



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido
de titânio dopado com íons prata, para emprego em
fotocatálise.**

Lidiaine Maria dos Santos

Uberlândia – MG

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise.

Lidiaine Maria dos Santos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de MESTRE EM QUÍMICA (área de concentração FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Uberlândia – MG

2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 157/COPGQ.

DATA: 25/01/2013

DISCENTE: Lidiaine Maria dos Santos

MATRÍCULA: 11112QMI009

TÍTULO DO TRABALHO: Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Aplicação de óxidos semicondutores e associações em fotocatalise ambiental.

Às nove horas do dia vinte e cinco de janeiro do ano dois mil e treze, no Auditório 50-F do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Maria Rita de Cássia Santos, da Universidade Federal de Goiás, Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, do Instituto de Química da UFU e Antonio Eduardo da Hora Machado, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será (CONTINUA O MESMO)

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 10 horas e 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Maria Rita de Cássia Santos – UFG

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio – IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

Quando passares pelas águas, estarei contigo, e, quando pelos rios, eles não te submergirão; quando passares pelo fogo, não te queimarás, nem a chama arderá em ti.

Porque Eu Sou o Senhor, teu Deus, o Santo de Israel, o Teu Salvador.

Isaías 43:2-3a

Agradecimentos

À Deus, pela sua infinita bondade e amor, que nos momentos mais difíceis forneceu-me graça para superar. Não há palavras suficientes para expressar meu agradecimento pelo cuidado de Deus por mim. Meu Deus é tudo o que eu preciso todos os dias!

Aos meus avôs, Maria (In memoriam) e Manoel, pelo amor, pela ajuda na minha criação, incentivo, valiosos ensinamentos e apoio financeiro. Vocês são presentes de Deus para mim.

Aos meus pais, Laudicéia e José Mauro, pelo carinho, incentivo e apoio financeiro, a minha irmã Isabela pelo amor e cumplicidade. Vocês são grandes responsáveis pela concretização deste trabalho.

Aos meus familiares, Tia Edna e família, Tia Marta e família, pelo carinho, orações e pelo incentivo na busca dos meus objetivos.

Ao meu namorado, Jonathas Moreira e seus pais, Nilva Moreira e José Batista Moreira pelas orações e incentivos.

Ao meu estimado orientador, Professor Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela amizade, confiança, valiosos ensinamentos e exemplo de dedicação à pesquisa.

A professora Dra. Maria Rita de Cássia Santos, pela ajuda, amizade e valiosas contribuições nos trabalhos.

Ao professor Dr. Mário Godinho Júnior, pela amizade, incentivo, contribuições científicas e preciosas análises de MEV.

Ao Paulo Souza Muller Júnior, pela amizade e todo auxílio na execução dos experimentos.

As minhas queridas colegas de trabalho do LAFOT, Marcela, Karen e Danielle pela amizade, conversas “jogadas fora” e contribuições científicas.

Aos Professores Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio e Dra. Renata Cristina de Lima, pelas valiosas sugestões no exame de qualificação.

As minhas amigas, Ana Cláudia, Anna Paula, Elisoá, Eliane, Gracilene (Grá) e Geisciele, pelos momentos de descontração, amizade e incentivo.

Ao CETENE, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, pela realização das análises de Raman.

A Central Analítica da Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, pela realização das análises de área superficial específica (BET).

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar, pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao Instituto de Química pela oportunidade.

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

Índice

Agradecimentos	5
Índice de Figuras.....	10
Índice de Tabelas	13
Lista de Abreviações e símbolos	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
I. INTRODUÇÃO	17
I.1. Fotocatálise heterogênea.....	17
I.2. Dióxido de titânio (TiO ₂).....	20
I.2.1. Metodologias de síntese para o TiO ₂	23
I.2.2. Efeito do ultrassom na síntese do TiO ₂	26
I.2.3. Modificações na estrutura do TiO ₂	27
I.2.4. TiO ₂ dopado com metais	27
I.3. Corantes e sua degradação por fotocatalise heterogênea.....	29
II. OBJETIVOS.....	34
<i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	34
III. METODOLOGIAS.....	35
III.1. Reagentes e outros consumíveis	35
III.2. Instrumentação	36
III.3. Síntese do dióxido de titânio	36
III.3.1. Síntese dos catalisadores TiO ₂ LAFOT50 e TiO ₂ LAFOT-Ag com diferentes percentuais de prata	37
III.3.2. Lavagem e tratamento térmico dos TiO ₂ sintetizados.....	37
III.4. Caracterização dos fotocatalisadores	38
III.4.1. Análises térmicas	38
III.4.2. Difractometria de raios - X (DRX)	38

III.4.3. Medidas de área superficial específica (BET)	39
III.4.4. Espectroscopia Raman.....	40
III.4.5. Absorção óptica e estimativa da energia de <i>band gap</i> dos fotocatalisadores sintetizados	40
III.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
III.4.7. Ensaios Fotocatalíticos: Sistemas e experimentos de fotodegradação.....	41
III.5. Análises químicas	43
III.5.1. Medidas espectrofotométricas	43
III.5.2. Carbono Orgânico Total (COT)	43
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
IV.1. Caracterização térmica do TiO ₂ sintetizados	45
IV.2. Difração de raios-X TiO ₂ sintetizados.....	49
IV.3. Área superficial dos óxidos em estudo	51
Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelos fotocatalisadores (A) TiO ₂ P25, (B) LAFOT50, (C) LAFOT-Ag 0,5%, (D) LAFOT-Ag 2% e (E) LAFOT-Ag 5%	54
IV.4. Espectroscopia Raman.....	54
IV.5. Medidas de absorção óptica por reflectância difusa.....	57
IV.6. Microscopia eletrônica de varredura	59
IV.7. Ensaios de fotodegradação da tartrazina.....	62
IV.7.1. Avaliação da adsorção da tartrazina pelos fotocatalisadores.....	62
IV.7.2. Avaliação da influência da radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W, na degradação da tartrazina por fotólise direta.	65
IV.7.3. Avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos na presença de radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na mineralização da tartrazina, a pH 3,00.....	67
IV.7.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos na presença de radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na mineralização da tartrazina, em soluções sem ajuste de pH.....	69

IV.7.5. Avaliação dos fotocatalisadores, na presença de radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na mineralização da tartrazina, a pH 8,00.....	72
IV.7.6. Avaliação da influência do pH na fotodegradação da tartrazina	74
IV.7.7. Avaliação da influência das propriedades intrínsecas dos fotocatalisadores na fotodegradação da tartrazina	75
IV. CONCLUSÕES	76
IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
V. ANEXOS.....	90
Anexo I. Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.....	90
Anexo II. Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.	90
Anexo III. Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador em pH 3	91
Anexo IV. Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador em pH 6,90	92
Anexo III. Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador em pH 8,00	93

Índice de Figuras

Figura 1 - Mecanismo geral para a fotoativação de um semicondutor. Fonte: (Machado et al., 2012).....	19
Figura 2 - Estruturas polimorfas do TiO ₂ . Fonte: (Batista, 2010).	20
Figura 3 - Estrutura química do corante alimentício tartrazina. O grupo cromóforo encontra-se em destaque. Fonte: Moutinho et al., 2007.....	31
Figura 4 - Reator fotoquímico empregado nos experimentos em escala de laboratório. 42	
Figura 5 - Distribuição espectral da lâmpada de alta pressão (HP), de 400 W, na faixa de 295-815 nm. Fonte: (Machado et al., 2008).	42
Figura 6 - Análise termogravimétrica do LAFOT50. T _{inicial} = 25°C; T _{final} = 600°C.	46
Figura 7 - Análise termogravimétrica dos fotocatalisadores sintetizados: (A) LAFOT-Ag 0,5%; (B) LAFOT-Ag 2% e (C) LAFOT-Ag 5%. T _{inicial} = 25°C; T _{final} = 600°C.	49
Figura 8 - Difratoograma de raios-X dos óxidos fotocatalisadores estudados.....	50
Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelos fotocatalisadores (A) TiO ₂ P25, (B) LAFOT50, (C) LAFOT-Ag 0,5%, (D) LAFOT-Ag 2% e (E) LAFOT-Ag 5%.	54
Figura 10 - Espectros Raman para os catalisadores em estudo: TiO ₂ P25 (—); LAFOT 50 (—); LAFOT Ag 0,5% (—); LAFOT Ag 2% (—); LAFOT Ag 5% (—).	55
Figura 11 - Espectros de refletância difusa para os óxidos estudados.....	58
Figura 12 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas: A) TiO ₂ P25, B) LAFOT50, C) LAFOT-Ag 0,5%, D) LAFOT-Ag 2% e E) LAFOT-Ag 5%.	62
Figura 13 - Adsorção da tartrazina nos fotocatalisadores: A) TiO ₂ P25; B) LAFOT 50; C) LAFOT-Ag 0,5%; D) LAFOT-Ag 2% e E) LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L ⁻¹ ; [Fotocatalisador] = 100 mg.L ⁻¹ ; Experimento realizado no escuro, com agitação. Temperatura de aproximadamente 40 °C.	64
Figura 14 - COT normalizado em função do tempo, para a degradação da tartrazina por fotólise direta. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L ⁻¹ ; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.....	66
Figura 15 – Espectro de absorção para as alíquotas recolhidas ao longo da fotólise direta da tartrazina. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L ⁻¹ ; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.....	66

Figura 16 - Redução do COT em função do tempo de reação e natureza do catalisador, em ensaios visando avaliar a capacidade de mineralização dos catalisadores em estudo. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W..... 67

Figura 17 – Cinéticas referentes à mineralização da tartarazina, empregando diferentes óxidos semicondutores: (■) TiO₂ P25; (●) LAFOT50; (▲) LAFOT-Ag0,5 %; (▼) LAFOT-Ag 2% e (◆) LAFOT-Ag 5% Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 69

Figura 18 - Redução do COT em função do tempo de reação, em ensaios visando avaliar a capacidade de mineralização dos catalisadores em estudo. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH ≈ 6,90; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 70

Figura 19 - Cinética para a mineralização da tartarazina: (■) TiO₂ P25; (●) TiO₂ LAFOT 50; (▲) TiO₂ LAFOT Ag 0,5%; (▼) TiO₂ LAFOT Ag 2% e (◆) TiO₂ LAFOT Ag 5%. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH ≈ 6,90; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 71

Figura 20 - Redução do COT em função do tempo de reação, em ensaios visando avaliar a capacidade de mineralização dos catalisadores em estudo. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 8,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 73

Figura 21 - Cinética de mineralização da tartarazina: (■) TiO₂ P25; (●) LAFOT 50; (▲) LAFOT Ag 0,5%; (▼) LAFOT Ag 2% e (◆) LAFOT Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 8,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 74

Figura 22 - Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador: (A) TiO₂ P25; (B) TiO₂ LAFOT50; (C) TiO₂ LAFOT-Ag 0,5%; (D) TiO₂ LAFOT-Ag 2% e (E) TiO₂ LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 91

Figura 23 - Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador: (A) TiO₂ P25; (B) TiO₂ LAFOT50; (C) TiO₂ LAFOT-Ag 0,5%; (D) TiO₂ LAFOT-Ag 2% e (E) TiO₂ LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 6,90; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 92

Figura 24 - Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador: (A) TiO₂ P25; (B) TiO₂ LAFOT50; (C) TiO₂ LAFOT-Ag 0,5%; (D) TiO₂ LAFOT-Ag 2% e (E) TiO₂ LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 8,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 93

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades cristalográficas das fases rutilo, anatase e broquita. Fonte: (Khataee e Kasiri, 2010).....	21
Tabela 2 - Propriedades do corante tartrazina. Fonte: (Prado e Godoy, 2003).	31
Tabela 3 - Descrição dos reagentes utilizados.....	35
Tabela 4 - Eventos relacionados à análise térmica diferencial das amostras de TiO ₂ sintetizadas.	46
Tabela 5 - Tamanho de cristalitos das amostras de TiO ₂ P25, LAFOT50, LAFOT-Ag 0,5%, LAFOT-Ag 2% e LAFOT-Ag 5%, calculado pela equação de Scherrer.....	50
Tabela 6 - Área superficial específica (ASE) dos TiO ₂ estudados.	52
Tabela 7 – Estimativa da largura-a-meia-altura (FWHM) para cada um dos óxidos estudados.	55
Tabela 8 - Energia de <i>band gap</i> (E _g) estimada para os diferentes óxidos estudados, obtida a partir de medidas de reflectância difusa.	58
Tabela 9 - Redução de COT, constante de mineralização e percentagem de descoloração para os fotocatalisadores. Todas as reações ocorreram a pH 3,00.....	68
Tabela 10 – Mineralização, constantes aparentes de mineralização e percentagens de descoloração, para a ação dos fotocatalisadores em suspensão. pH do meio aquoso: 6,90.....	70
Tabela 11 - Mineralização, constantes aparentes de mineralização e descoloração para os óxidos semicondutores estudados, em reações fotocatalíticas a pH 8,00.	72

Lista de Abreviações e símbolos

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

BC - Banda de Condução;

BV – Banda de Valência;

C.I. – Color Index – Índice de Cor

COT – Carbono Orgânico Total

CVD - Chemical Vapor Deposition – Deposição química a vapor

DRX – Difractometria de Raios-X

e^- – Elétron transferido para a banda de condução;

h^+ - Vacância produzida na banda de valência, com a transferência de elétron para a banda de condução;

IDA - Ingestão diária aceitável

JCPDF - Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Comitê Misto sobre Normas difração de pó

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada

JECFA - Joint Expert Committee on Food Additives - Comitê Conjunto de Peritos em Aditivos Alimentares

PI – Ponto Isoelétrico;

POA – Processos Oxidativos Avançados;

TC – Tamanho do Cristalito;

UV – Ultravioleta;

US – Ultrassom;

Vis – Visível;

ZPC – ponto de carga zero; O mesmo que ponto isoelétrico

RESUMO

Os efeitos da inserção de íons prata sobre a atividade fotocatalítica do TiO₂ foram estudados neste trabalho, considerando a degradação da tartrazina, um corante alimentício pertencente à classe dos azo-compostos, que apresenta em sua estrutura grupos sulfônico, sendo altamente solúvel em água. Técnicas de caracterização, como análise térmica diferencial, difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância no UV-vis, análise de área superficial, e microscopia eletrônica de varredura, foram utilizadas para compreender a relação entre a estrutura e a atividade fotocatalítica para os óxidos sintetizados pelo método de precipitação homogênea em ultrassom, com diferentes concentrações nominais de íons prata (0,0; 0,5; 2,0; e 5,0% m/m). De acordo com as análises por difração de raios-X, a fase cristalina anatase foi predominante em todos compostos sintetizados. O *band gap* dos óxidos sintetizados apresentou deslocamento para menores energias como o aumento na porcentagem de íons dopantes, conforme esperado. Dados de espectroscopia Raman sugerem a existência de modos ativos da estrutura anatase, e tamanho de partícula menor, quando comparados ao TiO₂ P25. A área superficial foi aumentada pela adição de prata e também pelo método de síntese utilizado. Os óxidos sintetizados apresentam-se parcialmente agregados, o que contribui para sua aplicação em fotocatalise heterogênea, pela disponibilidade de sítios ativos. A degradação fotocatalítica do corante tartrazina, catalisada pelos óxidos sintetizados, foi avaliada sob três diferentes condições de pH: 3,00; 6,90 (solução sem correção de pH); e 8,00. O melhor desempenho fotocatalítico foi observado ao usar o TiO₂ dopado com 5% m/m de íons prata, em condição de pH sem ajuste (~6,90).

