto ao modo da geração dos radicais hidroxila, podendo ser classificados em duas classes: com ou sem o uso da radiação UV. Os mais utilizados são os processos fenton, foto-fenton, ozonólise e H₂O₂/UV (LEGRINI et al., 1993).

1.1.2 Processos Heterogêneos

O fundamento da fotocatalise heterogênea é a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (LITTER, 1999).

Os semicondutores são sólidos nos quais a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é pequena, essa diferença é denominada intervalo entre bandas “band gap”. Entretanto, alguns elétrons podem ser

termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e nesta condição o material pode conduzir eletricidade. A condutividade observada se situa entre a dos isolantes e a de um metal, e depende do número de elétrons na banda de condução (LEE, 1999).

A absorção de fótons na superfície de um semiconductor com energia igual ou maior à energia de “band gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução, com espécies adsorvidas como H_2O , H^+ , O_2 e compostos orgânicos (HOFFMANN et al., 1995; LITTER, 1999; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A Figura 2 representa um mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor.

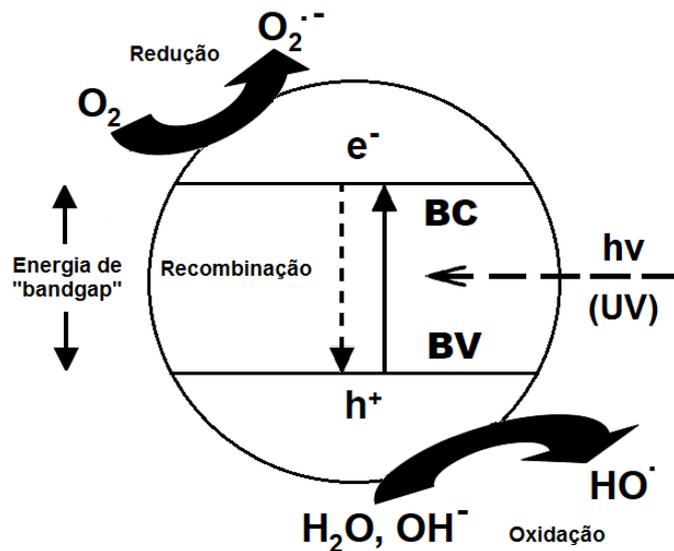


Figura 2 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Esse mecanismo também pode ser representado por equações. Por exemplo, quando um semiconductor, como o dióxido de titânio (TiO_2) estudado neste trabalho, é exposto à radiação UV, ocorre uma transferência de elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução, gerando vacâncias com potenciais positivos (h^+) (LEGRINI et al., 1993), conforme a equação 1:



Em seguida, ocorre transferências de elétrons do substrato adsorvido para o semicondutor (equação 2) e transferências de elétrons do semicondutor para as moléculas de H₂O e HO⁻ adsorvidas na superfície do semicondutor, formando os radicais hidroxila (HO[•]), conforme as equações 3 e 4:



A degradação também pode ocorrer pelo poder redutor dos elétrons fotogerados, que podem reagir com elétrons aceptores (por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água) gerando radical superóxido (O₂^{•-}) (Equações 5 e 6).



O oxigênio apresenta uma importante função como seqüestrador de elétrons ao impedir a recombinação do par e⁻/h⁺, uma vez que minimizar a recombinação gera uma maior eficiência da atividade fotocatalítica.

1.2 Semicondutor, Dióxido de Titânio (TiO₂)

Dentre os vários semicondutores conhecidos (ZnO, ZnS, WO₃, CdS, Fe₂O₃), o dióxido de titânio (TiO₂) é o mais utilizado em fotocatalise heterogênea, pois suas propriedades favorecem sua utilização, devido à possibilidade de ativação por luz solar, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, pouca toxicidade e insolubilidade em água (AUGUGLIARO et al., 2006; BASHA et al., 2010; BESSA et al., 2001; LEE, 1999; MARCONE et al., 2012).

O dióxido de titânio cristalino é encontrado em três diferentes estruturas: anatase, rutilo e bruquita. Entretanto, as formas anatase e rutilo são mais estudadas em fotocatalise. Estas formas possuem configurações octaédricas, que podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio. As estruturas dos dois se diferenciam pelas distorções e disposições do octaedro, sendo que no rutilo cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos e na anatase com apenas 8; essas diferenças resultam em uma diferente densidade e diferente energia de “band gap”. Apesar das duas formas serem empregadas no processo fotocatalítico, a forma anatase é a mais estudada e utilizada nas inúmeras aplicações deste semicondutor, presumivelmente devido a maior capacidade de adsorção de superfície. Estas partículas têm um espaçamento entre as bandas de 3,2 eV, correspondendo a um comprimento de onda UV de 385 nm (FUJISHIMA et al., 2008; HURUM et al., 2003; MALAGUTTI et al., 2009; YU et al., 2009).

Na maioria dos trabalhos utiliza-se o óxido de titânio P25 da Evonik, antiga Degussa; contendo 70% de fase anatase e 30% de rutilo, mostrando elevadas atividades fotocatalíticas (AHMED, 2011; LITTER, 1999; OHNO et al., 2001). Segundo Zhao e Yang (2003) o TiO_2 P25 é constituído por partículas de diâmetro em torno de 30 nm e possui uma área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Heredia et al. (2001) utilizaram o óxido P25 com o objetivo de degradar o ácido p-hidroxibenzoico e Matthews e McEvoy (1992) investigaram a degradação do fenol. Além da utilização do material comercial, há muitos estudos na literatura, alguns dos quais descrevo abaixo, a respeito de sínteses de dióxido de titânio.

Os métodos de síntese mais comuns para preparação de nanopartículas de TiO_2 são: precipitação homogênea, método hidrotérmico, método solvotérmico, sol-gel, métodos de microemulsão, síntese por combustão, sínteses eletroquímicas e deposição química a vapor (GARTNER et al., 2004; HONG et al., 2003; JONES; CHALKER, 2003; KARUPPUCHAMY et al., 2006; NAGAVENI et al., 2004; PEDRAZA; VASQUEZ, 1999; WU et al., 2002; YIN et al., 2003).

O método de precipitação homogênea envolve a precipitação de hidróxidos de titânio pela adição de uma base na solução, em seguida, o material é calcinado para formação do óxido. A principal desvantagem é a dificuldade no controle do tamanho da partícula (CHEN; MAO, 2007; PEDRAZA; VASQUEZ, 1999).

A síntese hidrotérmica é um processo simples e produz óxidos de alta cristalinidade sob baixas temperaturas e tempos curtos, utilizando solventes

aquosos. Permite o controle do tamanho de partícula, morfologia e composição de fase através do ajustamento de parâmetros experimentais como a temperatura, pressão, tempo de processo e o valor do pH da solução (CHEN; MAO, 2007; WANG, 2007; WU et al., 2002).

O método solvotérmico é quase idêntico ao método hidrotérmico, exceto que o solvente utilizado aqui é não aquoso. No entanto, a temperatura pode ser mais elevada e este método tem melhor controle no tamanho, forma e distribuições das nanopartículas (CHEN; MAO, 2007; YIN et al., 2003).

Método de microemulsão é um método simples e eficiente para síntese de partículas esféricas, apresentando boa distribuição de tamanho e baixo custo. Utiliza cloretos de titânio como percussores para síntese (DEBENEDETTI et al, 2006; HONG et al., 2003)

A reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propolentes e explosivos e um combustível. Este método tem como vantagem a obtenção de materiais com alta pureza e porosidade, baixos custos e elevada homogeneização (NAGAVENI et al., 2004; SILVA, 2006).

Sínteses eletroquímicas são realizadas por eletrodeposição pulsada utilizando cloretos de titânio como percussores. As vantagens de eletrodeposição em comparação com outras técnicas incluem a baixa temperatura do processo, baixo custo e a capacidade de controlar a morfologia por parâmetros eletroquímicos (CHEN; MAO, 2007; KARUPPUCHAMY et al., 2006).

Deposição de vapor refere-se a qualquer processo em que os materiais em um estado de vapor são condensados para formar um material em fase sólida, e normalmente ocorrem dentro de uma câmara de vácuo. Este método tem como vantagem um bom controle da composição, uniformidade e área extensa (CHEN; MAO, 2007; JONES; CHALKER, 2003).

Dentre os vários métodos de síntese de TiO_2 destaca-se o método sol-gel, que tem muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação, como por exemplo a obtenção de materiais com alta pureza, simplicidade no processo de síntese, facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grandes concentrações e homogeneidade. Este método envolve a formação do TiO_2 sol ou gel pela precipitação através da hidrólise e condensação (com a formação de um polímero) de um alcoxido de titânio (CHEN; MAO, 2007). Geralmente emprega-se $\text{Ti}(\text{etóxido})_4$, $\text{Ti}(\text{isopropóxido})_4$ e $\text{Ti}(\text{n-butóxido})_4$ como fontes de titânio para a síntese

de TiO_2 por este método. (OKUDERA; YOKOGAWA, 2003; YANG et al., 2002). Wang et al. (2007) estudaram a síntese de TiO_2 utilizando método sol-gel com tetraisopropóxido de titânio. Venkatachalam et al. (2007) relataram a preparação de nanocristais de dióxido de titânio pelo método sol-gel usando diferentes parâmetros, como razão molar, agente de hidrólise e temperatura de calcinação.

A síntese de semicondutores pode acarretar em uma melhoria no desempenho de um fotocatalisador, pois a degradação depende de alguns fatores, entre eles, a estrutura do material: tamanho da partícula, área superficial e porosidade, além da forma como estará presente no meio, da concentração e de estar dopado ou não. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e no processo de oxirredução (GÁLVEZ et al., 2001; WOLD, 1993)

O TiO_2 pode ser utilizado na forma de suspensão em solução ou aderido a uma superfície, como vidros, sílica, membranas de náfion, filmes, dentre outros (MATTHEWS; MCEVOY, 1992; TENNAKONE et al., 1997; PATHAK et al., 2005). A vantagem de utilizar o material suportado é que elimina a necessidade de recuperação do mesmo. Porém, os sistemas em suspensão são mais eficientes, pois as partículas tem uma alta área superficial, permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte de irradiação, produzindo altas taxas de reação (AUGUGLIARO et al, 2006; GRABNER et al., 1991). Porém, quando a concentração de TiO_2 é aumentada acima de um certo nível, o número de sítios ativos na superfície de TiO_2 pode tornar-se quase constante, devido à penetração de luz diminuída, o espalhamento de luz aumentada, e a perda de área de superfície ocasionadas pela agregação (AHMED, 2011).

Apesar de o TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para um melhor rendimento do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas, em particular a deposição de pequenas quantidades de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (CHEN et al., 2010; MATTHEWS, 1991; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZALESKA, 2008).

1.2.1 Modificação superficial do TiO_2 com metais

A diminuição da recombinação elétron/lacuna através da incorporação de

metais no óxido tem se mostrado eficiente para aumento da sua fotoatividade (AHMED, 2011; WANG et al., 2008; ZALESKA, 2008). Metais nobres revestindo a superfície ou incorporados na estrutura do dióxido de titânio podem melhorar a atividade fotocatalítica do material por diferentes meios, como por exemplo, modificando as propriedades superficiais dos fotocatalisadores, ou seja, alterando sua área superficial, porosidade, dentre outros; além de ampliar a absorção para faixa do visível (LINSEBIGLER et al., 1995).

O mecanismo para impedir o processo de recombinação é baseado na oxidação do metal adsorvido no catalisador pelo oxigênio dissolvido, os quais por sua vez, catalisam a redução de oxigênio, gerando um aumento de radicais $O_2^{\bullet-}$, que produzirão radicais hidroxila. Em seguida, o elétron fotogerado reduz a espécie metálica oxidada, e a reação do elétron com o metal, impede o consumo da lacuna, ficando esta disponível para interagir com H_2O ou OH^- e gerar radicais hidroxila (HEWER, 2006). A Figura 3 exemplifica este mecanismo:

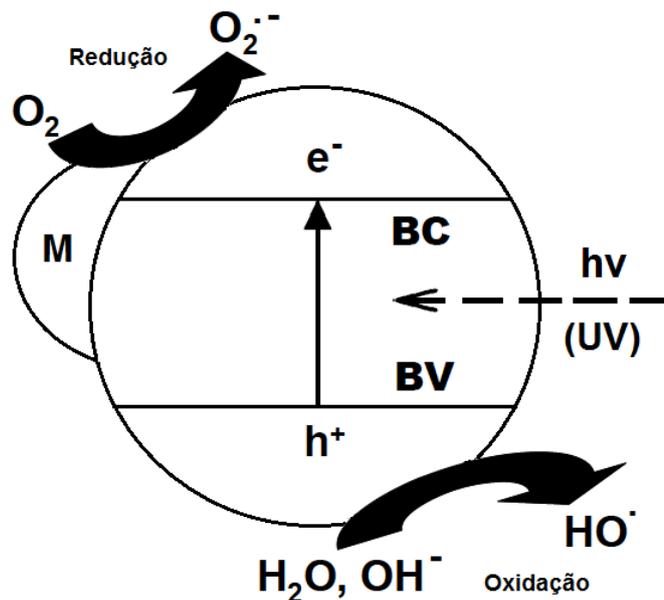


Figura 3 - Adsorção de metais na superfície do semicondutor.

Fonte: Hewer, 2006.

Estudos sobre modificação superficial do óxido de titânio relatam que a porcentagem de metal adicionado na superfície do semicondutor é um parâmetro de extrema importância, uma vez que as espécies metálicas atuam na captura de elétrons fotogerados durante a excitação eletrônica do semicondutor. Desta forma, se

faz necessária à avaliação da concentração ideal desses metais a fim de melhorar a atividade fotocatalítica do óxido (HEWER, 2006).

O revestimento do óxido pode ser realizado com metais como prata, platina, ouro, chumbo, cromo, dentre outros; porém, o cromo e o chumbo possuem um potencial tóxico muito elevado, ou para o caso do ouro e da platina, são metais de elevado custo econômico. Desta forma, os metais utilizados para aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea devem ser avaliados quanto ao seu custo, toxicidade e eficiência no processo fotocatalítico (HEWER, 2006; ZALESKA, 2008).

Pesquisas sobre revestimento de metais na superfície de fotocatalisadores mostraram que o revestimento de TiO_2 com prata resultou em uma significativa melhoria na conversão fotocatalítica. Pathak et al. (2005) observaram a modificação superficial do TiO_2 suportado em membranas de Náfion[®], onde o revestimento com prata se obteve por fotoirradiação e a atividade fotocatalítica foi avaliada por fotorredução de CO_2 . El-Kemary et al. (2011) prepararam nanopartículas de TiO_2 -Ag e observaram uma melhor eficiência na fotocatalise comparada ao TiO_2 puro. Para Zhang et al. (2003) o revestimento de TiO_2 com prata além de se mostrar eficiente na atividade fotocatalítica também foi eficaz para atividade bactericida.

É descrito na literatura que nanopartículas de prata, assim como o ouro e o cobre além do mecanismo citado anteriormente sofrem efeito de plasmon, os quais quando excitadas podem absorver luz na região visível do espectro, que por sua vez depende criticamente do tamanho e da geometria das partículas. O plasmon é uma onda de densidade de carga na superfície metálica que pode ser gerada pela irradiação de nanopartículas dispersas em um meio, ou pela luz polarizada incidente em um ângulo de máxima atenuação de reflectância (MACHULEK, 2002). Fasciane et al. (2011) mostraram através da Figura 4 que o plasmon produz vários efeitos sobre as moléculas adsorvidas, ligados ou na proximidade de uma das nanopartículas, bem como alterações na própria nanopartícula.

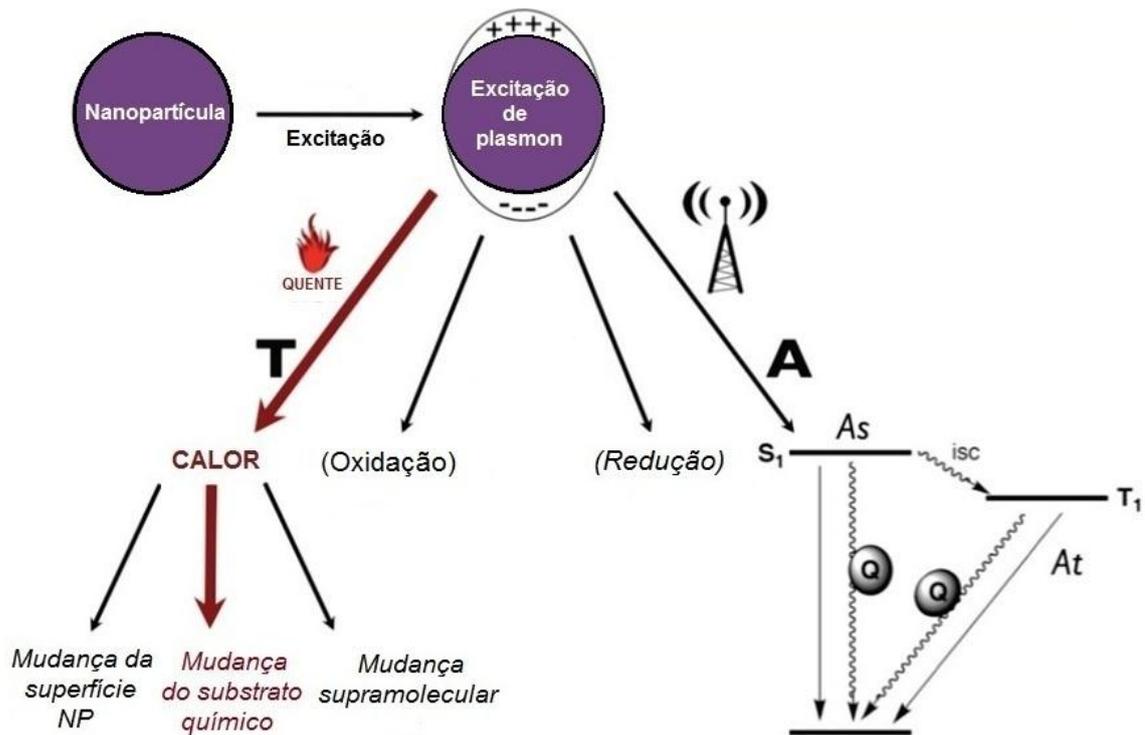


Figura 4 - Efeitos causados pela excitação de plasmon.

Fonte: Fasciane et al., 2011.

A excitação de plasmon pode causar efeitos térmicos (T), induzindo mudanças em moléculas supramoleculares, mudanças químicas, ou mudança de qualquer natureza (química ou física) na própria partícula (por exemplo, oxidação). As partículas também podem atuar como doadoras ou receptoras de elétrons (oxidação/redução), além de produzir o efeito antena (A) resultando em processos de transferência de energia para as moléculas próximas de sua superfície.

A modificação superficial de dióxido de titânio pelo revestimento de metais para oxidação de compostos orgânicos é bem descrita na literatura, e têm contribuído no aumento da eficiência da atividade fotocatalítica.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de TiO_2 e TiO_2/Ag para o emprego em processos oxidativos avançados (POA).

2.1 Objetivos específicos

Preparar fotocatalisador de óxido de titânio pelo método sol-gel, e o mesmo revestido com diferentes porcentagens de prata, bem como revestir nas mesmas porcentagens o óxido P25 da Evonik para comparação.

Caracterizar os materiais, utilizando as técnicas como análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, isotermas de sorção de N_2 , difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

Estudar a transferência de elétrons que ocorre entre os fotocatalisadores e o substrato Metilviologênio utilizando fotólise por pulso de laser.

Testar a eficiência dos materiais sintetizados, buscando correlacionar morfologia e propriedade estrutural com atividade catalítica na fotodegradação do herbicida Metilviologênio, sendo os experimentos monitorados por espectroscopia de absorção UV-Vis.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos utilizados

- Difratorômetro Rigaku Miniflex.
- Espectrofotômetro de fotólise por pulso de laser da Luzchem Research LFP - 111.
- Espectrofotômetro FTIR, PerkinElmer.
- Espectrofotômetro Hitachi, modelo U - 3000.
- Espectrofotômetro de reflectância equipado com:
 - ✓ Detector Ocean Optics USB - 4000.
 - ✓ Fibras ópticas.
 - ✓ Lâmpada pulsada de xenônio da Ocean Optics PX2.
- Lâmpada ultravioleta (60 Hz; 2,5 AMPS), modelo B-100 A da Ultra Violet products, San Gabriel – Califórnia.
- Micromeritics, modelo ASAP - 2010.
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL, JSM - 6380LV.
- Termobalança da TA Instruments TGA - Q50.

3.2 Reagentes

Ácido nítrico - Merck (65%)

Ácido oxálico - Vetec (99,5 - 102,5%)

Ácido perclórico - Merck (70%)

Brometo de potássio - Spectrosol

Dióxido de titânio - P25 Evonik

1,10-fenantrolina - Vetec (99,5%)

Isopropóxido de titânio (IV) - Aldrich (97%)

Metanol - Vetec (99,8%)

Metilviologênio - Aldrich (98%)

Nitrato de prata - Merck (99,8%)

Nitrato férrico - Vetec (98%)

3.3 Sínteses de nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag

3.3.1 Síntese de nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel (TiO₂ SG)

Em um béquer adicionou-se 100 mL de água e 1,5 mL de HNO₃ (65%), mantendo o sistema a 50 °C, através de um agitador magnético com aquecimento. Posteriormente, sob agitação, adicionou-se lentamente 16,5 mL de isopropóxido de titânio IV. Em seguida, deixou-se o sistema sob agitação a 50 °C por aproximadamente 12 horas. A solução de TiO₂ obtida foi seca em estufa a 80 °C. O material foi macerado em um almofariz a fim de se obter partículas menores. Logo após, calcinado em mufla por 1h a 450 °C, para promover a mudança de fase cristalina do óxido. A síntese pode ser representada pelas equações 7 e 8, onde ocorre uma hidrólise seguida de uma reação de condensação. O termo OR refere-se aos grupos alcóxi ligados ao átomo de titânio (BRINKER, SCHERER; 1990).



3.3.2 Sínteses de nanopartículas de TiO₂/Ag

Foi adicionado 1,0 g de TiO₂ P25 ou TiO₂ sol-gel em 100 mL de água, em seguida 2 mL de metanol e nitrato de prata nas proporções desejadas: 0,0078 g (0,5%), 0,0157 g (1,0%), 0,0315 g (2,0%) e 0,0630 g (4,0%). Ajustou-se o pH em 3,0 com ácido nítrico para impedir a precipitação da prata, e irradiou com lâmpada ultravioleta (60 Hz; 2,5 AMPS) por 8 h, sob nitrogênio, para redução do metal; formando prata de valência zero na superfície do fotocatalisador. O processo de redução é demonstrado na Figura 5. Em seguida, a solução foi centrifugada e seca a 100 °C em estufa. A síntese de TiO₂/Ag na presença do metanol pode ser representada pela equação 9:



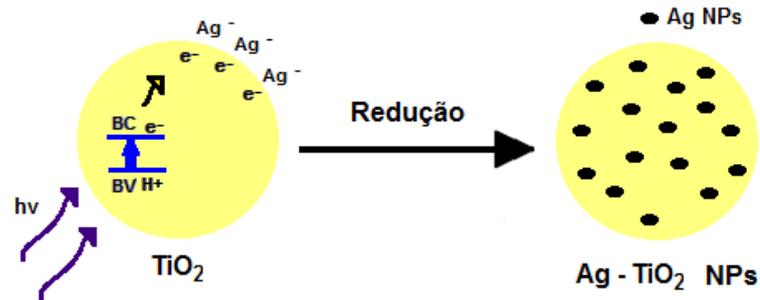


Figura 5 - Processo de fotorredução da Ag na superfície do TiO_2 .

Fonte: EL-KEMARY et al., 2011.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Análise termogravimétrica

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Utilizada em inúmeras aplicações, como calcinação, decomposição térmica, estudo da cinética, determinação de umidade, identificação de polímero, dentre outros (SKOOG et al, 2002).

No caso específico, o experimento foi realizado empregando uma termobalança, onde as amostras foram acondicionadas num cadinho de platina. A razão de aquecimento empregada foi de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com varredura de temperatura entre 25 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio na balança com vazão de 40 mL min^{-1} e sob atmosfera de argônio no forno com vazão de 60 mL min^{-1} .

3.4.2 Difração de raios X

A difração de raios X é utilizada para se obter características estruturais de materiais, permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de sínteses. O funcionamento do difratômetro consiste basicamente na geração de raios X através do bombardeamento de elétrons em um alvo metálico, fazendo com que os elétrons mais internos sejam ejetados do átomo constituinte do metal, e conseqüentemente, os elétrons das camadas externas decaem emitindo os raios X. No equipamento se obtém um registro gráfico dos sinais, que as reflexões originam, nos detectores eletrônicos de radiação. Os raios X atingem a amostra e são

espalhados coerentemente, dando informações sobre a estrutura cristalina do material (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Os difratogramas foram registrados em um difratômetro Rigaku Miniflex, empregando o método de pó. As medidas foram realizadas na central analítica da Universidade de São Paulo.

3.4.3 Determinação da área superficial por BET

A determinação da área superficial dos fotocatalisadores foi feita pela análise de adsorção de nitrogênio através de isotermas de Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938). Este procedimento relaciona a massa de gás adsorvido na superfície do sólido (W) com a pressão (P) (BRUNAUER et al., 1938). O equipamento registra a pressão e o volume de nitrogênio injetado na amostra, a conversão do volume é feita através da equação dos gases ideais a pressão de 1,0 atm e 0 °C (Equação 10).

$$PV = \frac{W}{MM} RT \Rightarrow W = \frac{PV \times MM}{RT} \quad (10)$$

E a determinação da área superficial pelo método de BET é dada pela equação 11:

$$\frac{W}{W_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad z = \frac{p}{p^0} \quad (11)$$

Onde p^0 é a pressão de vapor da camada do adsorvente que tenha espessura maior que a espessura de uma molécula, assemelhando-se ao interior de um líquido puro; W_{mon} é a massa de gás da monocamada de recobrimento; z é a pressão relativa e c é a constante de BET (Equação 12).

$$c = e^{\frac{\Delta H_{des}^{\theta} - \Delta H_{vap}^{\theta}}{RT}} \quad (12)$$

Reagrupando a equação 11, obtém-se uma relação entre a massa de gás adsorvida com a pressão relativa (Equação 13). E a partir da massa de gás adsorvida medida e a pressão relativa, obtém-se um gráfico $1/\{W[(p_0/p)-1]\}$ versus z . Através do coeficiente angular e do linear é possível determinar o volume da monocamada (W_{mon}) e da constante c (Equação 14).

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{p_0}{p}\right)-1\right]} = \frac{1}{cW_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cW_{mon}} \quad (13)$$

Uma vez que, $Y = A + Bx$:

$$A = \frac{1}{cW_{mon}} \quad B = \frac{(c-1)}{cW_{mon}}$$

Logo,

$$W_{mon} = \frac{1}{Ac} \quad c = \frac{B}{A} + 1 \quad (14)$$

Então, é possível, determinar a área superficial dos catalisadores a partir da equação 13, medindo-se a massa da monocamada de nitrogênio adsorvida em função da pressão relativa de nitrogênio e considerando a área transversal do nitrogênio de $16,2 \text{ \AA}^2$ (QUANTACHROME INSTRUMENTS).

No caso específico, as amostras foram tratadas em vácuo sob temperatura ambiente por cerca de 24 h para retirada de água e eventuais compostos orgânicos adsorvidos na superfície das partículas. Em seguida, foram então submetidas à análise por adsorção de N_2 a 77K.

3.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa

Quando incide luz sobre uma amostra sólida utilizando um espectrofotômetro de reflectância, pode ocorrer reflexão especular, ou seja, a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções. A intensidade da luz espalhada no material é comparada a uma referência que não absorve e a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda (NOWAK et al., 2009).

Para a obtenção dos espectros eletrônicos de reflectância difusa UV-Vis das matrizes sólidas utilizou-se uma lâmpada pulsada de xenônio da Ocean Optics PX2, fibras ópticas, um detector Ocean Optics USB-4000 e um programa de dados da Ocean Optics Spectra Suite.

Para análise foi empregado o sulfato de bário como referência de reflexão total. O preparo das amostras envolveu a compactação manual dos fotocatalisadores no porta-amostra do equipamento e a varredura foi feita em comprimentos de onda entre 200 e 800 nm.

A medida de reflectância difusa das amostras nos forneceu o valor da energia de band gap dos materiais.

3.4.5 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. É um tipo de espectroscopia de absorção a qual corresponde à região do infravermelho do espectro eletromagnético; baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Se uma molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. Para que uma vibração apareça no espectro à molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. A fim de se fazer uma medida, um raio monocromático de luz infravermelha é passada pela amostra, e a quantidade de energia transmitida ou absorvida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse, um gráfico é construído, com "número de onda" em cm^{-1} no eixo horizontal e transmitância ou absorvância em %

no eixo vertical (SILVERSTEIN et al., 1979).