Palavras chaves: Dióxido de titânio, síntese, ultrassom, dopagem, íons prata, caracterização, fotocatalise heterogênea, degradação e mineralização, tartrazina.

ABSTRACT

The effect of the insertion of silver ions on the photocatalytic activity of TiO₂ was studied in this work, considering the degradation of tartrazine, a food coloring in the class of azo-compounds, with sulfonic groups in its structure, being highly soluble in water. Characterization techniques such as differential thermal analysis, x-ray diffraction, Raman Spectroscopy, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, surface area analysis, and scanning electron microscopy were used to understand the relationship between structure and photocatalytic activity for the oxides synthesized by homogeneous precipitation method in ultrasound, with different nominal concentrations of silver ions (0.0, 0.5, 2.0, and 5.0% m/m). According to the analysis by X-ray diffraction, anatase crystalline phase is predominant in all compounds synthesized. The band gap of the oxides synthesized showed displacement to smaller energies as increased percentage of doping ions. Raman Spectroscopy data suggest the existence of active modes of anatase and smaller particle size, when compared to TiO₂ P25. The surface area was increased by the addition of silver ions and also by the method of synthesis used. The oxides synthesized presented porous and partially aggregated structure, which contributes to its application in heterogeneous photocatalysis, due to the availability of active sites. Photocatalytic degradation of the dye tartrazine, catalyzed by oxides synthesized, was evaluated under three different conditions of pH: 3.00, 6.90 (solution without pH correction), and 8.00. The best photocatalytic performance was observed when using TiO₂ doped with 5% m/m of silver ions under pH without correction (~6.90).

Keywords: Titanium dioxide, synthesis, ultrasound, doping, silver ions, characterization, heterogeneous photocatalysis, degradation and mineralization, tartrazine.

I. INTRODUÇÃO

1.1. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POA (Processos Oxidativos Avançados), uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. O processo é baseado na excitação eletrônica de um fotocatalisador (Fujishima e Rao, 1997; Khataee et al., 2011; Zioli e Jardim, 1998).

A fotocatalise heterogênea foi primeiramente demonstrada no início dos anos 70 em um trabalho de Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972), onde foi descrita a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Desde então, a fotocatalise utilizando TiO_2 tem atraído grande atenção por causa de suas inúmeras aplicações (Augugliaro et al., 2007; Hoffmann et al., 1995; Oliveira et al., 2012).

Processos fotocatalíticos heterogêneos têm sido aplicados também em fotocatalise ambiental para o tratamento de efluentes visando à remoção e total degradação de compostos orgânicos, síntese fotocatalítica, produção fotocatalítica de hidrogênio e conversão de energia (Hoffmann et al., 1995; Oliveira et al., 2012).

Tais processos envolvem o uso de diferentes óxidos semicondutores, como por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , ZnS , e Fe_2O_3 (Nogueira e Jardim, 1998). O TiO_2 destaca-se frente aos demais em função da sua abundância, baixa toxicidade, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, fotoatividade, fotoestabilidade, insolubilidade em água, baixo custo, inércia química e biológica, estabilidade quanto à corrosão química e à fotocorrosão, etc. (Augugliaro et al., 2007; Hoffmann et al., 1995; Machado et al., 2012; Oliveira et al., 2012).

Semicondutores são caracterizados por duas regiões: a região de energia mais baixa (estados ligados), onde se situa a banda de valência (BV), e a região de energia mais alta (estados antiligantes), onde se situa a banda de condução (BC) e estados desocupados (virtuais) de energia mais elevada, onde elétrons para lá promovidos podem gerar campos deslocalizados sobre a estrutura cristalina do material, resultando em condutividade elétrica similar à dos metais (Davis et al., 1994; Oliveira e Silveira, 2011).

Na região de energia entre a banda de valência e a banda de condução a sobreposição das funções de onda é destrutiva e, portanto não apresenta estados eletrônicos. Essa região é conhecida como *band gap* do material (Souza, 2009). A energia de *band gap* é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de um estado na banda de valência (BV) para um estado na banda desocupada, de maior energia (BC) (Nogueira e Jardim, 1998).

O pré-requisito para um fotocatalisador eficiente é que o potencial redox para a evolução de hidrogênio e oxigênio da água e para a formação de espécies reativas de oxigênio (peróxido de hidrogênio, hidroxila e radicais superóxido) deve estar dentro do *band gap* do semicondutor (Ahmed et al., 2010).

Quando realizada em poluentes orgânicos, a fotocatalise pode gerar substâncias termodinamicamente mais estáveis. Isto significa que é possível decompor certos resíduos orgânicos em gás carbônico e água, eliminando assim, poluentes (Filho, 2007; França, 2011; Oliveira et al., 2012) . O processo global pode ser sumarizado pela seguinte *Equação 1*:



A excitação eletrônica do TiO₂ induz a transferência de elétrons de estados da banda de valência para estados da banda de condução, gerando vacâncias na banda de valência (buracos, h⁺) e regiões com alta densidade eletrônica na banda de condução, desde que a excitação ocorra com radiação com energia igual ou maior que a energia de *band gap* do semicondutor (Hoffmann et al., 1995; Jin et al., 2010). Essas vacâncias mostram potenciais eletroquímicos fortemente positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH, permitindo a oxidação de um grande número de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, a partir de reações em cadeia (Khataee et al., 2011; Machado et al., 2008; Machado et al., 2012; Oliveira et al., 2012). Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO· a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (*Equações 2-4*).





Os elétrons transferidos para a banda de condução são responsáveis por reações de redução, como por exemplo, a formação de hidrogênio gasoso, e pela geração de espécies oxidantes importantes, como o ânion-radical superóxido. No caso do dióxido de titânio (TiO₂), a energia mínima necessária para a transferência de elétron da banda de valência para a de condução é aproximadamente 3,20 eV para os polimorfos anatase e broquita, e aproximadamente 3,00 eV para o rutilo, correspondendo a radiação na região do UV-A (Cavalheiro et al., 2008; Machado et al., 2008; Machado et al., 2012; Zaleska, 2008). A *Figura 1* representa o mecanismo de excitação eletrônica do semiconductor TiO₂.

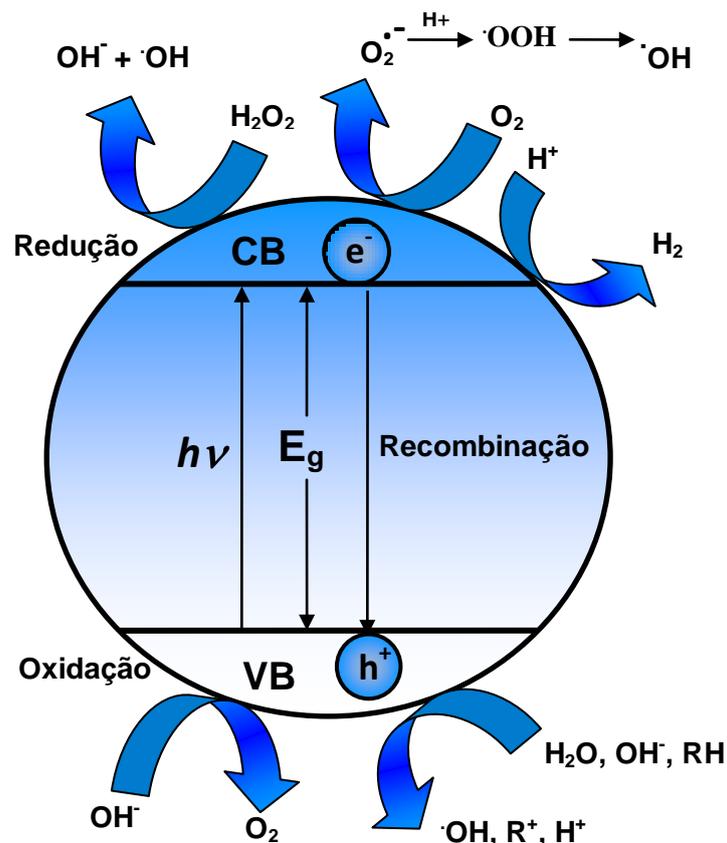


Figura 1 - Mecanismo geral para a fotoativação de um semiconductor. Fonte: (Machado et al., 2012).

A eficiência de um processo fotocatalítico depende da competição entre o processo de formação dos pares elétron/lacuna e reações subsequentes, e o processo de recombinação desses pares, o qual resulta na liberação de calor (*Equação 5*). (Nogueira e Jardim, 1988; Ni et al., 2011; Ziolli e Jardim, 1988).



Se as reações subsequentes ao processo de formação dos pares elétron/lacuna forem favorecidas, é possível haver a mineralização total do poluente, oxidando os compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes menos prejudiciais ou menos tóxicas ao meio ambiente (Hoffmann et al., 1995).

1.2. Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2), um semicondutor inorgânico, apresenta propriedades físicas únicas. É um composto estável, com boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, não volátil e insolúvel. Pela sua baixa condutividade térmica, possui caráter refratário. Seu ponto de fusão é $1800\text{ }^\circ\text{C}$ (Alberici e Jardim, 1994; Batista, 2010; Giamello et al., 2009; Sauer, 2002;).

O TiO_2 apresenta três fases cristalinas distintas: anatase, com estrutura tetragonal; rutilo, também com estrutura tetragonal, e broquita, com estrutura ortorrômbica (*Tabela 1*) (Khataee e Kasiri, 2010; Liu et al., 2010), *Figura 2*.

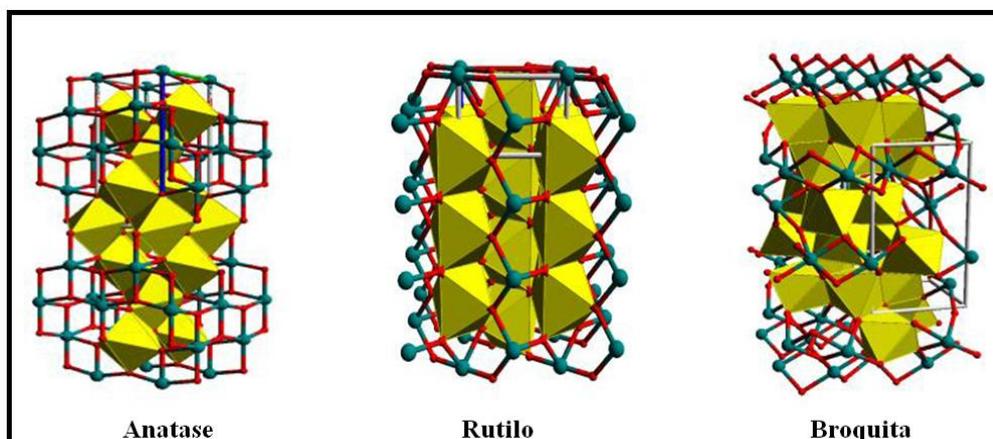


Figura 2 - Estruturas polimorfas do TiO_2 . Fonte: (Batista, 2010).

Tabela 1 - Propriedades cristalográficas das fases rutilo, anatase e broquita. Fonte: (Khataee e Kasiri, 2010).

Estrutura cristalina	Densidade (g/cm ³)	Sistema	Grupo espacial	Parâmetros de célula (nm)		
				a	b	c
Rutilo	4240	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_{2/mmm}$	0,4584	-	0,2853
Anatase	3830	Tetragonal	$D_{4a}^{19} - I4_{1/amd}$	0,3758	-	0,9514
Broquita	4170	Ortorrômbica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0,9166	0,5436	0,5135

Anatase e rutilo são amplamente empregadas em fotocatalise. No entanto, anatase é o polimorfo de maior fotoatividade, enquanto que o rutilo é a mais estável termodinamicamente (Giamello et al., 2009; Liu et al., 2010; Shon et al., 2011). O polimorfo broquita é o menos estudado dentre os três, talvez pela pouca disponibilidade natural e alto custo de produção. Em virtude disso, apresenta ainda pouca aplicabilidade e conseqüentemente baixo valor comercial (Khataee, 2011). A transição de anatase para rutilo é esperada para temperaturas acima de 800 °C, sendo irreversível, pois se trata da transição de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. Esta transição de fase é afetada por vários fatores, como concentração de defeitos no *bulk* e na superfície, tamanho de partícula, ocorrendo pelos mecanismos de nucleação e crescimento (Almeida et al., 2003).

Devido à sua alta capacidade de absorver oxigênio e suas formas ionizadas após ser fotoexcitado, e à baixa recombinação elétron-buraco, a estrutura anatase é considerada a forma cristalina que apresenta melhores propriedades fotocatalíticas (Hoffmann et al., 1995; Teixeira e Jardim, 2004).

Na natureza, o TiO₂ é encontrado principalmente sob a forma do mineral *Ilmenita*, que pode ser processado industrialmente por dois processos químicos diferentes: o da via por sulfato e o da via por cloreto, resultando em diferentes alcóxidos, os quais por hidrólise são convertidos a dióxido de titânio (Wu et al., 2010).

O principal emprego do TiO₂ é na produção de pigmento para tintas brancas, materiais de recobrimento para cerâmicas, pois óxido apresenta alta opacidade,

estabilidade e abundância. Também é usado como alvejante em tintas, plásticos, papéis e dentifrícios desde o início da sua exploração comercial, no princípio do século XX. Devido a sua alta estabilidade química e mecânica, pode também ser utilizado em revestimentos anticorrosão (Atik et al., 1995; Batista, 2010; Janes et al., 2001). Na atualidade, a aplicação deste óxido tem se estendido à catálise, suporte catalítico e membranas (Wongwanwattana, 2012).

O estudo sobre a geração de hidrogênio a partir de processo fotocatalítico empregando TiO_2 (Fujishima e Honda, 1972) despertou o interesse de diversos grupos de pesquisas em universidades, centros de pesquisa e indústria, no estudo e desenvolvimento de materiais baseados no TiO_2 , buscando ampliar suas aplicações (Fujishima et al., 2007; Hagfeldt e Gratzel, 1995; Hoffmann et al., 1995;). Estudos têm demonstrado o grande potencial do princípio e a possibilidade de emprego no tratamento de efluentes, visando à remoção e total degradação de compostos orgânicos (Andreozzi et al., 1999; Machado et al., 2003; Machado et al., 2012; Oliveira et al., 2012; Pons et al., 2007). Muitos desses trabalhos estão focados na propriedade semicondutora do TiO_2 (Mills e Le Hunte, 1997; Mills, 2002). Pesquisas apontam um promissor emprego desse material em fotocatalise heterogênea e em particular nos Processos Oxidativos Avançados (POA) (Duarte, et al., 2005; Machado, et al., 2003; Machado, et al., 2008; Machado, et al., 2012; Pons, et al., 2007;).

As possibilidades de aplicações tecnológicas do óxido de titânio são bastante amplas. O TiO_2 tem sido empregado, por exemplo, em filtros absorvedores de radiação ultravioleta (protetores solares, por exemplo), em materiais cerâmicos para implantes ósseos (Chen et al., 2008), em fotocatalise (Duarte et al., 2005; Machado et al., 2008; Machado et al., 2012), na produção de hidrogênio (Kim e Choi, 2010), dentre outras. Mais recentemente, novos dispositivos desenvolvidos, como as células solares sensibilizadas por corantes que convertem a energia solar em energia elétrica (células solares de corante – DSC), têm se apresentado como uma nova e alternativa forma de geração de energia (Meng et al., 2011; Zhou et al., 2011; Machado et al., 2012). Apesar da ainda baixa eficiência, têm se mostrado particularmente interessante por apresentar um custo de produção bem mais barato que os dispositivos desenvolvidos atualmente, baseados no silício.

Dependendo das condições atmosféricas, as propriedades elétricas e ópticas do TiO_2 podem variar. Desta forma, este material como também outros óxidos, tais como, ZnO , CuO , dentre outros, estão sendo empregados como sensores de gás. O dióxido de

titânio tem sido pesquisado como sensor de oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono e metano. O gás interage com defeitos na superfície do material alterando a condução elétrica do material (Pichat et al., 2000).

I.2.1. Metodologias de síntese para o TiO₂

Metodologias de síntese de catalisadores onde seja possível o controle do tamanho das partículas obtidas são desejáveis e de grande importância, se o objetivo é o desenvolvimento de materiais específicos para uma determinada aplicação, tal como em fotocatalise. Esforços têm sido despendidos no intuito de desenvolver novos métodos de síntese, ou variantes dos métodos tradicionais, que possibilitem a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada (Machado et al., 2008; Machado et al., 2012; Ribeiro et al., 2009; Zaleska et al., 2008;).

O TiO₂ pode ser obtido por diferentes rotas sintéticas, formando materiais amorfos, cristalinos ou filmes finos, nanotubos, etc. (Chen e Mao, 2007; Jitputti et al., 2008; Kim e Kim, 2001; Li et al., 2011; Xiao et al., 2007). Essas rotas podem ser distinguidas de acordo com a fase em que é executada a síntese (fase líquida ou fase gasosa) (Akurati et al., 2008; Xingwang et al., 2005).

Os métodos mais empregados em fase gasosa são o CVD (Chemical Vapour Deposition) (Xingwang et al., 2005) e oxidação em chama (Akurati et al., 2008), sendo este o responsável pela produção do TiO₂ P25, comercializado pela Evonick-Degussa Co, e utilizado para fins comparativos neste trabalho.

Para aplicações como na obtenção de pós e filmes, os métodos de sínteses em fase líquida são mais vantajosos e têm sido os mais abordados na literatura, destacando-se os métodos sol-gel hidrolítico, precursores poliméricos, precipitação homogênea e, também, os métodos hidrotermais e solvotermais (Cavalheiro et al., 2008; Zaleska, 2008).

O método sol-gel proporciona misturas homogêneas de cátions, formando compostos com elevada área superficial, filmes e fibras géis que são de grande importância. Compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (“sol”), que desestabiliza o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (“gel”). Essa definição ampla aplica-se a vários

métodos. Porém, na literatura, o termo é frequentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon HO^- ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto numa reação típica (Ribeiro et al., 2009). A principal vantagem deste método sobre os processos ou métodos convencionais é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas (Cavalheiro et al., 2008; Santos et. al. 2009; Zaleska et al., 2010).

A rota de síntese dos precursores poliméricos é uma variante do processo sol-gel, na qual a reação de formação é não hidrolítica e gera um polímero, que, após calcinação ou outro método de eliminação do material orgânico, forma o óxido de interesse (Ribeiro et al., 2009). Destaca-se por ser um processo alternativo e promissor para obtenção de pós nanométricos, com tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização (Nascimento, 2007; Nascimento, et. al. 2008; Oliveira et al., 2012). Este método consiste primeiramente na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico (usualmente o ácido cítrico) e cátions dissolvidos na forma de sais em uma solução aquosa. O complexo formado é misturado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (80 a 110°C) até a obtenção de uma solução transparente. Um novo aquecimento (150 a 250°C) provoca a reação de condensação com formação de uma molécula de água. Se o aquecimento persistir, ocorre a poliesterificação, e o excesso de água é removido, resultando em uma resina polimérica sólida (Nascimento, 2007; Nascimento, et. al. 2008; Ribeiro et al., 2009).

A precipitação homogênea também tem sido bastante estudada na produção de TiO_2 devido à sua grande versatilidade (Chen e Chen, 2003; Sugimoto e Kojima, 2008). Nesse caso, precursores clorados de titânio ou também o tetraisopropóxido de titânio, reagem com uma base (hidróxido de sódio ou de amônio), formando hidróxido de titânio. Esse hidróxido é convertido através da perda de moléculas de água em TiO_2 amorfo, o qual, sob diferentes tratamentos térmicos, dá origem às três formas cristalinas conhecidas (Mills e Le Hunte, 1997). A principal desvantagem deste método é a relativa dificuldade no controle do tamanho das partículas, já que precipitações muito rápidas tentem a causar a formação de partículas de TiO_2 muito grandes, por aglomeração

(Chen e Chen, 2003). Por outro lado, este método tem se mostrado econômico e rápido na preparação dos fotocatalisadores.

Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas é o emprego de condições hidrotermais e solvotermiais. O processo hidrotermal consiste de uma reação heterogênea, em meio aquoso, realizada acima da temperatura ambiente e em pressão superior a uma atmosfera (Chen e Mao, 2007). A aplicação deste método costuma reduzir notavelmente o tempo de reação e da temperatura de síntese, devido à interação direta de radiação e pressão com o material (Nascimento, et. al. 2008). O aparato utilizado em ensaios hidrotermais consiste basicamente de um reator em aço inox revestido internamente com politetrafluoretileno (PTFE), de modo a minimizar ou eliminar a possibilidade de ataques químicos por parte da solução contendo os reagentes, o qual é aquecido externamente por um forno tubular. Uma sonda interna de temperatura e uma sonda de pressão mantêm o controle do sistema, que pode assim operar em temperatura constante, a uma pressão de até 40 atm, por longos períodos (Ribeiro et al., 2009).

O método solvotérmico envolve reações em meio não aquoso. Consiste na dissolução de um precursor metálico em álcool anidro (Cavalheiro et al., 2008; Chen e Mao, 2007) e solvothermalização em temperaturas superiores a 150°C. Nestas condições, a hidroxila presente no álcool liga-se parcialmente ao íon metálico, iniciando uma reação de policondensação, na qual o grupo orgânico é participante. O impedimento estérico exercido pelo maior volume do grupo orgânico age controlando a formação das nanopartículas. O principal problema desse método é a possibilidade da presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas formadas, o que pode envenenar sítios catalíticos (Batista, 2010; Ribeiro et al., 2009).

Di Paola e colaboradores (Di Paola et al., 2005) avaliaram a eficiência fotocatalítica de TiO₂ sintetizado pelo método de precipitação homogênea, através da degradação do 4-nitrofenol. Eles observaram que o TiO₂ sintetizado apresentou maior atividade fotocatalítica que a do TiO₂ P25 nas mesmas condições experimentais, o qual é sintetizado por CVD, sendo este o material comercial mais utilizado em estudos de fotocatalise. Di Paola e outros pesquisadores (Chen e Chen, 2003; Di Paola et al., 2005; Sugimoto e Kojima, 2008) tem proposto que a atividade fotocatalítica é dependente da cristalinidade e do tamanho da partícula.

Aprimorar as técnicas de síntese para obtenção de catalisadores com morfologias mais vantajosas contribui para o aumento da atividade fotocatalítica de semicondutores

com o TiO_2 . Neste sentido, tem-se utilizado ultrassom durante sua preparação. Isto conduz a uma melhora da atividade catalítica quando comparado com catalisadores preparados por métodos quimicamente similares empregando apenas agitação mecânica (Martines et al., 2000).

I.2.2. Efeito do ultrassom na síntese do TiO_2

Em 1927, Loomis e colaboradores observaram pela primeira o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido (Richards e Loomis, 1927). Em 1950, foram comercializados os primeiros aparelhos geradores de ondas ultrassônicas, que possibilitaram o estudo do efeito destas ondas sobre sistemas químicos.

A influência das ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos é denominada de efeito sonoquímico. A partir de 1980, a sonoquímica sofreu grande avanço e muitos trabalhos envolvendo diferentes sistemas foram publicados (Korn et al., 2003; Martines et al., 2000; Pol et al., 2003; Yang et al., 2007; Yu et al., 2001b).

A produção de ultrassom é um fenômeno físico denominado cavitação, que consiste em criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases em um líquido, promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão, a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades (Suslick, 1989).

O processamento sonoquímico tem provado ser uma técnica útil para a geração de novos materiais com propriedades incomuns (Gedanken et al., 2001; Pol et al., 2003; Suslick et al., 1991; Suslick e Price, 1999). A poderosa capacidade do ultrassom para provocar mudanças químicas surge do fenômeno de cavitação. O colapso das bolhas de cavitação gera pontos quentes localizados através da compressão adiabática na fase gás do colapso da bolha. As condições formadas nestes pontos quentes têm sido experimentalmente determinadas, com temperaturas transitórias de cerca de 5000°C e pressão estimada em torno de 500 atm. A energia fornecida pela radiação ultrassom é alta o suficiente para permitir que muitas reações químicas ocorram.

Yu e colaboradores estudaram o efeito do ultrassom na síntese do composto CdSe/TiO_2 . Observaram que a utilização do ultrassom promoveu uma melhora na cristalinidade da camada de CdSe quimicamente depositada sobre o TiO_2 . Os pós

crystalinos de CdSe formados foram ligados inerentemente às partículas de TiO₂ sem qualquer tratamento térmico posterior. A utilização do método convencional, neste caso, iria requerer um tratamento térmico na faixa de 400 a 450°C (Yu et al., 2006a).

I.2.3. Modificações na estrutura do TiO₂

Várias abordagens para modificações na estrutura do TiO₂ têm sido propostas no sentido de ampliar sua utilização, visando contornar duas desvantagens: energia de *band gap* elevada e velocidade de recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco) (Giamello et al., 2009; Li et al., 2005; Ohno et al., 2003; Shon et al., 2011).

Entre as modificações propostas pode-se citar: dopagem com metais de transição (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) (Cavalheiro et al., 2008; Nogueira e Jardim, 1998; Yamashita et al., 2001; Zaleska et al., 2010) e dopagem com não-metal (N, S, C, B, P, I, F) (Li et al., 2005; Montagner et al., 2005; Ohno et al., 2003; Zaleska, 2008).

O *band gap* do TiO₂, de cerca de 3,2 eV, permite uma excitação em comprimentos de onda inferiores a 400 nm, o que representa menos de 5% da radiação solar incidente na biosfera, limitando seu emprego em fotocatalise solar, que é a aplicação mais desejável, por utilizar uma fonte de energia renovável (Augugliaro et al., 2007; Dionysiou et al., 2009; Duarte, 2005; Machado et al., 2008; Machado et al., 2012; Pons et al., 2007; Zaleska, 2008).

I.2.4. TiO₂ dopado com metais

A dopagem seletiva com íons metálicos na matriz cristalina do TiO₂ tem demonstrado ser uma rota eficiente para melhorar sua atividade fotocatalítica na região do visível, além da minimização da recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco) (Cavalheiro et al., 2008; Colmenares et al., 2006; Devi et al., 2010a; Devi et al., 2010b; Machado et al., 2012).

Todos os elementos químicos podem ser utilizados como dopantes. Dentre eles, destacam-se os metais de transição que apresentam orbitais de valência do tipo d (Hewer, 2006; Zhang et al., 2006).

O efeito dos dopantes envolve a soma de três fatores: (i) a mudança na capacidade de absorção de radiação, com diminuição da energia de *band gap*, que tende a se deslocar para regiões próximas do visível; (ii) alteração da interação dos sítios ativos presentes na superfície do material fotocatalítico, com as moléculas do meio, aumentando, no caso da fotocatalise ambiental, a adsorção de substratos poluentes pela superfície; (iii) alteração da taxa de transferência de carga interfacial (Zaleska, 2008; Zhang et al., 2006).

O aumento da fotoatividade do TiO₂ dopado com metal na região do visível pode ser explicado pelo surgimento de estados eletrônicos decorrentes da estrutura eletrônica do dopante, em níveis intermediários na região do *band gap* do material. Assim, a transição de transferência de carga desses estados para a BC do TiO₂ acaba por tornar possível a excitação do semicondutor por fótons com menor energia que a do *band gap* do TiO₂ puro (Devi e Kumar, 2011; Zaleska, 2008; Zhang et al., 2006).

As cargas geradas nos processos fotocatalíticos são extremamente instáveis e sua recombinação pode ocorrer rapidamente (Hoffmann et al., 1995). A eficiência fotocatalítica depende da competição entre a velocidade de transferência das cargas na superfície do semicondutor e a velocidade de recombinação dos portadores de carga, pois se a recombinação acontecer para um par de cargas elétron-buraco, este não mais será capaz de promover reações que resultam no processo de degradação do poluente orgânico. Dessa forma, um dos benefícios adicionais da dopagem com metais é a melhora na captura de elétrons com a finalidade de inibir a recombinação elétron-buraco durante a irradiação (Colmenares et al., 2006; Hoffmann et al., 1995; Imhof e Pine, 1997; Yamashita et al., 2001).

O mecanismo que explica a diminuição da taxa de recombinação elétron-buraco pela incorporação de dopantes é fotoquímico. Os elétrons da BC do TiO₂ rapidamente se transferem para as espécies dopantes incorporadas, a estrutura cristalina do óxido dopado, ou até mesmo para a sua superfície, com os buracos permanecendo na estrutura do TiO₂, podendo participar de reações de oxidações posteriores (Yamashita et al., 2001; Zhiyong et al., 2007; Devi et al., 2010; Devi e Kumar, 2011).

Wang e colaboradores (Wang et al., 2008) investigaram a atividade fotocatalítica pela deposição de nanopartículas de prata em TiO₂ na forma cristalina anatase. Eles

observaram que a inserção das nanopartículas de prata reduziram a área superficial do TiO_2 . No entanto, obteve-se maior efeito fotocatalítico pelo fato da dopagem com prata prolongar a vida útil dos pares elétrons-buracos fotogerados. Os autores também verificaram que o aumento da quantidade de nanopartículas de prata acaba por reduzir a eficiência fotocatalítica, tendo-se proposto uma concentração limite de prata como sendo igual a 1,35% em massa. No entanto, essa proposição é motivo de controvérsias: Kumar e colaboradores, em estudo recente sobre o desempenho fotocatalítico de filmes finos de TiO_2 nanocristalino dopado com prata, chegaram a uma concentração limite por volta de 2% (Kumar et al., 2012). No presente trabalho, trabalhamos com concentrações de prata de até 5% em massa, sendo que os melhores resultados de descoloração e mineralização da tartrazina, um corante usualmente muito difícil de ser degradado, foram obtidos nesta concentração, cuja atividade fotocatalítica se aproxima da verificada com o TiO_2 P25.

1.3. Corantes e sua degradação por fotocatalise heterogênea

O ser humano capta 87% de suas percepções pela visão, 9% pela audição e os 4% restantes por meio do olfato, do paladar e do tato. A cor é o sinal resultante produzido no cérebro pelo estímulo recebido quando a energia radiante penetra nos olhos, permitindo sua distinção (Constant et al., 2002 e Matthews et al., 2007).