Os espectros para as amostras sólidas foram registrados em um espectrofotômetro 100 da PerkinElmer, coletados entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Para realização da medida as amostras foram preparadas misturando certa quantidade da amostra com um sal altamente purificado, no caso o brometo de potássio. Essa mistura foi triturada e prensada através de uma prensa hidráulica, em altas pressões a fim de ela tornar-se translúcida, formando uma pastilha pela qual a luz podia passar. O brometo de potássio é utilizado neste procedimento por não absorver radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer são do analito.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução de uma amostra. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação. O tamanho do volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico dos átomos da amostra e da densidade da amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta em sinais por emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X Bremstrahlung, raios X característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta (MALISKA, 2012).

A morfologia das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6380LV. As amostras foram colocadas sobre fitas de carbono,

e depois metalizadas com ouro por evaporação de alto vácuo, e então submetidas à análise. A ampliação das imagens foi feita com um aumento de 50.000 mil vezes.

O MEV também obtém informações químicas (por meio do acoplamento a um detector do tipo EDS).

3.4.7 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Através da espectroscopia de energia dispersiva é possível verificar a composição elementar das amostras. A identificação é feita através da interação do feixe de elétrons primários com a amostra onde são emitidos os raios X; o elétron do feixe pode interagir com os elétrons das camadas interiores dos átomos da amostra, resultando na ionização do mesmo. O átomo no estado excitado tende a voltar ao estado fundamental através de uma série de transições permitidas dos elétrons da camada externa, para preencher as camadas internas. As energias dos elétrons das camadas externas são bem definidas e tem valores característicos para cada elemento e a diferença entre as energias de camadas mais externas para mais internas também é característico de cada átomo. A emissão de raios X se dá através da volta ao estado fundamental do átomo, onde um elétron da camada externa (mais energético) ocupa o lugar do elétron ejetado (menos energético) e a diferença de energia nessa transição radioativa é liberada como raios X. O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão o sinal, e quando processadas identificam a energia dos raios X e conseqüentemente seus elementos (MALISKA, 2012).

A identificação composicional dos fotocatalisadores foi feita com as mesmas amostras utilizadas no MEV. As medidas foram realizadas no departamento de física da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

3.5 Estudo das transferências de elétrons entre o TiO_2 ou TiO_2/Ag e o Metilviologênio por fotólise por pulso de laser (Realizado da Universidade de São Paulo - USP).

Fotólise por pulso de laser é um método largamente usado na fotoquímica, foi usado primeiramente por Norrish e Porter para estudo direto de espécies com

tempos de vida curtos, como exemplos tripletes e radicais. É uma técnica utilizada para investigar reações intermediárias, bem como estudos cinéticos de reações químicas.

O espectrofotômetro de fotólise por pulso de laser consiste basicamente de uma lâmpada de xenônio, um laser Nd:YAG e o sistema de detecção com um monocromador e um fotomultiplicador.

Neste trabalho foi realizado um estudo cinético sobre as transferências de elétrons que ocorre entre o TiO_2 ou o TiO_2/Ag com o Metilviologênio na presença e na ausência de formiato de sódio, segundo a literatura a presença deste aditivo orgânico aumenta a constante de transferência de elétrons. O Metilviologênio foi escolhido para estudo porque além do uso excessivo na agricultura em diversos países, este é um bom receptor de elétrons, sendo essencial para o estudo no laser.

Os experimentos de fotólise foram realizados usando um Espectrofotômetro de fotólise por pulso de laser da Luzchem Research LFP-111. A excitação foi realizada com a terceira harmônica (355 nm; 25 mJ por pulso) de um laser de Nd:YAG Surelite II-10 da Continuum (Santa Clara, CA) (Figura 6). As soluções foram colocadas em uma cubeta de fluorescência (quartzo) de 1 cm de caminho óptico. Foram acumulados 10 pulsos de laser para obter o espectro de absorção do transiente.

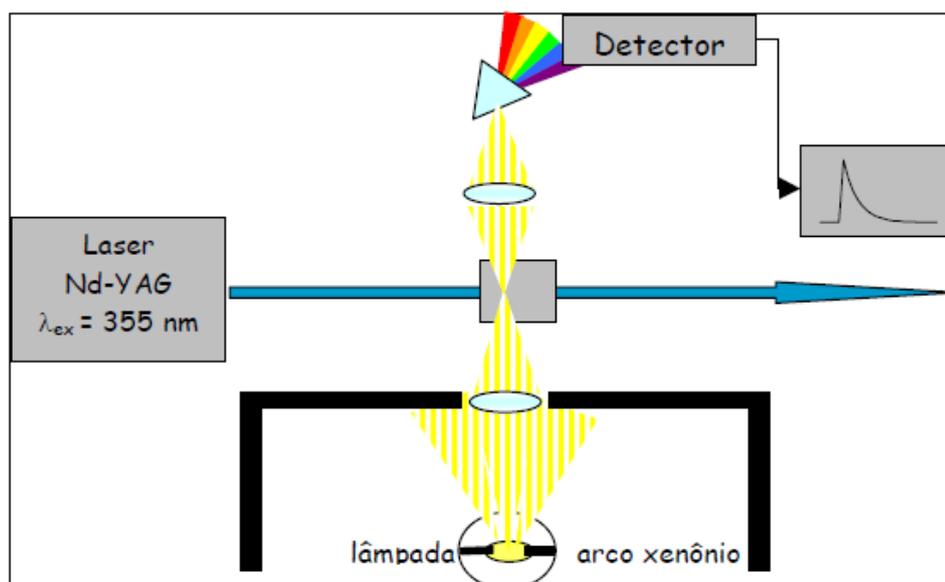


Figura 6 - Sistema de fotólise por pulso de um laser de Nd:YAG, excitando com a terceira hamônica (355 nm) e monitorando com uma lâmpada de arco de xenônio.

Fonte: MACHULEK, 2007.

3.5.1 Estudo das transferências de elétrons utilizando TiO₂ P25, TiO₂ P25/Ag (2,0%), TiO₂ sol-gel ou TiO₂ sol-gel/Ag (2,0%) na presença e ausência de formiato de sódio 10mM (TACHIKAWA et al, 2004).

Preparou-se 5 suspensões de cada um dos fotocatalisadores; foi adicionado Metilviologênio nas seguintes concentrações (0,05; 0,07; 0,10; 0,15 e 0,2 mM), o pH foi ajustado a 2 com HClO₄ e submeteu a agitação ultrassônica, em seguida, as amostras eram colocadas em cubetas de fluorescência e acondicionadas no equipamento para proceder os pulsos do laser e obter os resultados de absorção do transiente.

3.6 Investigação da eficiência dos fotocatalisadores através da fotodegradação do herbicida Metilviologênio

3.6.1 Montagem Experimental

Os experimentos foram conduzidos em um reator fotoquímico anular com 1L de capacidade, feito de vidro, e uma camisa de quartzo para inserção da fonte de radiação (Figura 7 (A)). O reator foi equipado com um banho termostático acoplado, para recirculação de água com finalidade de resfriar o sistema, com a temperatura do banho termostático controlada em aproximadamente 15°C. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão 125W (PHILIPS, HPL-N) (Figura 7 (B)) com um fluxo de fótons de $4,59 \times 10^{21}$ fótons s⁻¹ (Apêndice). A lâmpada foi utilizada sem o bulbo protetor, posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de um tubo de quartzo. A homogeneização da solução durante o experimento foi promovida por um agitador magnético. As alíquotas da solução foram coletadas através de uma seringa.

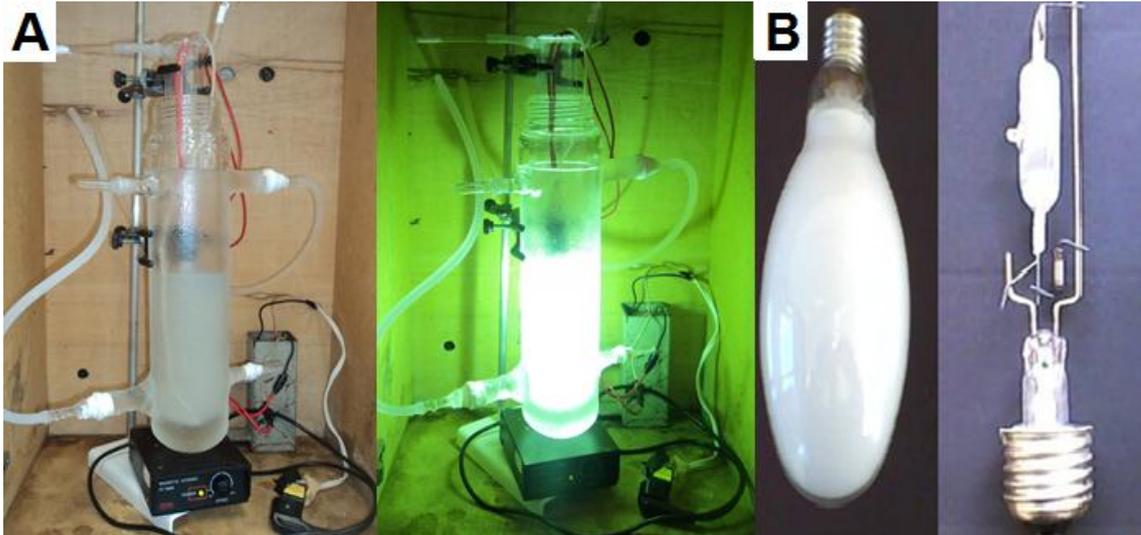


Figura 7 - (A) Sistema com lâmpada posicionada no reator. (B) Lâmpada de vapor de mercúrio.

3.6.2 Experimentos de fotodegradação

Nos experimentos de degradação 0,5g das amostras de TiO_2 ou TiO_2/Ag foram colocadas em 500mL de água e adicionado 10mL da solução previamente preparada de Metilviologênio, a qual se obteve uma concentração de 0,2mM do herbicida na solução de 500mL. O tempo de reação foi de 90 minutos, e aproximadamente 4mL de amostras foram coletadas e filtradas em tempos pré-determinados.

3.6.3 Monitoramento dos experimentos de fotodegradação por espectroscopia de absorção UV-Vis

A espectroscopia de absorção UV-Vis é utilizada para se obter informações sobre a absorção de uma amostra; a qual é inserida em um caminho óptico, então, uma fonte de luz UV-Vis é passada pela amostra em um certo comprimento de onda ou uma faixa de comprimentos de ondas e o equipamento mede o quanto de luz é absorvida pela amostra. Um espectro ultravioleta-visível é essencialmente um gráfico da absorbância versus o comprimento de onda na faixa do ultravioleta visível (SILVERSTEIN et al., 1979).

No caso específico, as análises de espectroscopia de absorção UV-Vis foram úteis para avaliar se houve degradação do Metilviologênio. As medidas foram

efetuadas na região do ultravioleta-visível (de 200 a 800nm), usando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico. Todas as amostras dos experimentos de degradação que foram submetidas a esta análise, foram diluídas com água.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sínteses de nanopartículas de TiO₂/Ag

Apesar do TiO₂ ser o material mais empregado no processo de fotocatalise heterogênea, pode-se aprimorar suas propriedades catalíticas na degradação de compostos orgânicos poluentes. Neste sentido, pode-se diminuir a ocorrência das reações de recombinação entre o par h⁺/e⁻; aumentar o espectro de absorção, deslocando-o para a região do visível; aumentar a área superficial; dentre outras. Tendo em vista estas possibilidades, buscou-se nesta etapa do trabalho aumentar a eficiência do TiO₂ P25 e do TiO₂ SG, revestindo os materiais com prata. Os fotocatalisadores foram preparados em diferentes proporções de prata: 0,5%; 1,0%; 2,0% e 4,0%. Nas Figuras 8 e 9 pode-se observar o aspecto das amostras em função da presença de prata. Visualmente, nota-se que à medida que se aumentou a quantidade de metal na preparação dos materiais, a tonalidade da cor tornou-se mais intensa, também foi observado a diferença nas cores dos materiais, sendo o P25 lilás (Figura 8) e o sol-gel acinzentado (Figura 9), possivelmente isso se deve as partículas possuírem tamanhos e formas diferentes. As diferentes estruturas apresentam diferentes espectros de absorção, emitindo diferentes cores.



Figura 8 - Imagens das nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag. (A) TiO₂ P25; (B) TiO₂ P25 0,5% Ag; (C) TiO₂ P25 1,0% Ag; (D) TiO₂ P25 2,0% Ag; (E) TiO₂ P25 4,0% Ag.



Figura 9 - Imagens das nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag. (A) TiO₂ SG; (B) TiO₂ SG 0,5% Ag; (C) TiO₂ SG 1,0% Ag; (D) TiO₂ SG 2,0% Ag; (E) TiO₂ SG 4,0% Ag.

O estudo destes materiais torna possível, por exemplo, inferir sobre em qual fase cristalina se encontram os óxidos, quais elementos presentes, a morfologia, bem como, qual fornece uma maior atividade fotocatalítica frente à degradação.

4.2 Caracterização dos óxidos

4.2.1 Análise termogravimétrica

Após a preparação dos materiais, os óxidos foram submetidos a uma análise termogravimétrica para verificar se ocorre algum processo de decomposição térmica no material. A Figura 10 apresenta o perfil de perda de massa em função da temperatura para o TiO_2 P25 (A) e TiO_2 SG (B), bem como os mesmos em diferentes concentrações de prata.