A aceitação do produto alimentício pelo consumidor está diretamente relacionada à sua cor. A cor é primeira qualidade sensorial pelo qual os alimentos são julgados e, portanto, amplamente utilizada na indução da sensação global resultante de outras características, como o aroma, o sabor e a textura dos alimentos. Desta forma, a aparência do alimento pode exercer efeito estimulante ou inibidor do apetite. Logo, o setor alimentício preocupa-se com a aplicação de cores e obtenção de alimentos que agradem aos olhos do consumidor (Lindino et al., 2005).

Corantes são substâncias utilizadas para conferir cor ou restituir cor a um gênero alimentício e que são constituídos por componentes naturais de gêneros alimentícios de outras substâncias naturais, que não são normalmente consumidas como alimentos nem como ingredientes característicos dos alimentos (Constant et al., 2002 e Matthews et al., 2007).

A classificação do corante varia de acordo com sua estrutura química, podendo ser antraquinona, azo, triarilmetano, alocianina, carbonila, entre outras, e também conforme o material ao qual é aplicado (Zollinger, 1991). O Colour Index (C.I.) é uma publicação da Society of Dyers and Colourists, que apresenta todos os corantes e pigmentos comerciais, atribuindo um índice de cor de nome genérico que inclui a classe de aplicação, a cor, a fórmula química e o número que indica sua descoberta cronológica (Colour Index, 1971).

Quase todos os setores industriais, especialmente as têxteis e de alimentos usam corantes para tingir seus produtos. Mais de 7×10^5 toneladas e cerca de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são produzidos em todo o mundo anualmente (Kunz et al., 2002; Nigam et al., 1996). Estima-se que de 10% a 15% do corante é perdido no efluente durante seu processamento industrial (Khataee e Kasiri, 2010; Young e Yu, 1997).

A presença de concentração, ainda que na forma de traços, de corantes nos efluentes, é algumas vezes visível, mas sempre indesejável. Isso traz, em geral, problemas graves para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética e promovendo também problemas de saúde humana (Gupta et al., 2011; Khataee et al., 2009; Sanghi e Bhattacharya, 2002).

Os corantes mais empregados em alimentos industrializados são os obtidos artificialmente. Os corantes artificiais são uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzidos nos alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor. Por esse motivo, do ponto de vista da saúde pública, os corantes artificiais em geral não são recomendados, justificando seu uso, quase que exclusivamente em função do apelo comercial causado pelo aumento da aceitação dos produtos. Em razão disso, os corantes são amplamente utilizados em alimentos e bebidas (Stülp et al., 2010).

No Brasil, pela legislação atual e pelas Resoluções de N^{os}. 382 a 388, de 9 de agosto de 1999 da ANVISA, permite-se o uso de onze corantes artificiais em produtos alimentícios: amarelo tartrazina (CI 19140), amarelo crepúsculo (CI 15985), amaranto (CI 16185), ponceau 4R (CI 16255), eritrosina (CI 45430), vermelho 40 (CI 16035), azul indigotina (CI 73015), azul brilhante FCF (CI 42090), azul patente V (CI 42051), azorrubina (CI 14720) e verde rápido (CI 42053) (<http://www.anvisa.gov.br>, acesso em Janeiro 2012).

Muito se tem discutido a respeito da toxicidade dos corantes sintéticos e dos riscos que podem causar à saúde. Geralmente estão associados ao modo e ao tempo de exposição aos corantes, podendo causar muitos problemas de saúde, como alergias, rinite, broncoconstrição, hiperatividade, danificação cromossômica, tumores, entre outros (Stülp et al., 2010).

Dentre os corantes artificiais, o mais relacionado a alergias e demais reações adversas é a tartrazina. O Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA) determinou que a ingestão diária aceitável (IDA) para a tartrazina em até $7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso corpóreo. Já as quantidades permitidas nos alimentos variam conforme o produto. Para bebidas não alcoólicas gaseificadas e não gaseificadas, é permitida a utilização de tartrazina na quantidade máxima de 10 mg/100 mL. Para gelados comestíveis, a quantidade máxima é de 15 mg/100 mL (Informe Técnico ABIMA, 2007).

A tartrazina (*Figura 3*), corante escolhido como substrato modelo para o presente estudo, encontra inúmeras aplicações. É este o corante que dá coloração amarela a doces, gomas de mascar, geléias, pudins, sucos, mostarda, refrigerantes, medicamentos e cosméticos, entre outros. É um corante pertencente à classe dos azo-corantes. Apresenta em sua estrutura grupos sulfônicos, sendo altamente solúvel em água. Na *Tabela 2*, encontram-se algumas propriedades deste corante (Borzelleca e Hallagan, 1988; Moutinho et al., 2007).

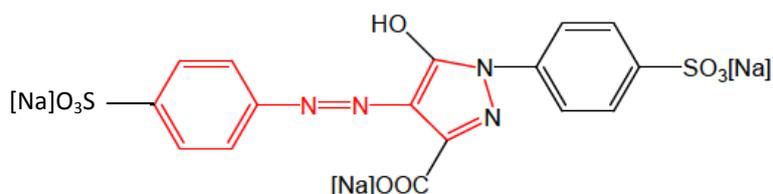


Figura 3 - Estrutura química do corante alimentício tartrazina. O grupo cromóforo encontra-se em destaque. Fonte: Moutinho et al., 2007.

Tabela 2 - Propriedades do corante tartrazina. Fonte: (Prado e Godoy, 2003).

Nome usual	tartrazina
Nome químico	Sal tri-sódico 5-hidroxi-1-(4- sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil) azo]-pirazole-3-carboxilato

Classe funcional	Monoazo
Fórmula química	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂
Massa molar (g.mol ⁻¹)	534,36
Índice de cor	19140
Código no Brasil	E-102
Absorção máxima em solução aquosa (nm)	427±2
Absortividade em água	1% E _{1cm} = 527
Solubilidade (g/100 mL) a 25 °C	Água 20
	Glicerina 18
	Propileno7
	Etanol < 0,1
pKa	Não relatado*
IDA (mg/kg peso corpóreo)	7,5
Sinônimos	FD&C Yellow
	No. 5, Food
	Yellow No. 4

* Relatório técnico COLIPA n° C29, SCCNFP/0786/04.

Possíveis efeitos carcinogênicos, asma, bronquite, rinite, rinorréia, náusea, broncoespasmos, urticária, eczema, dor de cabeça, hiperatividade, refluxo gastresofágico e estresse já foram relatados como reações adversas ao consumo de produtos que contenham esse corante em sua composição (Pantazaki et al., 2010). Sabe-se que a população infantil constitui o grupo mais vulnerável. Embora a incidência de sensibilidade na população geral seja baixa, tais reações adversas podem ser severas e têm sido frequentemente observadas em pacientes que em geral apresentam

hipersensibilidade ao ácido acetilsalicílico, e principalmente asmáticos (Corder e Buckley, 1995; Cutting, 1983; Nettis et al., 2003).

Estudos realizados têm mostrado que este corante, devido à sua estrutura química, é resistente à degradação biológica, dificultando a remoção de cor quando lançados nos efluentes gerados pelas indústrias alimentícias. Sendo assim, é necessário desenvolver alternativas adequadas ao tratamento dessa classe de poluente (Araujo et al., 2006; Azevedo et al., 2008).

II. OBJETIVOS

Neste trabalho, sintetizar novos materiais baseados no dióxido de titânio e associações TiO_2/Ag^+ visando derivados com atividade fotocatalítica potencializada, para emprego em processos fotocatalíticos, tais como fotocátalise ambiental, síntese orgânica e geração e conversão de energia. Os óxidos sintetizados demonstraram possuir capacidade para mediar processos degradativos em grande extensão, tanto com o emprego de radiação artificial como solar.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Controlar, a partir do método de síntese, a fotoatividade do TiO_2 , ampliando-a;
- Correlacionar propriedades intrínsecas dos fotocatalisadores obtidos, tais como estrutura, morfologia, absorção óptica e área superficial específica, com a atividade fotocatalítica, em ensaios de fotocátalise ambiental;
- Desenvolver materiais com absorção óptica estendida para a região visível do espectro eletromagnético, para maior aproveitamento da radiação solar.

III. METODOLOGIAS

III.1. Reagentes e outros consumíveis

Tabela 3 - Descrição dos reagentes utilizados.

REAGENTES	FÓRMULA	PUREZA %	FABRICANTE/ FORNECEDOR
TiO ₂ P25	TiO ₂		Degussa – Evonick
Tartrazina	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	85	Sigma Aldrich
Ácido Sulfúrico, P.A.	H ₂ SO ₄	95-99	Vetec
Hidróxido de sódio, P.A.	NaOH	98	Vetec
Tetraisopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	97	Sigma Aldrich
2-propanol, P.A.	C ₃ H ₈ O	99,5	Vetec
Nitrato de prata	AgNO ₃	99	Sigma Aldrich
Brometo de potássio	KBr	99	Vetec

- Filtro Millex LCR Millipore com membrana PTFE modificada;
- Micropipeta, faixa 1 – 5 mL, Digipet;
- Micropipeta, faixa 100 – 1000 µL, Digipet;
- Micropipeta, faixa 20 – 200 µL, Digipet.
- Tubo de polipropileno cônico para centrífuga, capacidade 50 mL;

III.2. Instrumentação

- Reator em escala de laboratório, dotado de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão HPL-N de 400 W, OSRAM, sem o invólucro de proteção, um reator anular de vidro borossilicato, com sistema de arrefecimento baseado em um condensador (*Figura 4*);
- Espectrofotômetro SHIMADZU, modelo 1650PC;
- Analisador de carbono TOC-VCPH/CPN SHIMADZU;
- Purificador de água Millipore – Elix 05;
- Balança Analítica OHAUS Explorer;
- Banho ultrassônico Ultrasonic USC 1400;
- Termômetro digital, faixa -50 a 300°C, Incoterm;
- pH metro digital PG 2000 Gehaka;
- Forno tipo mufla FORNITEC - MODELO N1100, com faixa de trabalho até 1200 °C;
- Estufa de Esterilização e Secagem NOVA ÉTICA - MODELO 402N, com faixa de trabalho de 50 a 200°C;
- Centrífuga BECKMAN COULTER - MODELO ALLEGRA X-22;
- Difratorômetro XRD-6000 SHIMADZU;
- Espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV – 1201, registrados à temperatura ambiente, na região entre 190 e 1000 nm;
- Analisador Termogravimétrico, modelo DTG-60H, marca Shimadzu;
- Espectrômetro Scanning Near-field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec;
- Medidor de área superficial ASAP 2010, marca Micromeristic;
- Microscópico eletrônico de varredura marca ZEISS DSM, modelo – 940 A;
- Agitador Mecânico TECNAL TE-139.

III.3. Síntese do dióxido de titânio

O método utilizado para a síntese dos fotocatalisadores baseia-se no método de precipitação homogênea (Sugimoto e Kojima, 2008; Zaleska et al., 2008), com modificação de alguns de seus parâmetros.

Todas as substâncias utilizadas nas sínteses foram empregadas sem tratamento prévio.

III.3.1. Síntese dos catalisadores TiO₂ LAFOT50 e TiO₂ LAFOT-Ag com diferentes percentuais de prata

O TiO₂ LAFOT50 e TiO₂ LAFOT50-Ag, doravante LAFOT50 e LAFOT50-Ag, foram sintetizados em nosso laboratório a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, mediada por ultrassom produzido por um banho de limpeza comercial ultrassônico.

Na preparação deste óxido semiconductor, o tetraisopropóxido de titânio foi solubilizado em 2-propanol, na razão molar de 10 mols do álcool para 1 mol tetraisopropóxido de titânio, mantidos sob irradiação ultrasônica por alguns minutos. A solução obtida não apresentou aspecto viscoso.

Com a finalidade de promover de forma controlada a hidrólise da solução alcoólica de tetraisopropóxido de titânio, adicionou-se, por gotejamento lento, água ultrapura com o auxílio de uma bureta, obtendo-se um precipitado branco. Após a adição de água, manteve o sistema por 30 minutos sob ultrassom.

O preparo das soluções de TiO₂ dopado com prata foi conduzido pelo mesmo procedimento descrito acima, mas seguido pela adição de nitrato de prata, a fim de preparar amostras com três diferentes massas de íons prata: 0,5; 2,0 e 5,0 % m/m (concentrações nominais). Essas amostras foram mantidas sob a ação de ultrassom por 2 horas.

Durante a sonicação, a temperatura média da água na limpeza do banho ultrassônico foi de 40 °C.

III.3.2. Lavagem e tratamento térmico dos TiO₂ sintetizados

Após a obtenção das soluções descritas no item III.3.1, e das partículas, uma nova etapa foi iniciada: a lavagem do material, visando eliminar resíduos de reagentes utilizados presentes no meio reacional. Optou-se pela lavagem com água ionizada.

Para isso, os produtos das sínteses foram transferidos para tubos de cônicos, adicionada água ultrapura e levados a centrifuga com rotação de 6000 rpm por 20

minutos. Este procedimento foi realizado duas vezes para cada síntese realizada. A parte líquida do material centrifugado foi então descartada, e o decantado foi levado em estufa para secagem a 60 °C por um período 24 horas.

Finalizado este processo, os materiais foram tratados termicamente em um forno tipo mufla com a rota de aquecimento de: 30°C a 100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. O óxido produzido foi mantido a 100°C por 60 minutos. Após este período, a temperatura foi elevada a 400 °C, com taxa de 20°C/min, sendo mantido por 300 min.

III.4. Caracterização dos fotocatalisadores

Diferentes tipos de análises foram feitas com o intuito de caracterizar os catalisadores sintetizados. Diversas colaborações permitiram a realização dos ensaios para caracterizar os materiais obtidos.

As análises térmicas (TG/DTA) e os ensaios de difração de raios-X foram realizados no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU. As medidas de área superficial específica (BET) foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia. Os espectros de absorção óptica no modo de reflectância difusa foram obtidos do LAFOT (IQ – UFU). No Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) foi realizada a análise de espectroscopia Raman. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar.

III.4.1. Análises térmicas

A caracterização térmica dos fotocatalisadores foi feita por termogravimetria (TG/DTA) em um Shimadzu DTG-60H, com precisão de $\pm 5^\circ\text{C}$. O experimento foi realizado empregando-se um forno, onde a amostra foi adicionada em um cadinho de alumina, com a massa inicial da amostra de aproximadamente 10 mg. A razão de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma varredura de temperatura entre 25 e 600°C, em atmosfera de nitrogênio.

III.4.2. Difratometria de raios - X (DRX)

Tanto o TiO₂ P25 como os óxidos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X usando o difratômetro XRD-6000 SHIMADZU, e uma fonte monocromática

CuK α ($\lambda = 1,54148$ nm), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. O passo para contagem foi de $0,02^\circ$ e o tempo de contagem 3 segundos. Esses ensaios foram utilizados com o objetivo de avaliar a microestrutura do material e relacioná-la com os diferentes métodos de síntese. Como padrão de difração foi utilizado o silício cristalino.

As fases cristalinas foram identificadas através da ficha cristalográfica JCPDS, em comparação com os resultados experimentais (*Anexo I e II*). A atribuição dos picos de Bragg no difratograma experimental, e a sua correlação com o tamanho do cristalito foi estimada a partir do parâmetro largura de banda a meia altura dos picos.

O tamanho das partículas constituintes do material foi calculado a partir da equação de Scherrer (Lessing, 1989), Equação 6. A fim de eliminar o alargamento dos picos, causado pelo equipamento, foi obtido um difratograma padrão de SiO₂.

$$TC = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

T = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre (K α) igual a $1,54060$ Å;

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = relação da largura à meia altura do pico de intensidade 100%, que é corrigido pela Equação 7:

$$\beta^2 = (FWM_{amostra})^2 - (FWM_{padrão})^2 \quad \text{Equação 7}$$

Em que $FWM_{amostra}$ é a largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100% e $FWM_{padrão}$ é a largura à meia altura de um padrão, como já mencionado, o SiO₂.

III.4.3. Medidas de área superficial específica (BET)

A análise da área superficial específica dos catalisadores foi realizada a partir da adsorção de nitrogênio gasoso (BET). Estes ensaios foram realizados com o intuito de

avaliar a relação entre área e massa de catalisador. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento ASAP 2010, marca Micromeristic.

As medidas de área superficial foram realizadas por adsorção de gás ao material. Esse gás normalmente é o nitrogênio, o qual, conduzido por diferença de pressão, adsorve na superfície do material. Nos ensaios utilizou-se aproximadamente 0,01 g de material previamente seco.

III.4.4. Espectroscopia Raman

Nas medidas de espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrômetro Scanning Near-field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec. Como fonte de excitação foi empregado um laser de argônio de 514,5 nm, com potência de 4 nW, para excitar a amostra através de lente objetiva 20X, com abertura numérica de 0.40 e resolução espectral de 0.05 nm. O filtro utilizado foi do tipo Notch, com largura de banda de 140 cm^{-1} . A amostra foi analisada na forma de pó disperso sobre uma lâmina de microscópio.

III.4.5. Absorção óptica e estimativa da energia de *band gap* dos fotocatalisadores sintetizados

O caminho óptico de amostras em pó não pode ser determinado, logo, a absorvância é comumente expressa em unidades arbitrárias e é calculada como $-\log(R/100)$, onde R/100 é a porcentagem de reflectância.

A partir das curvas de absorvância foram calculadas as energias de *band gap*, utilizando o método de TAUC (Wood e Tauc, 1972), *Equação 8*.

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

E = Energia;

E_g = Energia do gap óptico;

α = absorvância;

n = coeficiente experimental.

Da utilização do programa Origin 8.0 foram obtidos gráficos, a partir dos quais aplicando-se o método de TAUC (Wood e Tauc, 1972), foi possível a obtenção das energias de *band gap* para cada uma das amostras estudadas.

Os espectros de reflectância foram obtidos à temperatura ambiente, com o auxílio de um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV – 1201, utilizando brometo de potássio como composto de referência.

III.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura marca ZEISS DSM, modelo – 940A, foi utilizado na análise da morfologia (elétrons secundários) do TiO₂ P25 e dos óxidos sintetizados. As medidas foram feitas a partir de suspensões desses materiais em acetona: adicionou-se uma gota da suspensão no substrato de sílica, que foi recoberto com filme de ouro.

III.4.7. Ensaios Fotocatalíticos: Sistemas e experimentos de fotodegradação

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em escala de bancada, usando um reator anular de vidro borossilicato. O reator possui as seguintes dimensões: diâmetro externo de 6,68 cm, diâmetro interno de 4,44 cm, com interior oco, onde é inserida a lâmpada. Possui um volume útil de 280 mL e altura de 23 cm (*Figura 4*). O sistema utiliza uma bomba com vazão 0,142 m³ h⁻¹ para promover a recirculação do efluente. O efluente passa por uma camisa de resfriamento, e em seguida retorna ao reservatório para iniciar um novo ciclo. O reservatório possui capacidade de até 6 L de efluente. Embora devido ao volume do reator o tempo de experimento não corresponda ao tempo irradiado, o sistema foi projetado para que o efluente fosse exposto o máximo possível à luz.

Para garantir a homogeneidade da solução, foram adaptados dois sistemas de agitação. Um dos agitadores foi utilizado para garantir a homogeneização da suspensão aquosa presente no reservatório, enquanto que o outro foi posicionado de forma a garantir a agitação da suspensão aquosa que passa pelo reator.



Figura 4 - Reator fotoquímico empregado nos experimentos em escala de laboratório.

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HP) de 400 W, com fluxo fotônico igual a $3,3 \times 10^{-6}$ Einstein/s (Machado et al., 2008). O espectro de emissão dessa lâmpada encontra-se ilustrado na *Figura 5*.

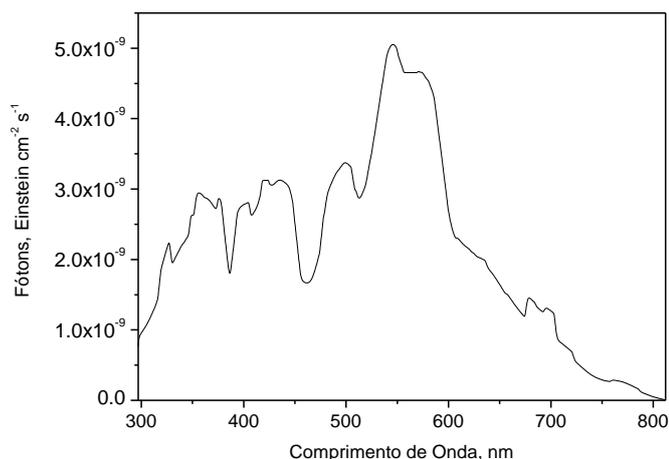


Figura 5 - Distribuição espectral da lâmpada de alta pressão (HP), de 400 W, na faixa de 295-815 nm. Fonte: (Machado et al., 2008).

Em cada experimento foram utilizados 100 mg.L^{-1} de fotocatalisador. Esta concentração foi determinada com base em estudos prévios (Sattler, 2004; Machado, 2008) e $42,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de tartrazina, equivalendo a $12,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de carbono orgânico total.

No reator em escala de bancada foi utilizado um volume fixo de 4 L de efluente. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2,00 L. Um balão foi empregado para preparar a suspensão contendo o catalisador, e outro para o preparo da solução de tartrazina. Essas soluções foram homogeneizadas em ultrassom por 5

minutos, enquanto que as suspensões dos fotocatalisadores também foram homogeneizadas em ultrassom por 10 minutos. Em seguida, foram transferidas para o reservatório do reator. A mistura foi deixada circulando por mais 5 minutos, sem irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão.

As soluções contendo a tartrazina e a suspensão do fotocatalisador foram preparadas por experimento, sem a necessidade de preparo de soluções estoque.

Nos experimentos que foram realizados em meio ácido, a correção do pH foi feita com ácido sulfúrico concentrado. Para meio básico, empregou-se solução de hidróxido de sódio 3 mol L^{-1} . Os ajustes foram feitos com o auxílio de um pHmetro.

O tempo de reação foi limitado a 120 min. Alíquotas foram retiradas a cada 20 min, filtradas para retirar o catalisador, e submetidas às análises desejadas.

III.5. Análises químicas

III.5.1. Medidas espectrofotométricas

Os espectros de absorção da tartrazina foram obtidos com um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV – 1201 de feixe duplo. O solvente usado como branco foi água deionizada. A leitura foi feita na faixa de 190 a 600 nm.

O espectro de absorção da solução contendo apenas tartrazina foi obtido na concentração de trabalho, $42,5 \text{ mg.L}^{-1}$, em três diferentes pH, a saber, 3,00, 6,90 e 8,00.

Para os espectros obtidos a partir das alíquotas recolhidas durante os experimentos, o único pré-tratamento realizado foi a filtração das amostras, realizada com um Filtro Millex LCR com membrana PTFE modificada com porosidade de 40 μm , para a remoção do óxido em suspensão.

III.5.2. Carbono Orgânico Total (COT)

A mineralização da tartrazina, via processos fotocatalíticos mediados pelo TiO_2 P25 ou pelos óxidos sintetizados, foi monitorada através de medidas de Carbono Orgânico Total (COT), feitas empregando-se um analisador de carbono TOC-VCPH/CPN da SHIMADZU, equipado com um Autosampler Injector modelo ASI-V. As amostras foram previamente filtradas com filtro Millex LCR, com o objetivo de remover o material particulado, sendo posteriormente acondicionadas no Autosampler Injector, onde foram injetadas automaticamente no equipamento. As amostras injetadas

são introduzidas no tubo de combustão do aparelho, onde são vaporizadas e oxidadas cataliticamente a uma temperatura de 680°C. O gás de arraste (Oxigênio Ultrapuro 4.0), fluindo a uma taxa de 150 mL.min⁻¹, conduz as amostras para o tubo de combustão, carregando os produtos gerados dessa queima para um desumidificador eletrônico, onde os mesmos são resfriados e desidratados. A partir daí são direcionados ao tubo de halogênio onde o cloro e outros halogênios são removidos.

A determinação de COT consiste em duas análises: primeiro o carbono total (CT) da amostra é determinado após oxidação catalítica a cerca de 680°C, enquanto o carbono inorgânico total (CIT) é determinado pelo deslocamento de equilíbrio após a adição de ácido fosfórico à amostra. Em ambas as análises, o CO₂ liberado é determinado por espectroscopia no infravermelho. A concentração de COT inclui o conteúdo de carbono do produto da reação, dos intermediários gerados e do composto de partida remanescente. É calculado pela diferença entre CT e CIT.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização térmica do TiO_2 sintetizados

Por análise térmica é possível acompanhar as alterações físicas em materiais atribuídas a efeitos térmicos, tais como reações de dissociação, de decomposição, de desidratação, de oxirredução, e também processos físicos como transições de fase cristalina, sublimação, congelamento, fusão, ebulição e temperatura de transição vítrea. É possível também medir a variação de massa de uma substância em função do tempo ou da temperatura (Ionashiro, 2004).

Após realizar as etapas de síntese descritas no item III.3.1, o material obtido encontra-se ainda no estado amorfo. Para que a cinética de transição de fase seja acelerada, é necessário fornecer energia. Para tal, efetuou-se o estudo de caracterização térmica do material obtido, com a finalidade de se obter informações sobre as temperaturas de transição de fase e perdas de massas com a temperatura (Corcione e Frigione, 2012; Ionashiro, 2004).

Na *Figura 6*, observa-se a variação de massa no LAFOT50, em função da temperatura durante a realização de uma análise termogravimétrica (TG). Os principais eventos de perda de massa deste material ocorreram entre a temperatura ambiente e aproximadamente 350°C . Uma perda de aproximadamente 25% da massa inicial foi observada neste intervalo, permanecendo a massa posteriormente constante.

A primeira diferencial da curva TG (DTA), também é apresentada na *Figura 6*. A presença de pico endotérmico a 62°C está relacionada à dessorção da água adsorvida na superfície. A perda de água estrutural de formação do TiO_2 é apresentado em um evento térmico a 286°C . O pico exotérmico em aproximadamente 407°C está relacionado, à formação da estrutura anatase, sendo o início da cristalização do material (Viana, 2011).

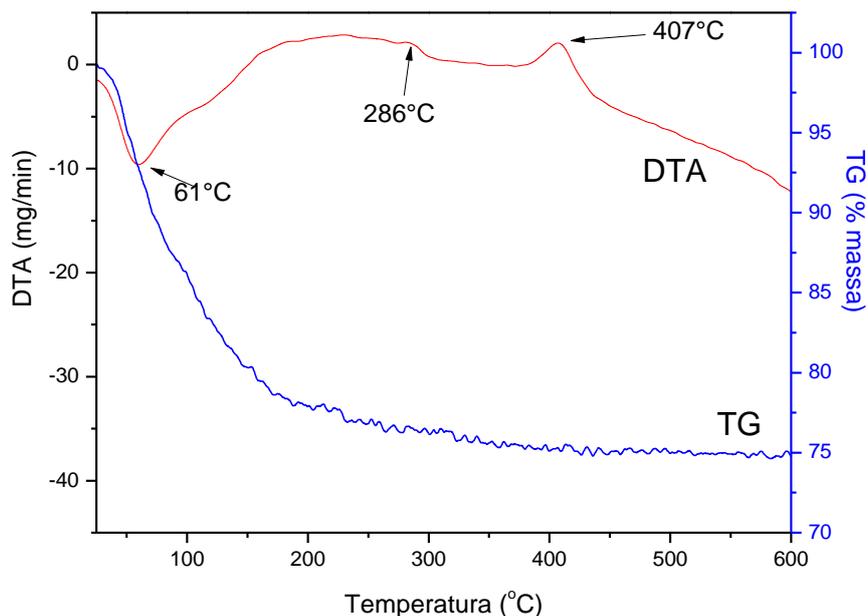


Figura 6 - Análise termogravimétrica do LAFOT50. $T_{\text{inicial}} = 25^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{final}} = 600^{\circ}\text{C}$.

Eventos térmicos diferentes em aproximadamente de 286 e 407°C, Figura 7, para as amostras sintetizadas com adição de íons prata, indica a influência do dopante no sistema em estudo, visto que os íons prata adicionados à estrutura do dióxido de titânio modificam as propriedades térmicas do mesmo (Viana et al., 2010). Na *Tabela 4* são apresentados os valores desses eventos, bem como os processos a eles relacionados aos compostos sintetizados.

Tabela 4 - Eventos relacionados à análise térmica diferencial das amostras de TiO_2 sintetizadas.

Composto	Temperatura (°C)	Processos	Efeito
LAFOT 50	61	Endotérmico	Dessorção de água adsorvida na superfície

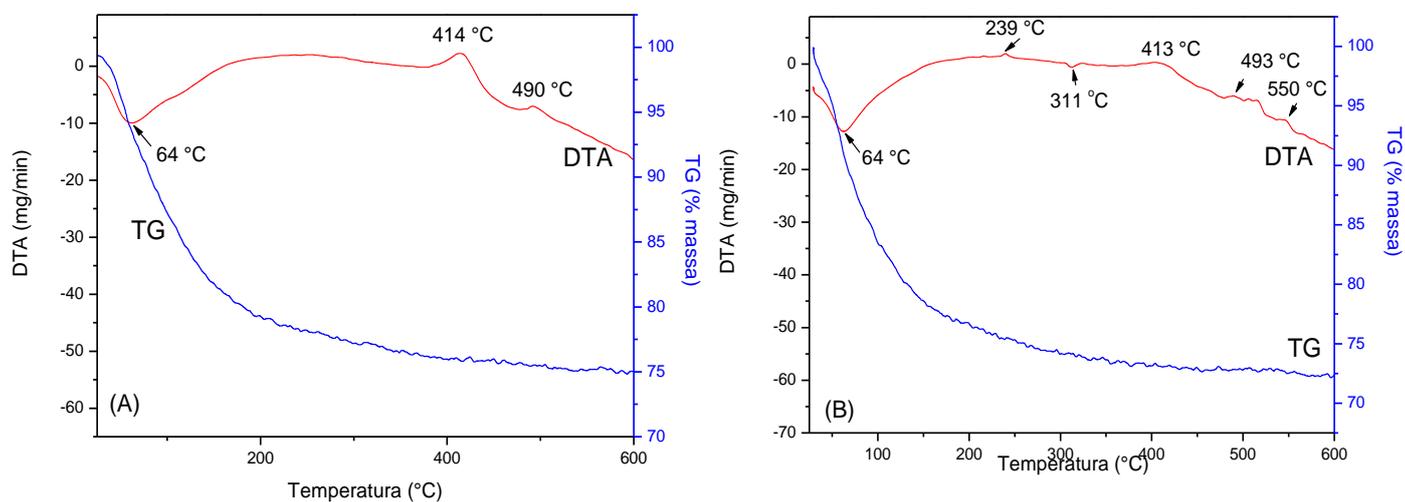
	286	Exotérmico	Perda de água estrutural de formação de TiO ₂
	407		Formação da estrutura anatase

LAFOT-Ag 0,5%	64	Endotérmico	Dessorção da água adsorvida na superfície
	414	Exotérmico	Início da formação da estrutura anatase
	490	Exotérmico	Início da formação da estrutura rutilo

LAFOT-Ag 2%	64	Endotérmico	Dessorção da água adsorvida na superfície
	239	Exotérmico	Perda de água estrutural de formação do TiO ₂
	413	Exotérmico	Início da formação da estrutura anatase
	493-550	Exotérmico	Início da formação da estrutura rutilo

LAFOT-Ag 5%	61	Endotérmico	Dessorção da água adsorvida na superfície
	260	Exotérmico	Perda de água estrutural de formação do TiO ₂
	415	Exotérmico	Início da formação da estrutura anatase

Das análises termogravimétricas (TG) dos fotocatalisadores sintetizados com adição de íons prata, observou-se uma perda de aproximadamente 26% da massa inicial para os fotocatalisadores LAFOT-Ag 0,5% e LAFOT-Ag 2%, sendo observada até aproximadamente 400°C. Para o LAFOT-Ag 5%, a perda de massa ocorre a aproximadamente 300°C (*Figura 7*).