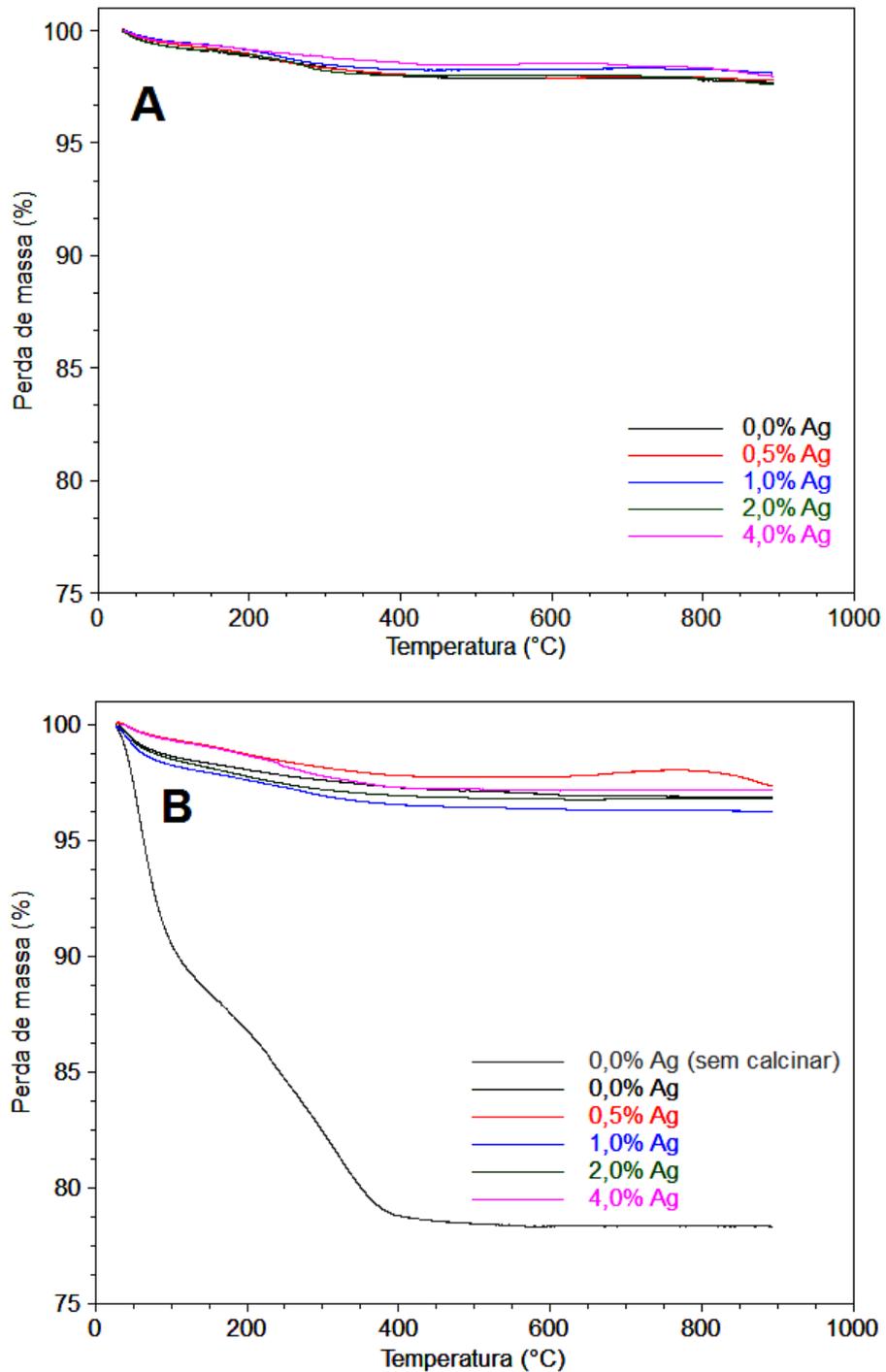


Figura 10 - Análise termogravimétrica do TiO_2 P25 (A) e TiO_2 SG (B).

Nota-se que em ambos os materiais ocorre um evento de perda de massa compreendido entre 25 e 300°C, provavelmente está relacionado com a perda de moléculas de água adsorvidas nos materiais.

Na Figura 10 (B) temos a análise termogravimétrica para o dióxido de titânio sintetizado pelo método sol gel, neste podemos observar a curva para o material

antes da calcinação, nota-se uma perda de massa maior em relação aos demais materiais, os principais eventos de perda de massa desse material ocorreram entre a temperatura ambiente e cerca de 400°C. Neste intervalo observou-se uma perda de aproximadamente 20% da massa inicial do catalisador, esta perda pode estar relacionada com saída de íons NO_3^- , umas das espécies empregadas durante a síntese deste material. No processo de calcinação também ocorre a transferência de fase do dióxido de titânio; após a síntese do material obteve-se o TiO_2 no estado amorfo, sendo assim, necessário fornecer energia para que a cinética de transição de fase fosse acelerada, a fim de se obter o óxido na fase cristalina apropriada para a fotocatalise (HEWER, 2006).

Para ambos os materiais, mesmo na presença de prata, não foi observado nenhum processo de decomposição no intervalo de temperatura proposto, com isso pode-se concluir que os óxidos são estáveis até 900°C.

Apesar de bastante útil para caracterizar o fenômeno envolvido durante o tratamento térmico do catalisador sintetizado pelo método sol-gel, a análise termogravimétrica não fornece informações a respeito da estrutura, sendo assim, os materiais obtidos foram analisados por difratometria de raios x, que permite avaliar com precisão as estruturas cristalográficas.

4.2.2 Difração de raios X

Nesta etapa foi analisada a estrutura cristalina dos óxidos puros e revestidos com prata por difração de raios X. Na Figura 11 é apresentado os difratogramas do TiO_2 P25 (A) e do TiO_2 SG(B).

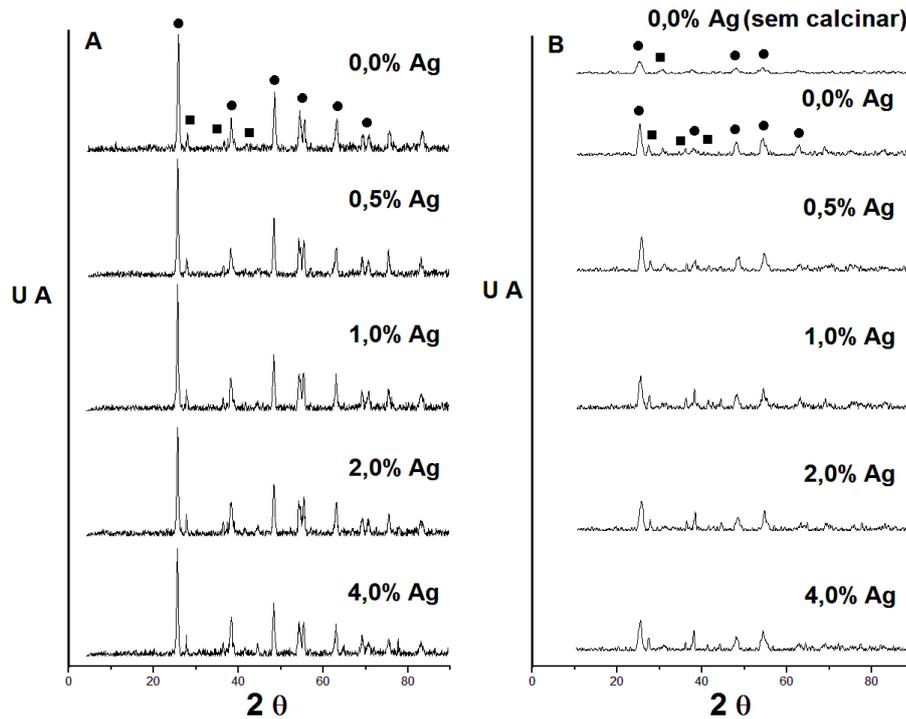


Figura 11 - Difrações de raios X do TiO₂ P25 (A) e TiO₂ SG (B). Picos relacionados a fase cristalina anatase, ● ; Picos relacionados a fase cristalina rutilo, ■.

De acordo com Ohtani e colaboradores (OHTANI et al., 2010), o TiO₂ P25 pode variar na composição de rutilo e anatase desde 20:80 até 30:70, respectivamente, devido a heterogeneidade do óxido. Portanto, os dados experimentais concordam com os dados da literatura, conforme pode ser observado na Figura 11 (A). O pico característico da fase anatase é encontrado em $2\theta = 25,3$ (pico de maior intensidade para esta fase); sendo que o sinal de maior intensidade para o rutilo encontra-se em $2\theta = 27,9$.

Nota-se que o perfil dos difratogramas das amostras do TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel, Figura 11 (B), é similar ao observado para o óxido de titânio P25 (Figura 11 (A)), contendo picos anatase e rutilo, porém com uma alteração na proporção de intensidade dos picos, indicando menor cristalinidade e um aumento na área superficial (Tabela 3) comparado ao óxido P25.

Não foi observado em nenhum dos óxidos a presença de picos relacionados à prata, deste modo, nenhuma informação cristalográfica sobre o metal foi obtida. O mesmo ocorreu para González e colaboradores (2011), o qual analisou partículas de dióxido de titânio e prata por difração de raios X. Possivelmente, as baixas quantidades de material na matriz do óxido de titânio não puderam ser detectadas

por esta medida. Este fato também pode ser um indício de que a prata não esteja presente na estrutura no óxido, estando possivelmente revestindo o material, conforme desejado.

4.2.3 Determinação da área superficial por BET

A área superficial dos materiais foi obtida através de um método matemático conhecido como BET. Como citado anteriormente, a literatura relata que a área superficial para o óxido P25 é de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$, observando-se os dados da Tabela 3 nota-se que a área superficial experimental encontrada para este óxido foi próxima, sendo $46 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que para o óxido sintetizado pelo método sol-gel foi de $71 \text{ m}^2/\text{g}$, esse parâmetro foi indicado nas medidas de difrações, pois os picos do material sintetizado apresentaram menor intensidade em relação ao P25, indicando uma maior área superficial e por sua vez menor cristalinidade.

O revestimento dos óxidos com metal também influenciou no valor da área específica, pois o óxido P25 revestido com 2,0% apresentou uma menor área superficial do que o material puro, sendo de $43 \text{ m}^2/\text{g}$, o mesmo ocorreu para o sol-gel revestido, sendo sua área $70 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 3 - Área superficial dos fotocatalisadores.

Fotocatalisadores	Área (m^2/g)
TiO ₂ P25	46
TiO ₂ P25 2,0% Ag	43
TiO ₂ SG	71
TiO ₂ SG 2,0% Ag	70

Como comentado anteriormente, a área superficial do semicondutor é um parâmetro que influencia no processo de fotocatalise heterogênea, assim um semicondutor com uma maior área superficial tende a apresentar uma melhor resposta fotocatalítica, porém a área não é o único parâmetro que influencia na eficiência da fotocatalise, além da fase cristalina, o valor de E_{gap} também é de fundamental importância neste processo.

4.2.4 Determinação da energia de band gap por espectroscopia de reflectância difusa

Os experimentos de espectroscopia de reflectância difusa forneceram dados de absorbância e reflectância dos óxidos estudados. A extrapolação da curva de absorção obtida forneceu o valor de E_{gap} para os óxidos, sendo este parâmetro de relevante importância para o processo fotocatalítico, uma vez que quanto menor o E_{gap} maior deveria ser o potencial fotocatalítico do material, pois necessitará de luz de menor energia para ativá-lo podendo eventualmente ser empregado luz visível.

A Figura 12 representa o gráfico do óxido de titânio P25, e o mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do E_{gap} dos demais fotocatalisadores.

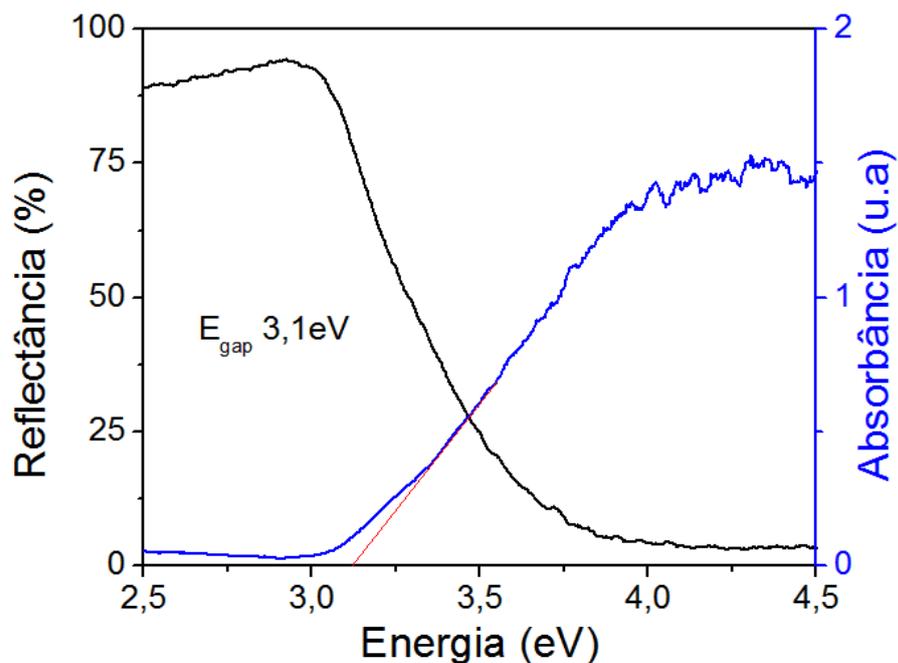


Figura 12 - Gráfico da reflectância difusa (—) e da absorbância (—) em função da energia (eV), para a determinação do E_{gap} do fotocatalisador TiO_2 P25.

Os dados de E_{gap} de todos os fotocatalisadores estudados neste trabalho estão reunidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de E_{gap} para os fotocatalisadores.

Fotocatalisadores	E_{gap} (eV)
TiO ₂ P25	3,1
TiO ₂ P25 0,5% Ag	2,9
TiO ₂ P25 1,0% Ag	2,8
TiO ₂ P25 2,0% Ag	2,8
TiO ₂ P25 4,0% Ag	2,1
TiO ₂ SG	2,8
TiO ₂ SG 0,5% Ag	2,5
TiO ₂ SG 1,0% Ag	2,3
TiO ₂ SG 2,0% Ag	2,3
TiO ₂ SG 4,0% Ag	1,8

A partir da Tabela 4 observa-se que o valor experimental do E_{gap} para o óxido P25 (3,1 eV) está próximo ao descrito na literatura, sendo de 3,2 eV como descrito anteriormente neste trabalho. Observa-se também que os valores de E_{gap} dos fotocatalisadores revestidos com prata são menores em relação ao TiO₂ P25 puro, mostrando uma diferença de aproximadamente 32% do óxido puro para o óxido revestido com 4,0% de prata; quanto maior a quantidade de prata adicionada menor a energia, evidenciando que o revestimento diminuiu o valor de E_{gap} , aproximando a absorção de luz para a região da radiação visível, conseqüentemente para maiores comprimentos de onda e dessa forma menor energia. Isto também foi notado para o óxido sintetizado pelo método sol-gel, tendo uma diferença de 36% do óxido puro para o óxido revestido com 4,0% de prata.