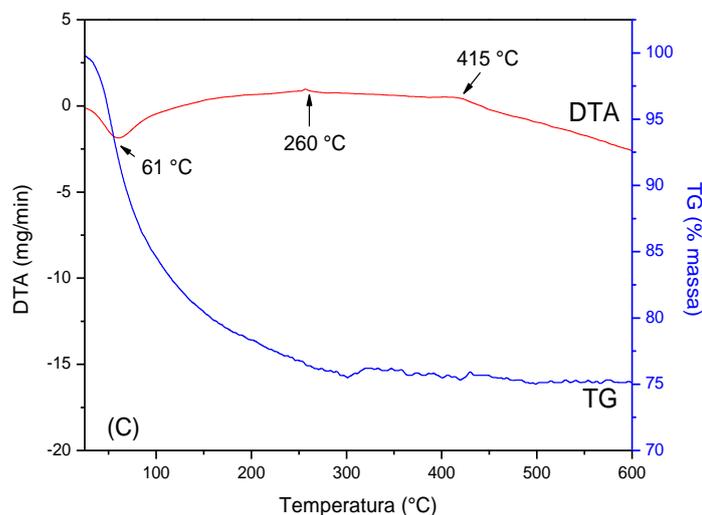


Figura 7 - Análise termogravimétrica dos fotocatalisadores sintetizados: (A) LAFOT-Ag 0,5%; (B) LAFOT-Ag 2% e (C) LAFOT-Ag 5%. $T_{\text{inicial}} = 25^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{final}} = 600^{\circ}\text{C}$.

Os eventos a aproximadamente 414, 413 e 415°C , respectivamente para o LAFOT50 dopado com 0,5, 2 e 5% de prata, são exotérmicos e relacionam-se à organização do sistema que induzirá a formação da estrutura anatase. Este evento ocorre a temperaturas maiores que a observada para o LAFOT50, pois o íon prata adicionado à estrutura do dióxido de titânio, tende a promover maior desordem, necessitando assim, de maior energia para a organização do sistema (Viana, 2011 e Viana et al., 2010).

IV.2. Difração de raios-X TiO_2 sintetizados

A identificação da estrutura cristalina e da fase referente as amostras sintetizadas, foi realizada comparando-se os dados experimentais com as fichas cristalográficas JCPDS 21-1272 e 21-1276. (Ver Anexo 1).

A Figura 8 apresenta os difratogramas das amostras de TiO_2 P25, LAFOT50, LAFOT-Ag 0,5%, LAFOT-Ag 2% e LAFOT-Ag 5%. Nas amostras com adição de dopante, não se observa fase referente a compostos com prata, sugerindo que os íons prata foram incorporados à estrutura da anatase. Este efeito tem sua causa pronunciada devido à formação de solução sólida nos compostos sintetizados (Cavalheiro et al., 2008; Zaleska et al., 2010).

Pela análise dos dados, verifica-se que o TiO_2 P25 apresenta picos relativos às estruturas anatase e rutilo, sendo que, segundo a literatura, esta proporção é 70:30

(Cavalheiro et al., 2008; Machado et al., 2012). O material sintetizado através do método descrito no item III.3 possui como estrutura única a forma anatase.

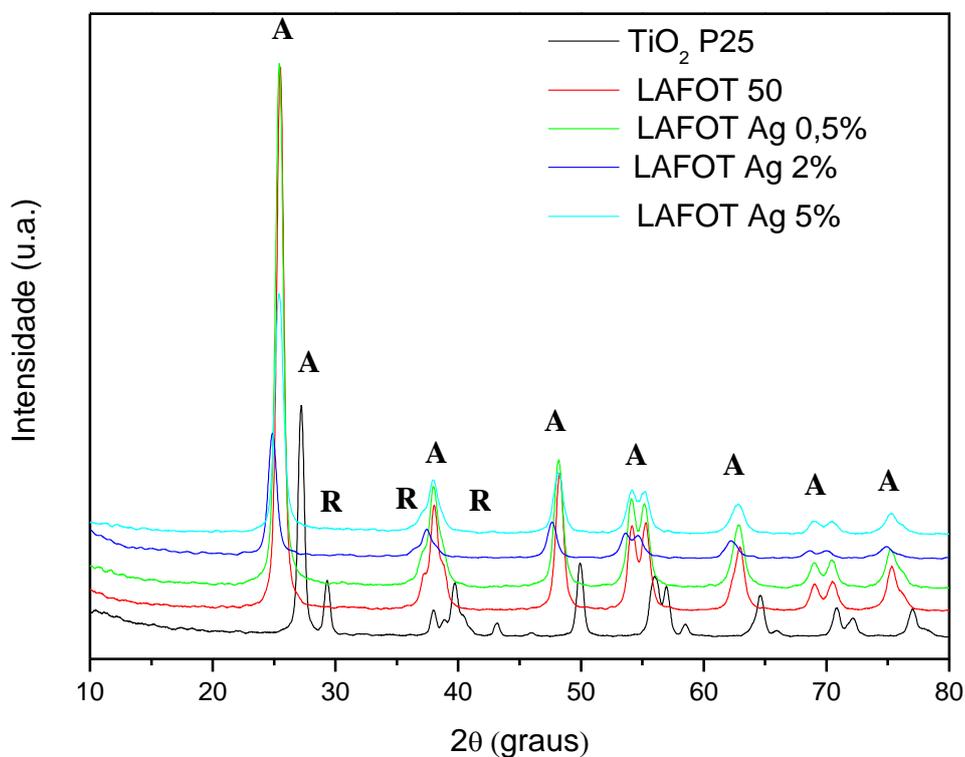


Figura 8 - Difratoograma de raios-X dos óxidos fotocatalisadores estudados.

O tamanho dos cristalitos foi determinado em relação à largura das linhas obtidas no difratograma de raios-X (*Figura 8*), através da Equação de Scherrer (Lessing, 1989) (*Equação 6*). O pico de difração utilizado foi o de maior intensidade (tomada como 100%), utilizando o plano (101), em aproximadamente 25 °. Na *Tabela 5* são apresentados esses resultados.

Tabela 5 - Tamanho de cristalitos das amostras de TiO₂ P25, LAFOT50, LAFOT-Ag 0,5%, LAFOT-Ag 2% e LAFOT-Ag 5%, calculado pela equação de Scherrer.

Fotocatalisadores	Tamanho de cristalito (nm)	FWMH
TiO ₂ P25	23,65	0,433
LAFOT50	14,90	0,558

LAFOT-Ag 0,5%	13,10	0,631
LAFOT-Ag 2%	11,33	0,721
LAFOT-Ag 5%	11,14	0,733

Relacionando o tamanho de cristalito do TiO₂ P25 com o dos óxidos sintetizados, observa-se uma diminuição considerável. Isto se deve ao tratamento térmico e ao método de síntese utilizado.

O aumento da quantidade de dopante tende a reduzir a cristalinidade da amostra para uma mesma temperatura de calcinação, ou seja, há uma distorção da rede cristalina com a inserção do dopante (*Tabela 5*). Pode-se observar também que com adição do dopante há uma diminuição no tamanho médio de cristalito. Isso se deve à ocorrência de defeitos de associação, o que acarreta tensionamento na rede cristalina, limitando o crescimento. A adição de dopantes gera defeitos do tipo discordâncias ao longo da rede cristalina, limitando o crescimento dos cristalitos.

IV.3. Área superficial dos óxidos em estudo

A área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa, é parâmetro crucial a ser determinado, pois é na superfície do semicondutor que as reações se processam. Para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos.

Os óxidos produzidos apresentam uma grande variação na área superficial específica, quando comparados com o fotocatalisador comercial TiO₂ P25. Essa variação está certamente associada ao método de síntese empregado. O LAFOT 50 e os materiais sintetizados com adição de íons prata normalmente apresentam tendência de alta área superficial, de acordo com o tamanho de cristalito estimado por DRX (*Tabela 6*).

O tempo tende a ser um parâmetro muito importante, pois define a extensão de propagação da reação em função da coalescência dos núcleos críticos. A grande semelhança entre a estrutura orgânica do tetraisopropóxido de titânio e do 2-propanol deve favorecer uma maior dispersão dos centros de titânio na solução, o que explica a precipitação de longo prazo que favorece a adesão dos centros dispersos, que

convergem para a formação de TiO₂ com maior área superficial, conforme observado na *Tabela 6*, quando comparado ao TiO₂ P25.

Tabela 6 - Área superficial específica (ASE) dos TiO₂ estudados.

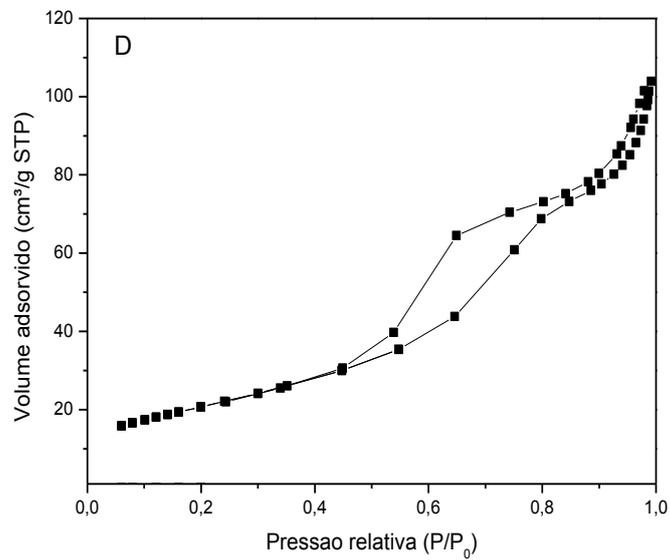
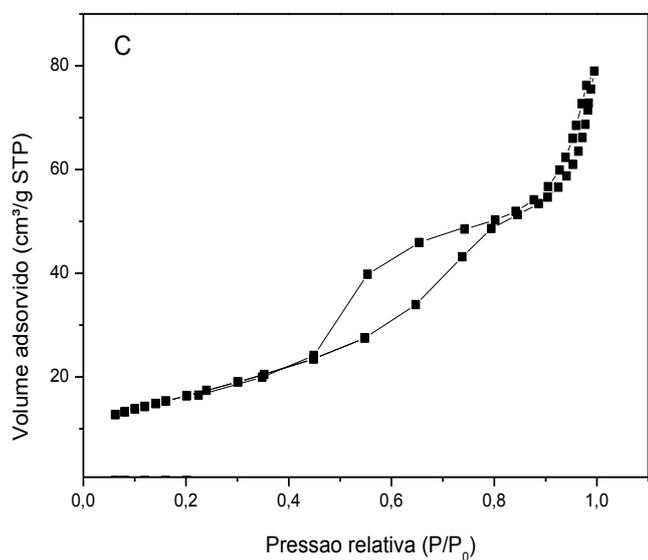
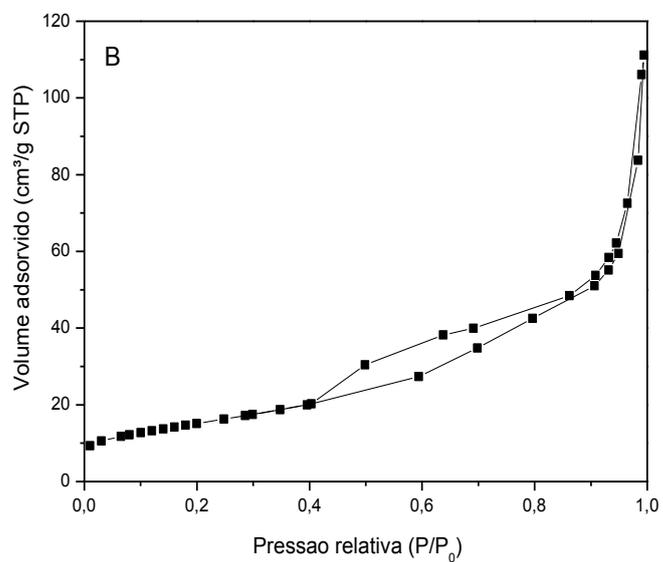
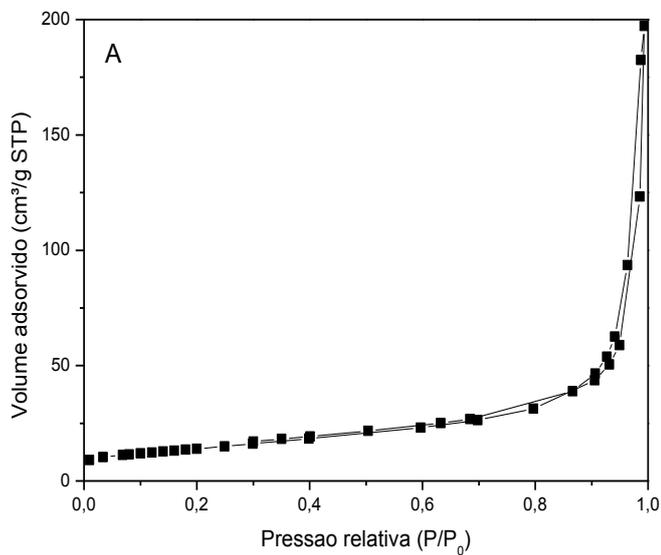
Fotocatalisadores	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)
TiO ₂ P25	49,8 ± 0,2
LAFOT50	54, 8 ± 0,3
LAFOT-Ag 0,5%	58,6 ± 0,3
LAFOT-Ag 2%	75,0 ± 0,5
LAFOT-Ag 5%	90,1 ± 0,5

Os resultados de porosidade das amostras de TiO₂ utilizando isotermas de adsorção e dessorção de N₂(g), são mostradas na *Figura 9*. Todas as isotermas apresentadas são do tipo IV, característica de mesoporos adsorvidos com forte e fraca afinidade e com diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm, de acordo com a classificação IUPAC (Gregg e Sing, 1982). O ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. (Lowell e Shields, 1979; Teixeira et al., 2001).