Além de métodos de caracterização para verificar os valores de E_{gap} , a estabilidade dos óxidos, as fases que se encontram, bem como a área superficial, também é necessária à realização de técnicas para estudar a morfologia e comprovar a composição das amostras.

4.2.5 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier

Como dito anteriormente a espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas para verificar informações moleculares. A Figura 13 apresenta o perfil das curvas do espectro de infravermelho para o TiO₂ P25 (A) e TiO₂ SG (B).

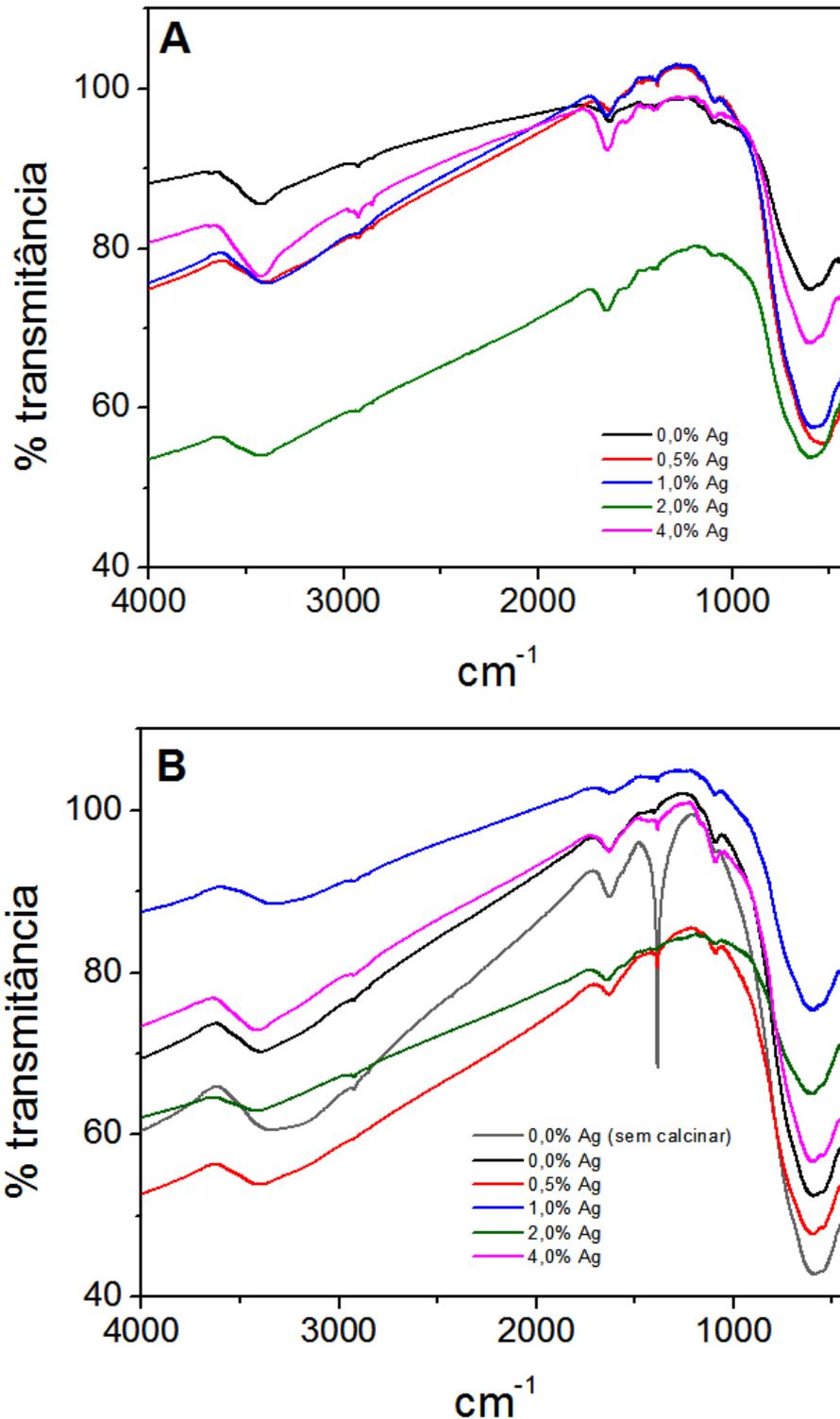


Figura 13 - Espectros de infravermelho do TiO₂ P25 (A) e TiO₂ SG (B).

Os espectros de infravermelho de ambos os óxidos apresentaram bandas entre 3000 a 3500 cm^{-1} , provavelmente referente ao estiramento do grupamento OH provenientes de água adsorvida nos materiais. Nota-se também bandas de absorção em 600 cm^{-1} indicando a presença de ligações O-Ti-O (SILVERSTEIN et al., 1979).

A Figura 13 (B) apresenta a curva do dióxido de titânio sol-gel sem calcinar, observa-se um pico próximo a 1300 cm^{-1} , provavelmente referente a grupos nitrato aderido ao material, proveniente do ácido nítrico utilizado na síntese, a presença desses grupos nitro foi notada também na análise termogravimétrica. El-Kemary e colaboradores (2011) observaram as mesmas bandas de absorção para o óxido de titânio puro.

Conforme esperado, os óxidos revestidos com prata não apresentaram nenhum pico diferente relacionado ao óxido puro, pois a técnica de infravermelho identifica apenas grupos funcionais. Sendo assim fez-se necessária à realização de microscopia eletrônica de varredura acoplada ao detector de espectroscopia de energia dispersiva utilizado para identificar a composição elementar das amostras.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da partícula influencia a eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea. Assim, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura analisou-se a morfologia dos óxidos de titânio. A análise das micrografias dos fotocatalisadores aponta que o TiO_2 P25 é formado por grandes agregados de partículas com morfologia arredondada (Figura 14).

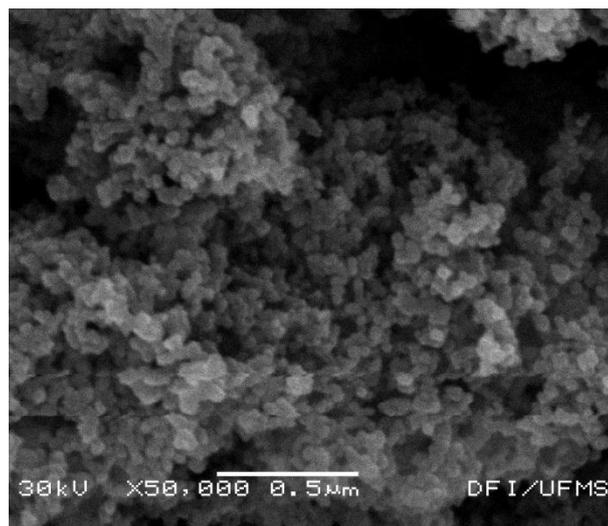


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura do TiO_2 P25.

Utilizando as mesmas condições empregadas para a obtenção das imagens do TiO_2 puro, pôde-se avaliar o efeito da prata na morfologia das partículas (Figura 15).

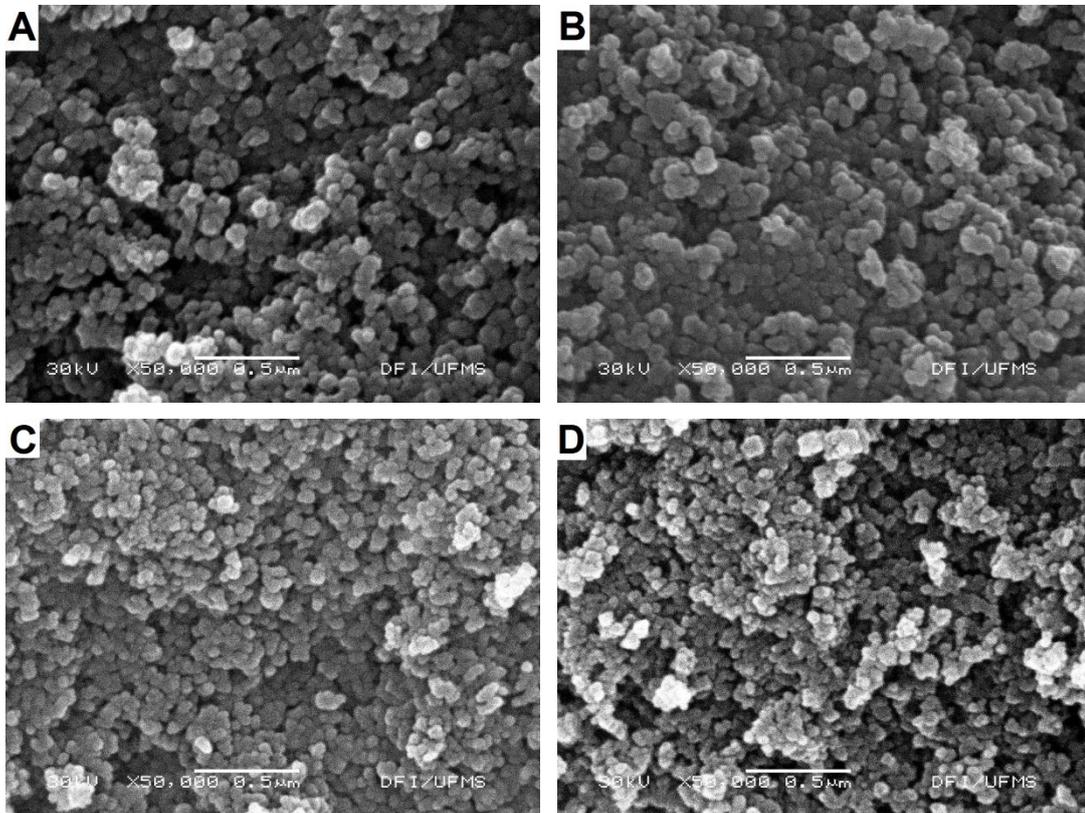


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura. (A) TiO_2 P25 0,5% Ag; (B) TiO_2 P25 1,0% Ag; (C) TiO_2 P25 2,0% Ag; (D) TiO_2 P25 4,0% Ag.

Observou-se que a presença de prata, independentemente da quantidade, manteve a morfologia observada para o dióxido de titânio puro, porém as partículas se apresentam um pouco maiores que no material puro.

A morfologia das partículas também foi analisada para o dióxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel (Figura 16). Verificou-se que a superfície do material não é uniforme, apresentando algumas partículas dispersas quando comparado ao TiO_2 P25 puro (Figura 14).

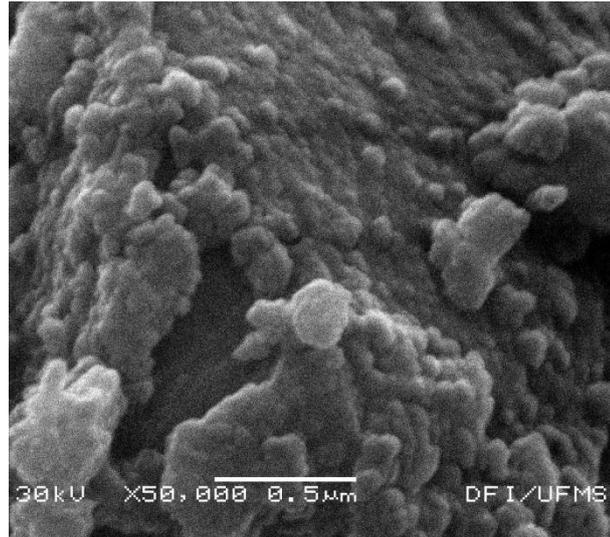


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do TiO₂ SG.

Com as mesmas condições empregadas para o TiO₂ puro, pôde-se avaliar o efeito da prata na morfologia. Verifica-se que conforme a quantidade de prata varia a morfologia do óxido, apresentando-se de diferentes formas. Nos materiais que possuem 0,5% (Figura 17 (A)) e 1,0% de prata (Figura 17 (B)) os aglomerados são maiores, diferente dos materiais com 2,0% (Figura 17 (C)) e 4,0% (Figura 17 (D)) onde as partículas são menores, mais arredondadas, parecidas com o dióxido de titânio P25. Isso indica que a presença de prata em maior quantidade, no óxido sol-gel, alterou a superfície do material, deixando-a mais uniforme.

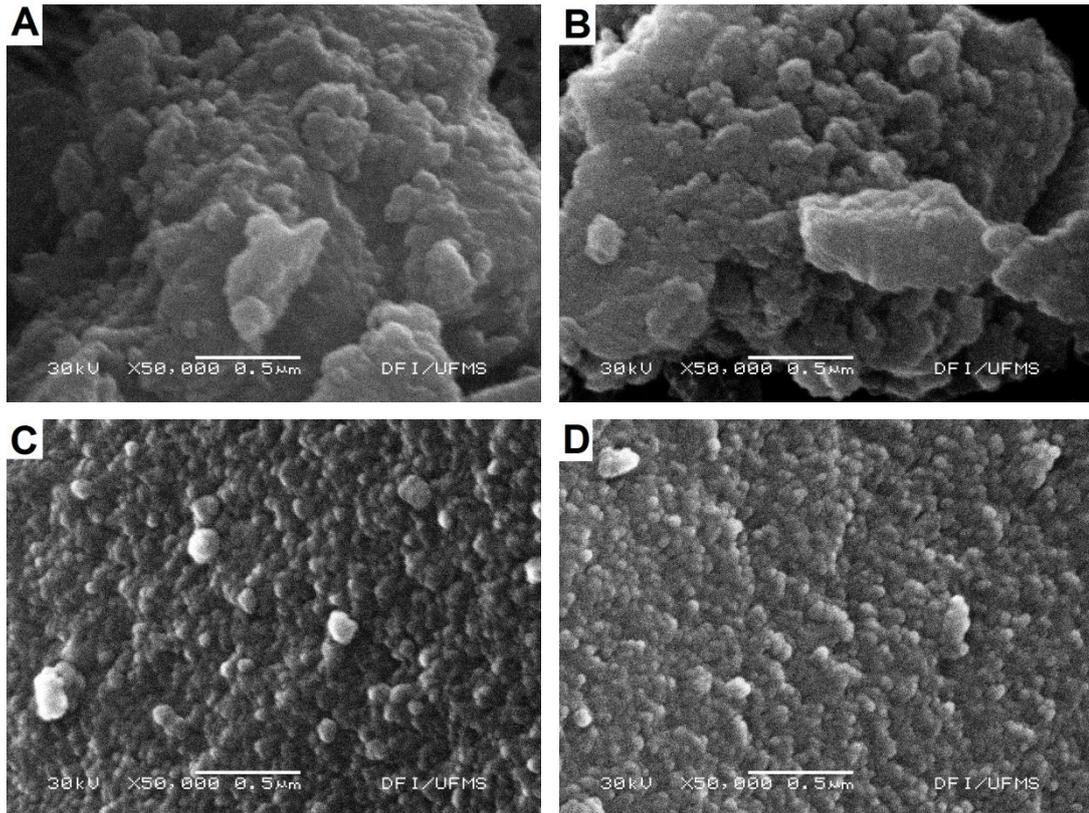


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura. (A) TiO_2 SG 0,5% Ag; (B) TiO_2 SG 1,0% Ag; (C) TiO_2 SG 2,0% Ag; (D) TiO_2 SG 4,0% Ag.

4.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Com as mesmas amostras utilizadas para medida de microscopia, realizou-se espectroscopia de energia dispersiva, esta permitiu identificar quais elementos estavam presentes nas amostras. A Figura 18 mostra os espectros do TiO_2 P25 (A) e do TiO_2 SG (B).

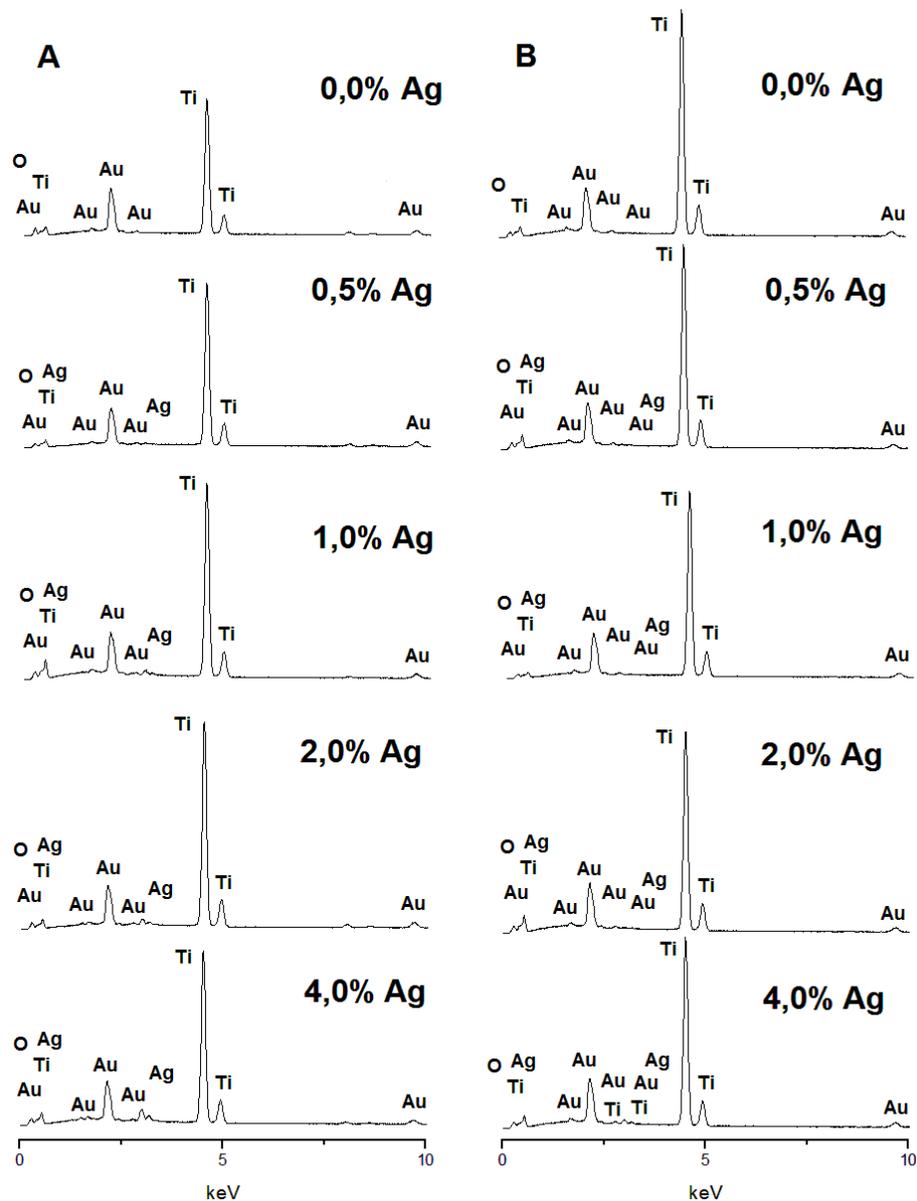


Figura 18 - Espectroscopia de energia dispersiva do TiO₂ P25 (A) e TiO₂ SG (B).

Conforme esperado, observa-se a presença de titânio e oxigênio em todas as amostras analisadas. Também foi possível confirmar a presença de prata nos materiais os quais foram revestidos.

Nos espectros nota-se a presença de ouro, isso se deve ao revestimento realizado nas amostras antes da análise, pois é necessário que amostras não condutoras sejam revestidas com um material condutor para realização da medida de microscopia.

Através da espectroscopia de energia dispersiva também foi possível verificar a porcentagem em massa de prata, como demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição em massa de prata (Ag) para os fotocatalisadores.

Fotocatalisadores	% Ag
TiO ₂ P25	0,00
TiO ₂ P25 0,5% Ag	0,58
TiO ₂ P25 1,0% Ag	1,26
TiO ₂ P25 2,0% Ag	1,47
TiO ₂ P25 4,0% Ag	4,36
TiO ₂ SG	0,00
TiO ₂ SG 0,5% Ag	0,44
TiO ₂ SG 1,0% Ag	0,44
TiO ₂ SG 2,0% Ag	0,38
TiO ₂ SG 4,0% Ag	1,82

Para o óxido P25, observou-se uma boa correspondência entre a quantidade de material utilizada para sintetizar os fotocatalisadores e a quantidade de material produzido, sendo que para o óxido com 1,0% de prata foi encontrado 1,26% e para o 4,0% foi 4,46%. Porém para o óxido sol-gel o revestimento não foi como esperado, pois no material com 1,0% encontrou-se 0,44% de prata e com 4,0% encontrou-se 1,82%, isso se deve provavelmente à estrutura do material não ser uniforme conforme observado nas medidas de microscopia.

Através dos resultados de EDS também foi possível observar uma relação entre a quantidade de prata depositada no óxido e a área superficial encontrada para o mesmo, pois para o óxido de titânio sol-gel com 2,0% de prata foi encontrado 0,38%, e este apresentou uma área superficial próxima a área encontrada para o material puro, sendo 70 m²/g para o óxido revestido e 71 m²/g para o óxido puro. O mesmo não foi observado para o óxido P25, onde as porcentagens de prata encontradas foram mais precisas, pois a diferença entre a área encontrada para o material puro e o material revestido foi maior.

4.3 Estudo das transferências de elétrons entre o TiO₂ ou TiO₂/Ag e o Metilviologênio por fotólise por pulso de laser

A técnica de absorção de transiente é uma ferramenta poderosa para o estudo de mecanismos que envolvem reações fotoquímicas. Neste trabalho investigou-se a redução do Metilviologênio durante a reação fotocatalítica de TiO₂, na presença e ausência de formiato de sódio, bem como o TiO₂ revestido com 2,0% de prata.

Para esclarecer a cinética de redução do MV^{2+} nos fotocatalisadores foi estimada a formação do $MV^{\bullet+}$ em diferentes concentrações do mesmo, sendo estas (0,05; 0,07; 0,1; 0,15 e 0,2 mM) e os espectros de absorção do transiente ($MV^{\bullet+}$) foram observados em 605 nm (TACHIKAWA et al., 2004). Nas Figuras 19 e 20 observa-se os espectros de absorção do transiente ($MV^{\bullet+}$) gerados pelo pulso de laser na presença de TiO_2 sol-gel e o mesmo revestido com prata na presença e ausência de formiato de sódio. O mesmo procedimento foi realizado para o óxido P25.

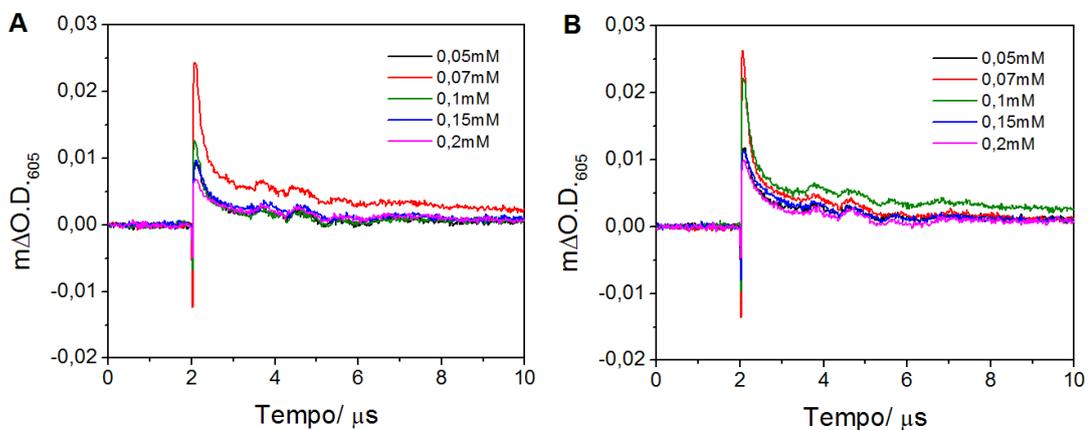


Figura 19 - Fótólise por pulso de laser do TiO_2 SG na presença (A) e na ausência (B) de formiato de sódio (HCO_2Na).

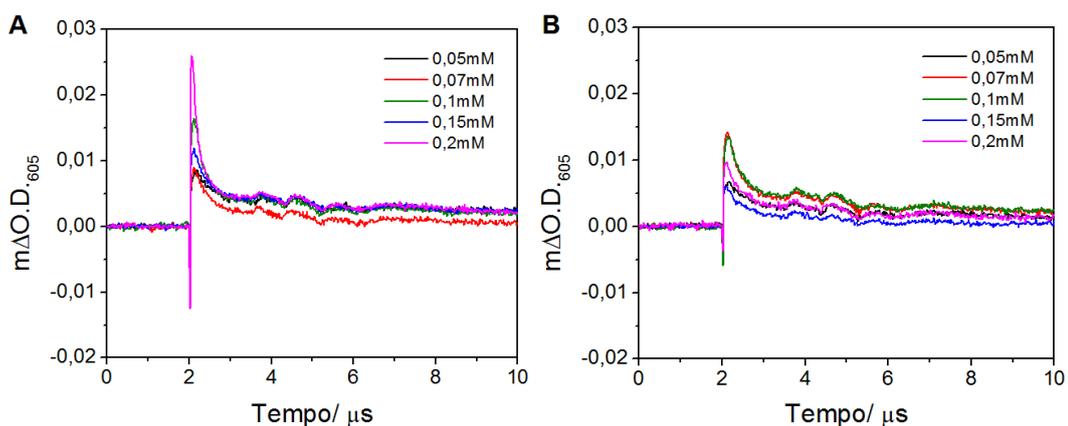


Figura 20 - Fótólise por pulso de laser do TiO_2 SG 2,0%Ag na presença (A) e na ausência (B) de formiato de sódio (HCO_2Na).

De acordo com Tachikawa et al., (2004) estes transientes decaem com uma

cinética de primeira ordem. E as constantes de transferências de elétrons foram obtidas através de um gráfico que expressa a relação linear das concentrações iniciais de MV^{2+} versus as constantes de decaimento dos transientes. A Figura 21 representa este processo para o TiO_2 sol-gel na ausência de formiato de sódio. O mesmo procedimento foi realizado para os demais fotocatalisadores.

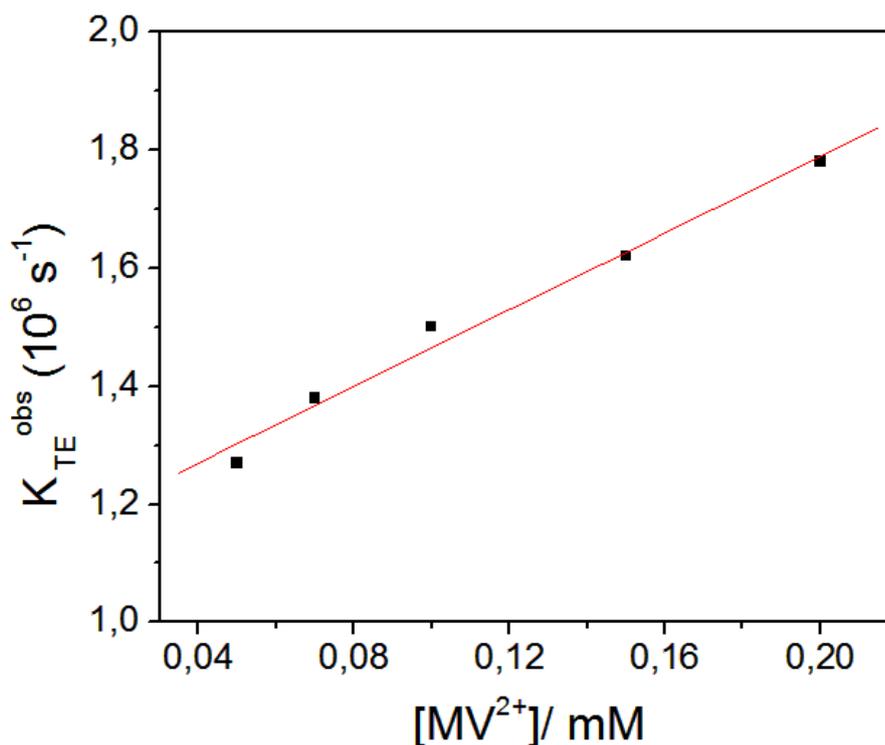


Figura 21 – Constante de velocidade de transferência de elétron do TiO_2 SG para o MV^{2+} na ausência de formiato de sódio.

A Tabela 6 mostra os valores das constantes das transferências de elétrons obtidos para os fotocatalisadores na ausência e presença de formiato de sódio.

Tabela 6 - Constantes de transferência de elétrons.

	Ausência de HCO_2Na	Presença de HCO_2Na
TiO_2 P25	$5,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$6,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
TiO_2 P25 2,0% Ag	$6,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$8,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
TiO_2 SG	$3,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$3,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
TiO_2 SG 2,0% Ag	$4,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Observou-se que na presença de formiato de sódio há um aumento na constante de transferência de elétrons para todos os fotocatalisadores analisados; segundo Tachikawa e colaboradores (2004) isso ocorre provavelmente porque a oxidação inicial de aditivos orgânicos como o formiato de sódio gera o radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ com forte poder redutor, então reduz facilmente outros substratos.