Para o LAFOT50, um ciclo de histerese com uma adsorção e dessorção é observado para uma ampla faixa de pressões (P/P₀), resultando em uma área superficial igual a 54, 8 m².g⁻¹, conforme apresentado na *Figura 9B*. Para o TiO₂ P25, no entanto, não se observa ciclo de histerese com uma adsorção e dessorção com uma multicamada menos inclinada, e sua área superficial é igual a 49,8 m².g⁻¹, conforme apresentado na *Figura 9A*. Este resultado indica que o TiO₂ P25 apresenta uma distribuição de poros mais homogênea quando comparado aos demais fotocatalisadores sintetizados (Oscik, 1982).

Conforme observado nas *Figuras 9 C a 9E*, a adição de Ag⁺ praticamente não afeta o tipo de histerese. O aumento da área superficial (*Tabela 6*) sugere que a adição

de Ag^+ favoreceu o aumento da área superficial dos nanocristais sintetizados. Estas propriedades fazem destes materiais bons candidatos a catalisadores com elevada atividade fotocatalítica.



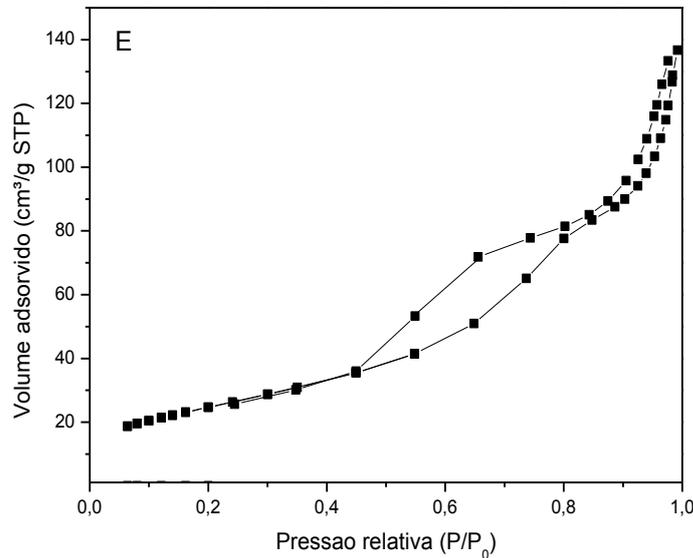


Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelos fotocatalisadores (A) TiO₂ P25, (B) LAFOT50, (C) LAFOT-Ag 0,5%, (D) LAFOT-Ag 2% e (E) LAFOT-Ag 5%.

IV.4. Espectroscopia Raman

Os picos característicos da ligação Ti-O-Ti ao longo da rede cristalina situam-se no intervalo entre 400 e 700 cm⁻¹, característicos tanto da fase anatase como da rutilo. A fase cristalina anatase apresenta seis modos ativos fundamentais, A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g, sendo estes a 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}) e 639 cm⁻¹ (E_g). Para o rutilo, quatro modos fundamentais ativos foram identificados: 144 cm⁻¹ (B_{1g}), 448 cm⁻¹ (E_g), 613 cm⁻¹ (A_{1g}) e 827 cm⁻¹ (B_{2g}). A brokita apresenta 36 modos Raman ativos (9A_{1g}+9B_{1g}+9B_{2g}+9B_{3g}). (Gole, et al., 2005; Ohsaka, T. 1980; Xu, et al., 2001).

Na *Figura 10* são apresentados os espectros de Raman dos óxidos sintetizados no LAFOT, e do TiO₂ comercial (TiO₂ P25), usado como referência neste estudo. Com a finalidade de observar mais claramente os espectros, os números de onda e as respectivas largura-a-meia-altura (FWHM) são apresentados na *Tabela 7*.

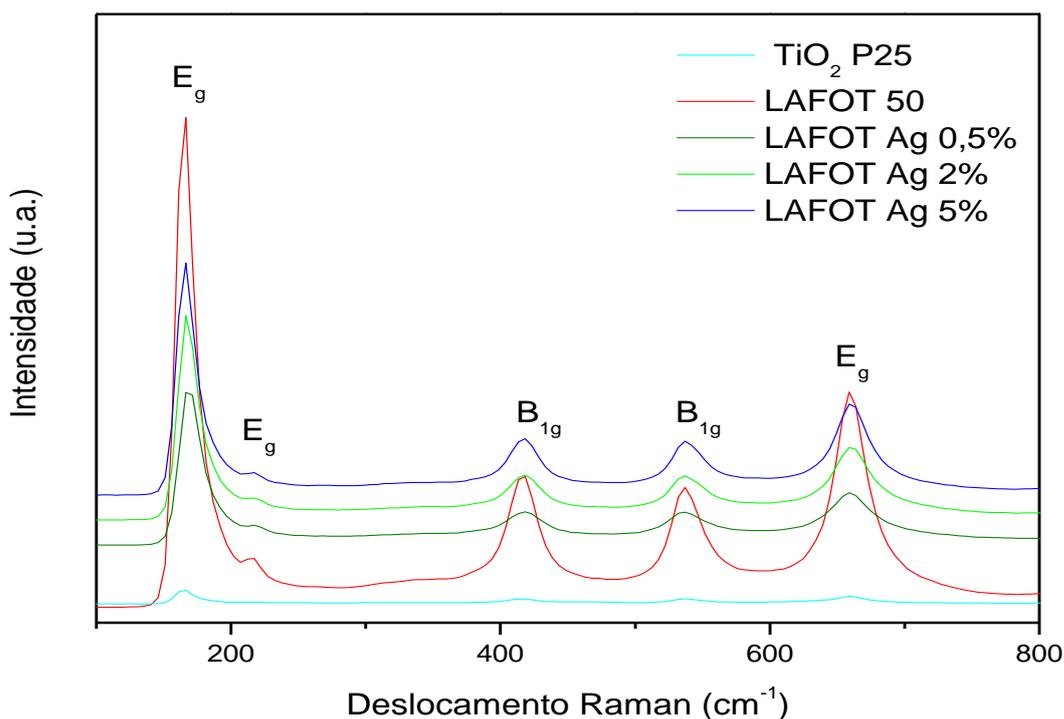


Figura 10 - Espectros Raman para os catalisadores em estudo: TiO₂ P25 (—); LAFOT 50 (—); LAFOT Ag 0,5% (—); LAFOT Ag 2% (—); LAFOT Ag 5% (—).

Tabela 7 – Estimativa da largura-a-meia-altura (FWHM) para cada um dos óxidos estudados.

Amostra	E _g (166 cm ⁻¹)	B _{1g} (418 cm ⁻¹)	B _{1g} (537 cm ⁻¹)	E _g (659 cm ⁻¹)
TiO ₂ P25	15,17	25,36	26,38	28,50
LAFOT 50	17,46	25,46	28,51	29,25
LAFOT Ag 0,5%	16,35	25,84	27,18	30,16
LAFOT Ag 2%	15,71	28,94	27,21	34,58
LAFOT Ag 5%	18,11	32,15	35,98	36,62

Os valores observados tanto para os óxidos sintetizados como para o TiO₂ P25 apresentam pouca ou nenhuma discrepância entre si. No entanto, mostram um deslocamento espectral médio de 20 cm⁻¹ com relação aos modos ativos fundamentais da anatase. O primeiro modo E_g está deslocado 22 cm⁻¹ para todos os óxidos sintetizados, e

também para o TiO₂ P25. O segundo, a 217 cm⁻¹, está deslocado 20 cm⁻¹ do modo ativo fundamental correspondente. Para o TiO₂ P25, este valor está deslocado 23 cm⁻¹. O terceiro modo de simetria E_g ocorre a 659 cm⁻¹ tanto para os óxidos sintetizados, como para o TiO₂ P25. O deslocamento espectral deste modo em todos os casos é de 20 cm⁻¹. Os dois modos de simetria B_{1g} apresentam-se deslocados respectivamente 19 e 18 cm⁻¹ com relação ao modo ativo fundamental da anatase. O modo de simetria A_{1g} não pode ser visualizado, provavelmente por estar encoberto pela banda correspondente ao segundo modo de simetria B_{1g}. Um sinal muito fraco, quase imperceptível, a 471 cm⁻¹, mas visível no espectro Raman do LAFOT50 foi atribuído à fase rutilo nos óxidos sintetizados. Para o TiO₂ P25, este modo ocorre a 463 cm⁻¹, com intensidade correspondendo a 88% do primeiro modo de simetria B_{1g}.

As posições e larguras das bandas Raman estão relacionadas a propriedades estruturais e à estrutura vibracional. Uma melhor compreensão dos espectros de Raman de um dado material pode ser obtida pela análise da estrutura eletrônica dos átomos constituintes (Perkowitz, 1993). Bandas incomuns e deslocamentos das bandas no Raman tendem a ocorrer em função da diminuição do tamanho das partículas. Alguns pesquisadores tentam explicar os deslocamentos observados usando o modelo de confinamento de fônons (Xu et al., 2001). Utilizando o princípio da incerteza de Heisenberg, a relação entre tamanho de partícula e posição do fônion pode ser expressa como:

$$\Delta x \Delta P \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad \text{Equação 9}$$

Onde Δx é o desvio no tamanho das partículas, ΔP é a distribuição de fônons e $\hbar = h/2\pi$, é a constante reduzida de Planck, cujo valor é $1,05457 \times 10^{-34}$ J.s. Pela equação 9 verifica-se que à medida que o tamanho da partícula diminui, a distribuição de fônons aumenta, ou seja, cada vez mais os fônons são confinados na partícula. Esses fônons causam uma ampliação da dispersão assimétrica, podendo conduzir a um deslocamento nas bandas de Raman (Kim, et al., 2005; Xu, et al., 2001).

Os valores das larguras a meia altura (FWHM) tendem a sofrer alargamento à medida que se aumenta a quantidade de dopante na amostra de TiO₂, o que pode ser decorrente do tempo de vida finito dos modos vibracionais que as partículas de menor tamanho apresentam (Gole, et al., 2005). Esse comportamento era esperado, visto que o

aumento na quantidade de prata no sistema tende a promover desordem na estrutura do TiO₂, limitando o crescimento das partículas, confirmando os resultados obtidos por DRX (Gole, et al., 2005; Xu, et al., 2001).

IV.5. Medidas de absorção óptica por reflectância difusa

Alguns autores têm sugerido a dopagem como opção para aumentar a absorção de radiação na região do visível pelo TiO₂ (Asahi et al., 2001; Colón et al., 2006; Machado et al., 2008). A correlação entre o aumento da absorção de radiação luminosa no visível, ocasionada pelo efeito da incorporação de íons Ag⁺ no TiO₂ e a sua influência sobre a atividade fotocatalítica também têm sido abordada como meio capaz de diminuir os efeitos de recombinação de portadores de carga (Haque, et al., 2000; Frank, et al., 2004; Li, et al., 2010).

Como o tempo de recombinação do par elétron-buraco no semicondutor TiO₂ é extremamente curto, da ordem de nanossegundos (Hoffmann et al., 1995; Machado et al., 2008; Machado et al., 2012) e somente radiação com comprimento de onda inferior a 388 nm em média (UV-A), é capaz de promover a fotoexcitação dos elétrons da BV para a BC. De modo a contornar esta limitação, torna-se necessária a introdução de estados eletrônicos intermediários entre a BV e a BC, de modo a diminuir o *band gap*, deslocando a absorção para comprimentos de onda maiores.

Isto pode ser constatado quando avaliamos os óxidos dopados com íons prata, motivo desse estudo. Os estados eletrônicos no sistema resultantes da associação de íons prata à estrutura da anatase acabam por favorecer a transferência de elétrons foto gerados para o dopante, que age como armadilha de elétrons. (Hegde et al., 2004). Deve-se ressaltar a relação inversa observada entre a energia de *band gap* e a percentagem de íons prata incorporada (Tabela 8).

A partir dos espectros de reflectância apresentados na *Figura 11* e aplicando o modelo proposto por Wood (Wood e Tauc, 1972) para o cálculo da energia de *band gap*, foi possível estimar as energias associadas à transição de elétron da banda de valência para a banda de condução nos fotocatalisadores em estudo (*Tabela 8*).

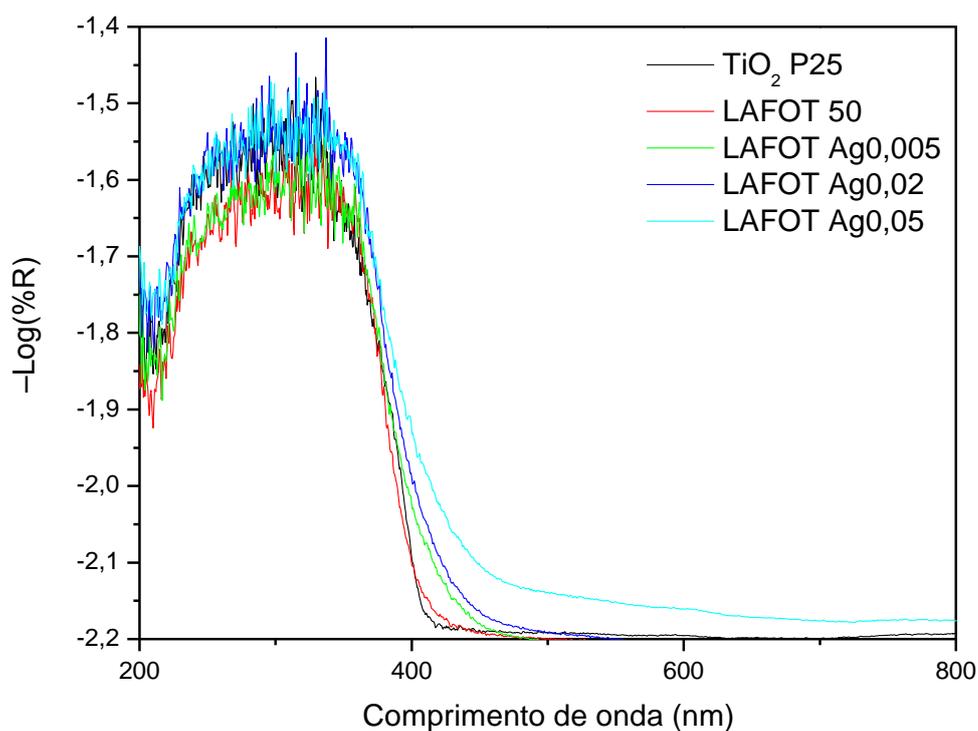


Figura 11 - Espectros de refletância difusa para os óxidos estudados.

Tabela 8 - Energia de *band gap* (E_g) estimada para os diferentes óxidos estudados, obtida a partir de medidas de reflectância difusa.

Fotocatalisador	E_g (eV)	λ (nm)
TiO ₂ P25	3,20	387
LAFOT50	3,24	383
LAFOT-Ag 0,5%	3,21	386
LAFOT-Ag 2%	3,18	390
LAFOT-Ag 5%	3,11	399

Deve-se ressaltar que o valor da energia de *band gap* do TiO₂ P25, de 3,20 eV, concorda com o valor citado na literatura para este fotocatalisador (Vyacheslav e Serprone, 2006).