O mecanismo na ausência de formiato de sódio se dá de forma direta, ou seja, quando incide luz na partícula o elétron da banda de valência migra para a banda de condução, formando um par elétron lacuna, e o elétron formado é transferido para o Metilviologênio (MV^{2+}) formando $\text{MV}^{\bullet+}$ (Figura 22).

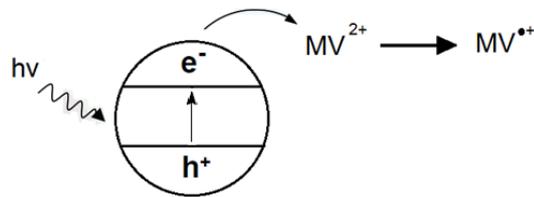


Figura 22 - Mecanismo proposto para o processo de redução do MV^{2+} na ausência de formiato de sódio.

Na presença de formiato, segundo Tachikawa e colaboradores (2004) o mecanismo ocorre da seguinte maneira: o elétron formado é transferido primeiramente para o formiato, devido a maior quantidade deste do que de Metilviologênio adicionado no procedimento, formando o radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ com forte poder redutor, que reage com o Metilviologênio (MV^{2+}), formando $\text{MV}^{\bullet+}$. Como demonstrado na Figura 23.

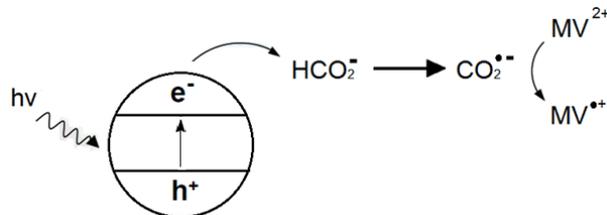


Figura 23 - Mecanismo proposto para o processo de redução do MV^{2+} na presença de formiato de sódio.

Como visto na Tabela 6, a presença de prata, mesmo na ausência de formiato de sódio, também aumenta a constante de transferência de elétrons. Isso

ocorre porque, além da transferência direta do elétron para o MV^{2+} , ocorre à transferência do metal para o MV^{2+} , conforme a Figura 24.

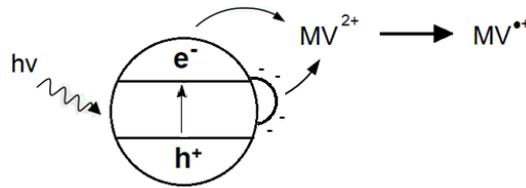


Figura 24 - Mecanismo proposto para o processo de redução do MV^{2+} na presença de prata e ausência de formiato de sódio.

E na presença de formiato, esse aumento na constante se dá possivelmente porque além da transferência direta do elétron para o formiato, ocorre a transferência através do metal, favorecendo ainda mais a formação de $CO_2^{\bullet-}$ com forte poder redutor. O mecanismo ocorre provavelmente conforme demonstrado na Figura 25.

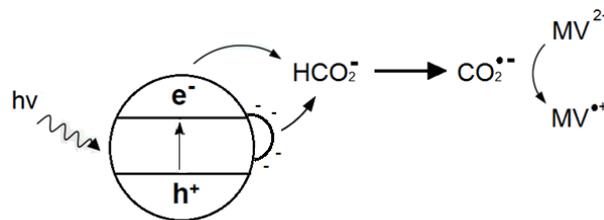


Figura 25 - Mecanismo proposto para o processo de redução do MV^{2+} na presença de prata e de formiato de sódio.

Como observado na Tabela 6, as velocidades de transferências de elétrons do semicondutor revestido com prata são maiores que as velocidades de transferências de elétrons dos semicondutores sem o revestimento com prata. Dessa forma, esperou-se que as reações de fotodegradação fossem mais eficientes na presença do óxido revestido com o metal.

4.4 Investigação da eficiência dos fotocatalisadores através da fotodegradação do herbicida Metilviologênio

4.4.1 Monitoramento da fotodegradação por espectroscopia de absorção UV-Vis

Primeiramente realizaram-se medidas para verificar a absorção UV-Vis do herbicida Metilviologênio. A absorção máxima está em torno de 250 nm proveniente de bandas de absorção dos grupos cromóforos do herbicida. As análises espectroscópicas demonstraram que o procedimento de fotodegradação causa significativa diminuição na banda de absorção do herbicida conforme o tempo de fotodegradação (Figura 26). Não foi observada nenhuma outra banda de absorção presente no espectro depois do experimento de fotodegradação, indicando que não houve formação de demais compostos que absorvem nesta região; o que pode ter ocorrido é a formação de um composto que absorve na mesma região que o Metilviologênio, porém seria necessária a realização de técnicas de separação, como por exemplo, HLPC, para verificação.

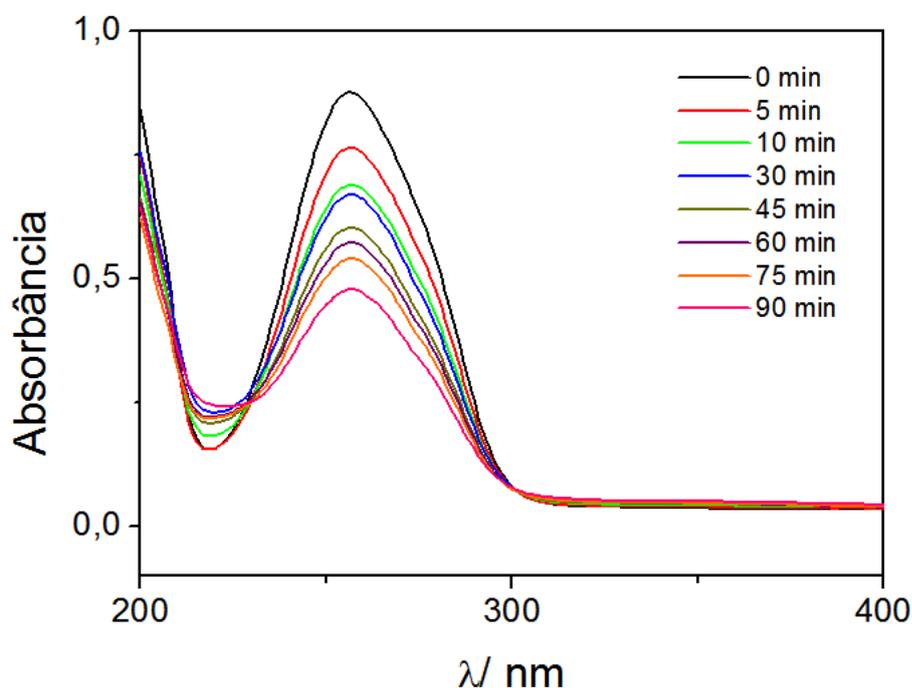


Figura 26 - Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Metilviologênio (0,2 mM) utilizando o TiO₂ P25.

A Figura 27 apresenta os resultados dos experimentos de fotodegradação do TiO_2 P25 e do TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel, bem como nas diferentes proporções de prata.

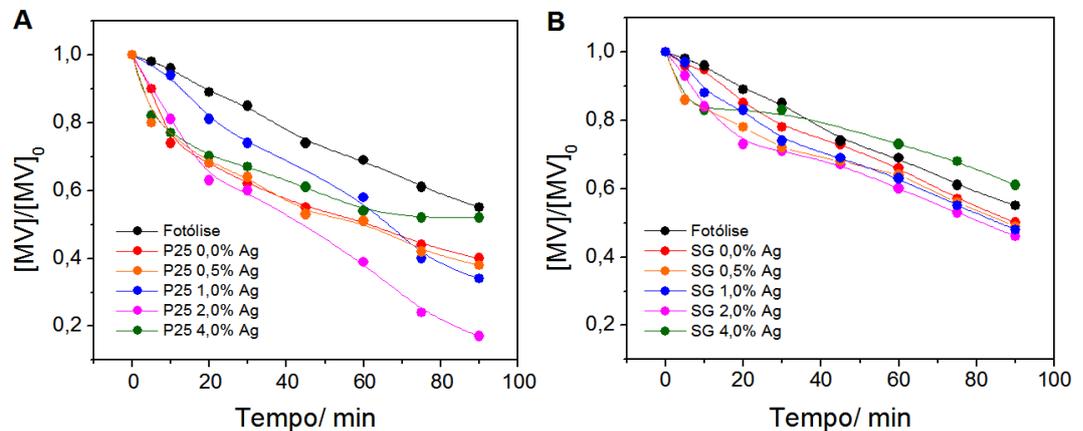


Figura 27 - Resultados dos experimentos de fotodegradação do TiO_2 P25 (A) e TiO_2 SG (B).

Através dos gráficos nota-se que houve uma maior taxa de degradação do herbicida Metilviologênio na presença dos óxidos, com excessão do material SG com 4,0% Ag, do que para o procedimento de fotólise, o qual foi realizado da mesma maneira que os demais, porém na ausência de fotocatalisadores.

Conforme podemos observar na figura 27 (B) o dióxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel, revestido ou não com prata, apresentou uma menor taxa de degradação comparado ao óxido P25 (Figura 27 (A)), isso pode ser influenciado por vários fatores, como método de preparação, estrutura do cristal, área superficial, distribuição de tamanho e porosidade. Esses fatores são preponderantes na produção dos pares elétron/lacuna, nos processos de adsorção e também nos processos de oxi-redução. Apesar do óxido sol-gel ter uma maior área superficial, este apresentou uma morfologia diferenciada do P25, sendo suas partículas não uniformes, com uma distribuição diferenciada nos tamanhos, e consequentemente, apresentam um menor grau de porosidade relacionado ao óxido P25. Outro fato discutido anteriormente é a fase que se encontra os materiais, sendo o P25 mais propício para a fotocatalise por apresentar em sua estrutura fases anatase e rutilo nas proporções mais adequadas para uma melhor eficiência da atividade fotocatalítica. Quanto aos materiais revestidos com prata, esse menor desempenho

que o óxido P25 frente às degradações também deve estar relacionado com a proporção de revestimento no material. Como visto anteriormente nos resultados de EDS, a quantidade de prata encontrada no óxido não foi à mesma adicionada no processo de síntese.

Apesar de não se observar uma diferença relevante na presença de prata para o óxido sol-gel, ainda assim pode-se notar nos gráficos que o desempenho dos fotocatalisadores para os dois óxidos revestidos com 2,0% de prata apresentaram uma melhor resposta frente à degradação do herbicida Metilviologênio, possivelmente devido suas propriedades como área superficial, energia de band gap e porcentagem de prata. Os óxidos com 0,5% e 1,0% mostraram menor desempenho fotocatalítico em relação a este, e o material revestido com 4,0% de prata apresentou o menor desempenho fotocatalítico, mesmo este apresentando um valor de E_{gap} baixo em relação aos outros óxidos; possivelmente alcançou um nível de saturação máxima na superfície da partícula do semiconductor, a quantidade excessiva de prata ocupou os sítios ativos do catalisador, diminuindo a atividade com a diminuição da incidência de radiação sobre as partículas de TiO_2 .

Observando as respostas dos catalisadores na degradação do herbicida Metilviologênio, nota-se que a modificação superficial do TiO_2 na proporção adequada de metal potencializa a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea, isso também foi observado no experimento de fotólise por pulso de laser, pois na presença de prata os materiais apresentaram um aumento na constante de transferência de elétrons (Tabela 6).

5 CONCLUSÕES

Foram preparados novos fotocatalisadores para aplicação em processos oxidativos avançados. Os fotocatalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios X, área superficial, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Após a caracterização foi realizado o estudo de fotólise por pulso de laser, e então o teste fotocatalítico dos materiais através da degradação do herbicida Metilviologênio.

Através das medidas de caracterizações observou-se que o óxido sintetizado pelo método sol-gel apresentou uma estrutura não uniforme comparado ao óxido P25, e conseqüentemente uma menor taxa de degradação, revestido ou não com prata.

A presença de prata nos óxidos mostrou um aumento na eficiência da atividade fotocatalítica comparada ao óxido puro, sendo que o material com 2,0% apresentou uma maior atividade relacionada com as demais porcentagens revestidas.

Isso também foi observado no estudo de fotólise por pulso de laser, onde a presença de prata, bem como de formiato de sódio, aumentaram a constante de velocidade de transferência de elétrons das reações.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S. Impact of operating conditions and recent developments in heterogeneous photocatalytic water purification process. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, p. 601-675, **2012**.

ALATON, I. A.; GURSES, F. Photo-fenton-like and photo-fenton-like oxidation of procaine penicillin G formulation effluente. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, p. 165–175, **2004**.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, p. 818-824, **2004**.

ALMEIDA, G. L.; SCHMITT, G. C.; BAIRROS, A. V.; EMANUELLI, T.; GARCIA, S. C. Os riscos e danos nas intoxicações por paraquat em animais domésticos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1506-1512, **2007**.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, **1999**.

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J.; The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, p. 127-144, **2006**.

BAIRD, C. *Environmental Chemistry* 2nd Edition. W. H. Freeman and Company, New York, **1998**.

BASHA, S.; KEANE, D.; MORRISSEY, A.; NOLAN, K.; OELGEMOLLER, M.; TOBIN, J. Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of pharmaceutical compound, indomethacin using novel photocatalytic adsorbents (IPCA). *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 11302-11309, **2010**.

BESSA, E.; SANT'ANNA JR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 125-134, **2001**.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Apostila: introdução à difração de raios X em cristais. Universidade Federal do Ceará, **2000**. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila>>. Acesso em: 08 maio 2012.

BRAUN, A. M. MAURETTE, M. T.; OLIVEIROS, E. *Photochemical Technology* Chischester. John Wiley, **1991**.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, San Diego, **1990**.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, **1938**.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do Estado do RS. *Química Nova*, v. 31, p. 1982-1986, **2008**.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, p. 2891-2959, **2007**.

CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, p. 6503-6570, **2010**.

CRITTENDEN J. C.; SURI, R. P. S.; PERRAM, D. L.; HAND, D. W. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. *Water Research*, v. 31, p. 411-418, **1997**.

DEBENEDETTI, B.; VALLAURI, D.; DEORSOLA, F. A.; GARCIA, M. M. Synthesis of TiO₂ nanospheres through microemulsion reactive precipitation. *J Electroceram*, p. 37-40, **2006**.

DERBALAH, A. S.; NAKATANI, N.; SAKUGAWA, H. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-fenton reaction. *Chemosphere*, v. 57, p. 635-644, **2004**.

EISLER, R. *Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. Elsevier, p. 573-587, **2007**.

EL-KEMARY, M., ABDEL-MONEAM, Y.; MADKOUR, M.; EL-MEHASSEB, I. Enhanced photocatalytic degradation of safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications. *Journal of Luminescence*, p. 570-576, **2011**.

FASCIANI, C.; ALEJO, C. J. B.; GRENIER, M.; FERREIRA, J. C. N.; SCAIANO, J. C. High-Temperature organic reactions at room temperature using plasmon excitation: decomposition of dicumyl peroxide. *Organic Letters*, p. 204-207, **2011**.

FATTA-KASSINO, D.; VASQUES, M. I.; KUMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*, p. 693-709, **2011**.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, p. 515-582, **2008**.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, **2001**.

GARTNER, M.; SCURTU, R.; GHITA, A.; ZAHARESCU, M.; MODREANU, M.; KOKKORISC, M.; KORDAS, G.; TRAPALIS, C. Spectroellipsometric characterization of sol-gel TiO₂-CuO thin coatings, thin solid films. v. 455, p. 417-421, **2004**.

GONZÁLEZ, V. R.; PINEDA, F, M, M.; ANGEL, P. D.; CUCHILLO, O. V. GÓMEZ, R. Sol-gel and impregnated prepared silver TiO₂ semiconductors as photocatalysts for the UV decomposition of 2,4-D: a comparative study of the preparation method. Journal Sol-Gel Science Technology, p. 57-62, **2011**.

GRABNER, G.; LI, G.; QUINT, R. M.; QUINT, R.; GETOFF, N. Pulsed laser-induced oxidation of phenol in acid aqueous TiO₂ sols. Journal of the Chemistry Society Faraday Transactions, v. 87, p. 1097-1101, **1991**.

HEREDIA, J. B. D.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modelling of reaction kinetic. Journal of Hazardous Materials B83, p. 255-264, **2001**.

HERRMANN, J. M.; MATOS, J.; DISDIER, J.; GUILLARD, C.; LAINE, J.; MALATO, S.; BLANCO, J. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. Catalysis Today, p. 255-265, **1999**.

HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação - Universidade de São Paulo, São Paulo, **2006**.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W.; Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews, p. 69-96, **1995**.

HONG, S.S.; LEE, M. S.; LEE, G. D., LIM, K.T.; HA, B. J. Synthesis of titanium dioxides in water-in-carbon dioxide microemulsion and their photocatalytic activity. Materials Letter, v. 57, p. 2975-2979, **2003**.

HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K. A. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. The Journal of Physical Chemistry, p. 4545-4549, **2003**.

JONES, A. C.; CHALKER, P. R. Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides. Journal of Physics D: Applied Physics, p. 80-95, **2003**.

KARUPPUCHAMY, S.; IWASAKI, M.; MINOURA, H. Electrochemical properties of electrosynthesized TiO₂ thin films. Applied Surface Science, p. 2924-2929, **2006**.

LAGALY, G. Pesticide-clay interactions and formulations. Applied Clay Science, p. 205-209, **2001**.

LEE. J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5 edição. Editora Edgard Blucher, São Paulo, **1999**.

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

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, p. 735-758, **1995**.

LITTER, M. I. Review: Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 89-114, **1999**.

MACHULEK, A. Fluorescência de corantes por interação de ressonância de plasmon. Dissertação - Universidade de São Paulo, São Carlos, **2002**.

MACHULEK, A. Estudos mecanísticos da origem e inibição da reação foto-Fenton por íons cloreto. Tese - Universidade de São Paulo, São Paulo, **2007**.

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. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 205-212, **2009**.

MALISKA, A. M. Apostila: Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina, **2012**. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 08 maio 2012.

MARCONE, G. P. S.; OLIVEIRA, A. C.; ALMEIDA, G.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ecotoxicity of TiO₂ to daphnia similis under irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, p. 436-442, **2012**.

MATTHEWS, R. W. Photooxidative degradation of coloured organic in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. *Water Research*, v. 25, p. 1169-1176, **1991**.

MATTHEWS, R. W.; MCEVOY, S. R. Destruction of phenol in water with sun, sand and photocatalysis. *Solar Energy*, v. 49, p. 507-513, **1992**.

MELIÁN, J. A. H.; RODRÍGUEZ, J. M D.; SUÁREZ, A. V.; RENDON, E. T.; CAMPO, C. V.; ARANA, J.; PENÁ, J. P. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere*, v. 41, p. 323-27, **2000**.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, p. 188-197, **2009**.

MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; ZAMORA, P. G. P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada ao processo biológico convencional. *Química Nova*, v. 29, p. 20-23, **2006**.

NAGAVENI, K.; SIVALINGAM, G.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, p. 83-93, **2004**.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W.F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, **1998**.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPEKLICH, P. Review of scientific instruments, **2009**.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonik) P25?. Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry Photobiology*, p. 179-182, **2010**.

OHNO, T.; SARUKAWA, K; TOKIEDA, K.; MATSUMARA, M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*, p. 82-86, **2001**.

OKUDERA, H.; OKOGAWA, Y.Y. Fabrication of titania-coated silica fibers and effect of substrate shape on coating growth rate. *Thin Solid Films*, v. 423, p. 119-124, **2003**.

PATHAK, P.; MEZIANI, M. J.; CASTILLO, L.; SUN, Y. Metal-coated nanoscale TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction. *Green Chemistry*, p. 667-670, **2005**.

PEDRAZA, F.; VASQUEZ, A. Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60, p. 445-448, **1999**.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. Manual de operação - Isotermas de BET.

RAMANI, V. Effect of pesticides on phosphate solubilization by bacillus sphaericus and pseudomonas cepacia. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, p. 232-236, **2011**.

ROMERO, A. H. H.; HERNÁNDEZ, C. T.; MALO, E. A.; MENDOZA, R. B. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, p. 1130-1141, **2004**.

SANTOS, M. S. F.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Paraquat removal from water by oxidation with fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, p. 279-290, **2011**.

SILVA, R. B. Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo, **2006**.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos. 3 edição. Editora Guanabara, Rio de Janeiro, **1979**.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J. E.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5 edição. Bookman, Porto Alegre, **2002**.

TACHIKAWA, T.; TOJO, S.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T. Direct observation of the one-electron reduction of Metil Viologen mediated by the CO₂ radical anion during TiO₂ photocatalytic reactions. *Langmuir*, p. 9441-9444, **2004**.

TAMBOSI, J. L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, **2008**.

TENNAKONE, K.; TILAKARATNE, C. T. K.; KOTTEGODA, I. R. M. Photomineralization of carbofuran by TiO₂-supported catalyst. *Water Research*, v. 31, p. 1909-1912, **1997**.

TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. *Química Nova*, v. 28, p. 847-851, **2005**.

VENKATACHALAM, V.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: its photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, v. 104, p. 454-459, **2007**.

WANG, G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol-water mixed solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 274, p. 185-191, **2007**.

WANG, H. W.; LIN, H. C.; KUO, C. H.; CHENG, Y. L.; YEN, Y. C. Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, p. 633-636, **2008**.

WATTS, R. J.; KONG, S.; ORR, M. P.; MILLER, G. C.; HENRY, B. E. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. *Water Research*, v. 29, p. 95-100, **1995**.

WOLD, A. Photocatalytic properties of TiO₂. *Chemistry Materials*, v. 5, n. 3, p. 937-946, **1993**.

WU, M.; LIN, G.; CHEN, D.; WANG, G.; HE, D.; FENG, S.; XU, R. Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermal structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 1974-1980, **2002**.

YANG, H.; AN, T.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; LUO, H.; GUO, X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: a case of β -blockers. *Journal of Hazardous Materials*, p. 200-207, **2010**.

YANG, P.; LU, C.; HUA, N.; DU, Y. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis. *Materials Letters*, v. 57, p. 794-801, **2002**.

YIN, S.; FUJISHIRO, Y.; WU, J.; AKI, M.; SATO, T. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 137, p. 45-48, **2003**.

YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: experimental study. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 454-461, **2009**.

ZALESKA, A. Doped-TiO₂: a review. Recent Patents on Engineering, p. 157-164, **2008**.

ZHANG, L.; YU, J. C.; YIP, H. Y.; LI, Q.; KWONG, K. W.; XU, A.; WONG, P. K. Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver-coated TiO₂ with enhanced photocatalytic and bactericidal activities. Langmuir, p. 10372-10380, **2003**.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. Building and Environment, p. 645-654, **2003**.

7 APÊNDICE

7.1 Actinometria

7.1.1 Procedimento experimental

Através da actinometria com ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ foi determinado o fluxo de fótons da lâmpada utilizada nos experimentos de degradação (BRAUN et al., 1991).

Preparou-se uma solução complexante de 1,10-fenantrolina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de tampão acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionados 20 mL desta solução em tubos revestidos com papel alumínio, para proteção da mesma da radiação da luz ambiente.

A partir do ácido oxálico e do nitrato férrico foi preparada uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (1L) e transferida para o reator fotoquímico. A homogeneização da solução durante o experimento foi promovida por um agitador magnético. Antes de iniciar o processo foi coletada uma amostra inicial. Depois de ligada a lâmpada foram coletadas amostras a cada 15 segundos durante 10 minutos.

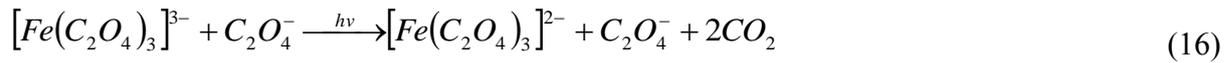
Foram adicionados 0,20 mL das amostras nos tubos contendo a solução complexante, e estes ficaram em repouso em ambiente escuro durante 1 hora. Após este período, mediu-se a absorvância do complexo formado, tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} ($[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$) em 510 nm.

7.1.2 Resultados e discussão

A actinometria química mede a taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido (BRAUN et al., 1991).

Através da actinometria de ferrioxalato de potássio descrito previamente na literatura foi medida a incidência de fótons emitida pela lâmpada utilizada nos experimentos de degradação. Neste método utiliza-se a actinometria de ferrioxalato de potássio, apropriado para UV-Vis de 250 a 436-500 nm, com rendimento quântico ($\Phi_{\text{Ac}\lambda}$) aproximadamente igual a 1,24 (BRAUN et al., 1991). A irradiação da solução

aquosa de ferrioxalato provoca a redução fotoquímica de Fe(III) a Fe(II) (Equações 15 e 16).



Medindo-se espectroscopicamente a absorvância do complexo formado pelo íon Fe(II) e 1,10-fenantrolina (complexo tris(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺, ([Fe(fen)₃]²⁺) em 510 nm foi possível determinar a quantidade de Fe(II) formada no intervalo de tempo de irradiação. Este método analítico é muito sensível, já que o coeficiente de absorção molar do complexo Fe(II)-fenantrolina é igual a 11:100 L mol⁻¹ cm⁻¹ (BRAUN et al., 1991).

A emissão de radiação policromática pela lâmpada ocorre em comprimentos de onda (λ) discretos. Assim, a partir da Equação 17, obtém-se a expressão para cálculo da potência radiante incidente no reator fotoquímico.

$$L_{incidente} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t}\right)_{exp} \tilde{N}}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \Phi_{Ac,\lambda} T_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \right]} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t}\right)_{exp} \tilde{N}}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \Phi_{Ac,\lambda} T_{\lambda}}{hc/\lambda} \right]} \quad (17)$$

onde $S_{e\lambda}$ corresponde à potência radiante relativa da lâmpada para cada λ ; T_{λ} é a transmitância do material da parede do poço em que se insere a lâmpada; $E_{f,\lambda}$ é a energia de um fóton de λ (J fóton⁻¹), calculada pela Lei de Planck ($E_{f,\lambda} = hc/\lambda$), sendo h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s⁻¹); c é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ ms⁻¹) e \tilde{N} é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

A taxa de incidência de fótons, P_0 , é calculada pela Equação 18:

$$P_0 = \sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} T_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \right] L_{incidente} \quad (18)$$

A Figura 28 apresenta taxa de formação de Fe(II) produzido pela fotólise, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (125 W), de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, determinada espectrofotometricamente em 510 nm. Calculou-se, a partir dos dados obtidos neste gráfico, a taxa de incidência de fótons (P_0) desta lâmpada, através da Equação 18, obtendo-se o valor de $4,59 \times 10^{21} \text{ fótons s}^{-1}$.

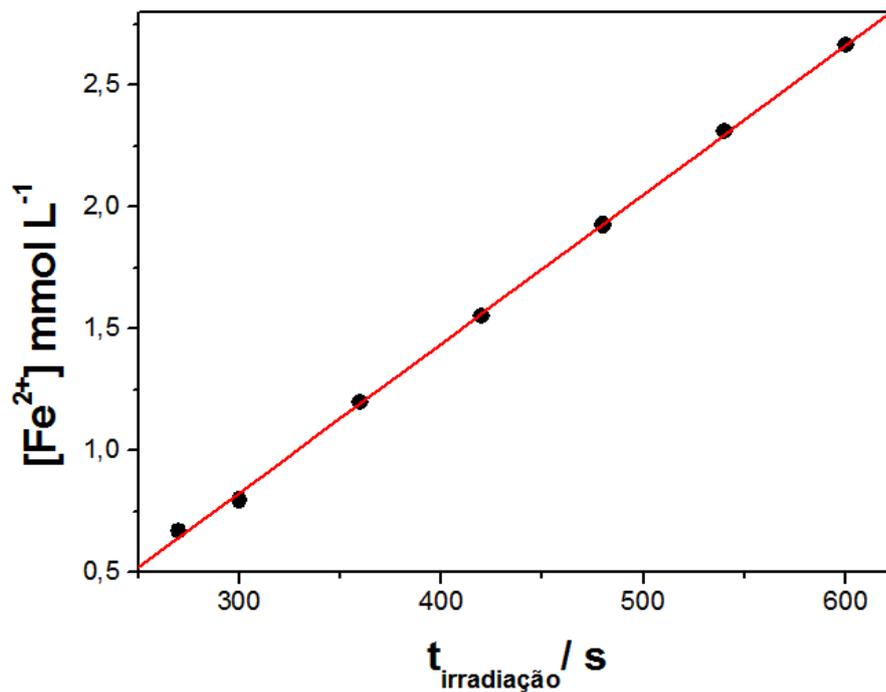


Figura 28 - Taxa de formação de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada de vapor de mercúrio 125 W) de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.