Os resultados de absorção óptica por reflectância difusa permitem avaliar também a influência do dopante no processo de transição eletrônica. Como observado

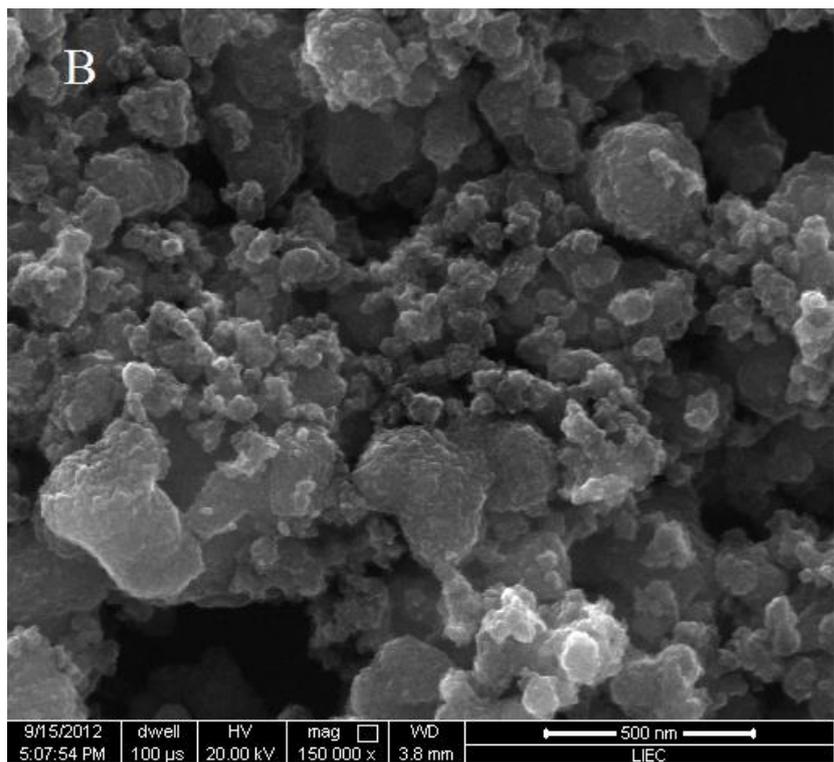
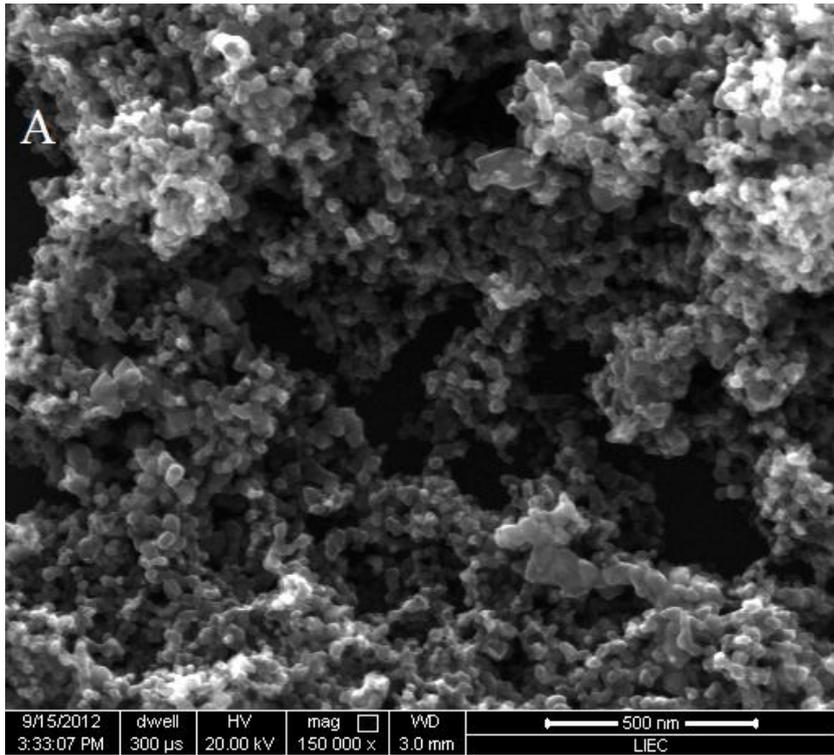
na *Figura 11*, a adição de prata amplia a absorvidade do TiO₂, o que está relacionado ao surgimento de transições eletrônicas permitidas adicionais, decorrentes da incorporação da prata à estrutura do TiO₂. Isto sugere que a energia absorvida promove as transições eletrônicas devido ao acréscimo de estados eletrônicos intermediários dentro do *band gap* desses materiais. Além da desordem, a prata possui transições d-d, com absorção na região do visível.

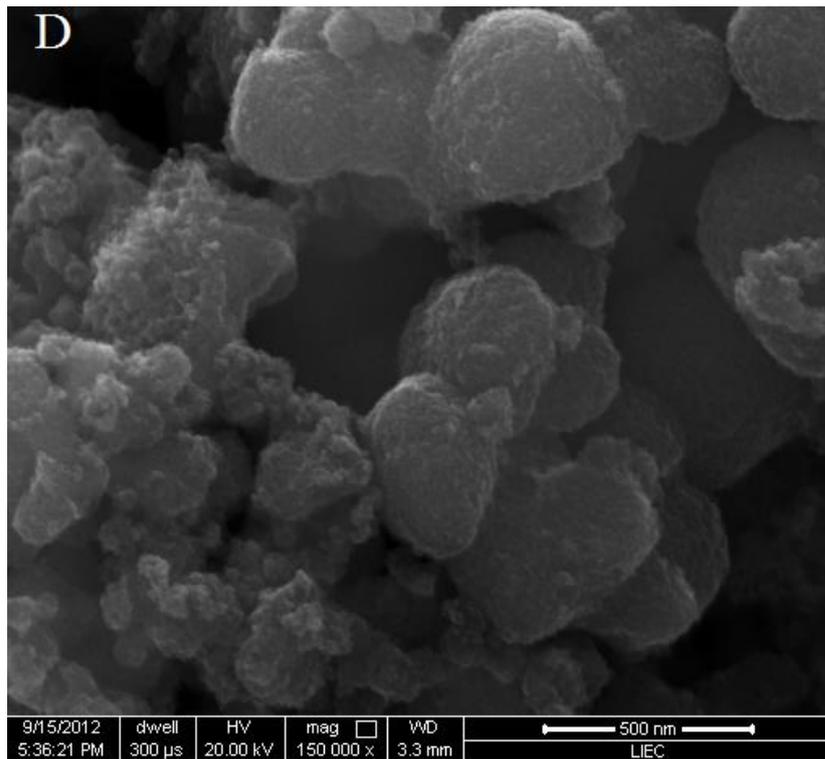
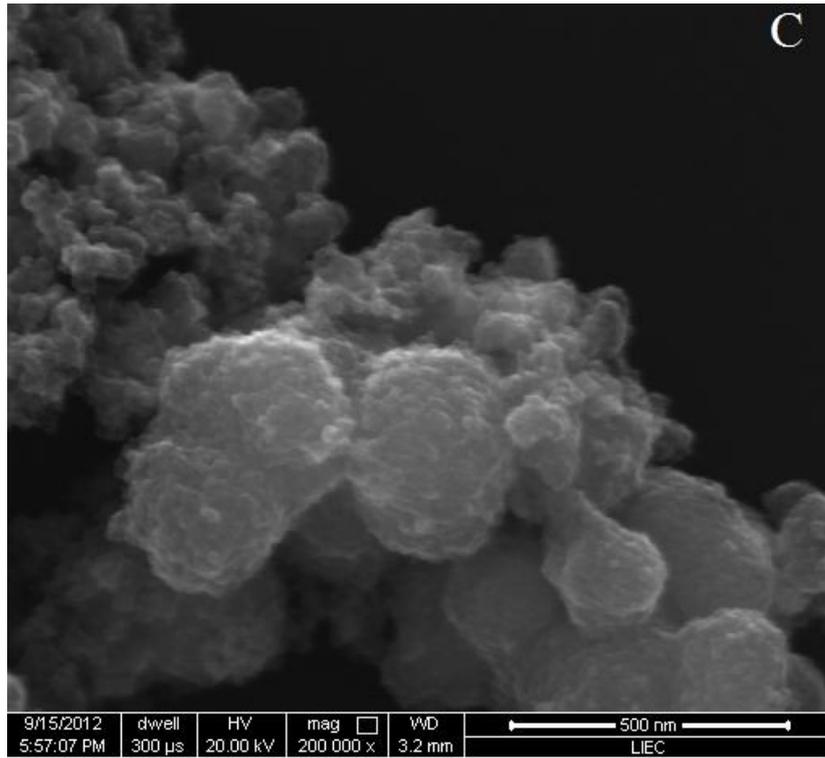
Em outras palavras, a adição de prata na estrutura induz a criação de novos estados dentro da zona proibida de energia, por isso os valores de *band gap* óptico foram menores quando comparados às amostras sem adição de prata.

IV.6. Microscopia eletrônica de varredura

Algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na *Figura 12 A - E*. Observa-se a presença de aglomerados de partículas unitárias com aspecto denso, possui uma forte tendência para um estado de agregação das partículas, dando origem a uma estrutura porosa para todas as amostras, exceto na amostra comercial de TiO₂ P25, visto que a presença de poros está relacionado, ao método de síntese. Outro aspecto relevante da morfologia destas amostras é a alta rugosidade superficial, característica favorável a aplicação em catálise.

Conforme se observa nas fotomicrografias, as amostras de TiO₂ P25 (*Figura 12 A*) estão fortemente polidispersas, com partículas que apresentam tamanho de até 25 nm, com morfologia em formato arredondado. As amostras de LAFOT 50 e dos materiais dopados com Ag⁺ nas diferentes percentagens apresentam formato arredondados, consistindo de muitos nanocristalitos formados em conjunto. Às vezes essas partículas são combinadas em aglomerados maiores, como pode ser visto nas imagens obtidas (*Figura 12 B-E*). Estes aglomerados justificam os altos valores de área superficial específica, corroborando com os resultados obtidos nas medidas de BET. Pelo fato dos materiais sintetizados apresentarem-se como aglomerados, as áreas superficiais específicas, estimada por adsorção/dessorção de N₂(g), apresentaram valores elevados. Uma possível causa para a formação de aglomerados é o tratamento térmico realizado. Mudanças na velocidade de aquecimento e/ou no resfriamento poderão apresentar microestruturas diferentes, com maior ou menor reatividade.





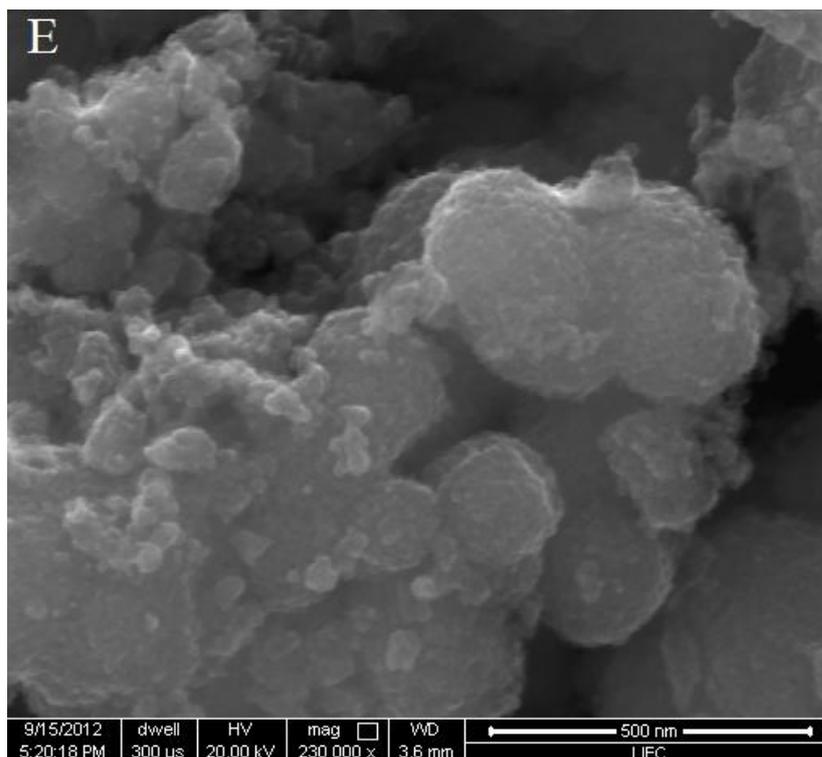


Figura 12 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas: A) TiO₂ P25, B) LAFOT50, C) LAFOT-Ag 0,5%, D) LAFOT-Ag 2% e E) LAFOT-Ag 5%.

IV.7. Ensaios de fotodegradação da tartrazina

Com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados, estudou-se a degradação da tartrazina em escala de laboratório, em três diferentes valores de pH: 3,00; 6,90 (sem correção de pH para o efluente contendo tartrazina) e 8,00.

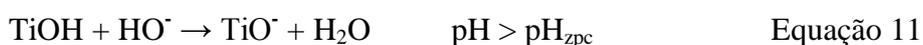
IV.7.1. Avaliação da adsorção da tartrazina pelos fotocatalisadores.

Foram realizados experimentos com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção da tartrazina nos fotocatalisadores empregados neste estudo. A capacidade de adsorção do substrato oxidável é um importante parâmetro na definição dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea (França, 2011; Fujishima et al., 2007).

Os experimentos foram realizados em um béquer contendo 1 L da mistura (tartrazina + fotocatalisador) na ausência de luz, seguindo as mesmas condições

utilizadas nos experimentos de fotocatalise, sob agitação constante. Alíquotas foram recolhidas a cada 20 minutos, e o acompanhamento do processo de adsorção foi efetuado por medidas espectrofotométricas no comprimento de onda máximo no visível, da solução de tartrazina (428 nm). Os experimentos foram realizados nos pH 3,00; 6,90 (sem correção do pH do efluente contendo tartrazina) e 8,00.

A adsorção pode ser explicada considerando o pH do meio, parâmetro que está associado com o estado de ionização da superfície do catalisador. As *Equações 10 e 11* representam isto:



A *Equação 10* indica que quando o pH do meio que contém o catalisador estiver abaixo do Ponto Isoelétrico (pH_{zpc}), que para o TiO_2 P25 é 6,25 (Hoffmann, et al., 1995), haverá predominância de cargas positivas na superfície do TiO_2 . Em contrapartida, a *Equação 11*, aplicável quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, a superfície do catalisador estará carregada negativamente (Sauer, 2002). Como a tartrazina (*Figura 3*) deve estar carregada negativamente em praticamente todo a faixa de pH, em razão da existência de dois grupos fenilsulfônicos em sua estrutura, no caso da interação com o TiO_2 P25 é de se esperar que uma maior adsorção ocorra quando o pH do meio estiver abaixo de 6,25. Como mostram as *Figura 13 A-E*, não foi evidenciada adsorção significativa do substrato para nenhum dos fotocatalisadores estudados, nem a pH 3,00, onde a superfície do P25 deve estar carregada positivamente, nem nos outros dois pH avaliados, no período dos ensaios, que cobriu uma faixa de tempo de 2 h. Isto sugere que, mesmo sob condições favoráveis à adsorção da tartrazina (no caso, pH 3,00), esse processo não foi efetivo para nenhum dos óxidos estudados.

Deve-se ressaltar que, embora não existam na literatura referências quanto aos pKa da tartrazina, por extrapolação os pKa apresentados por ácidos sulfônicos, são valores extremamente baixos. A força dos ácidos sulfônicos, o pKa reportado na literatura para o ácido metanossulfônico é -1,9 (Solomons, 2001). Já para o ácido p-toluenossulfônico esse parâmetro vale -2,8 (Solomons, 2001).

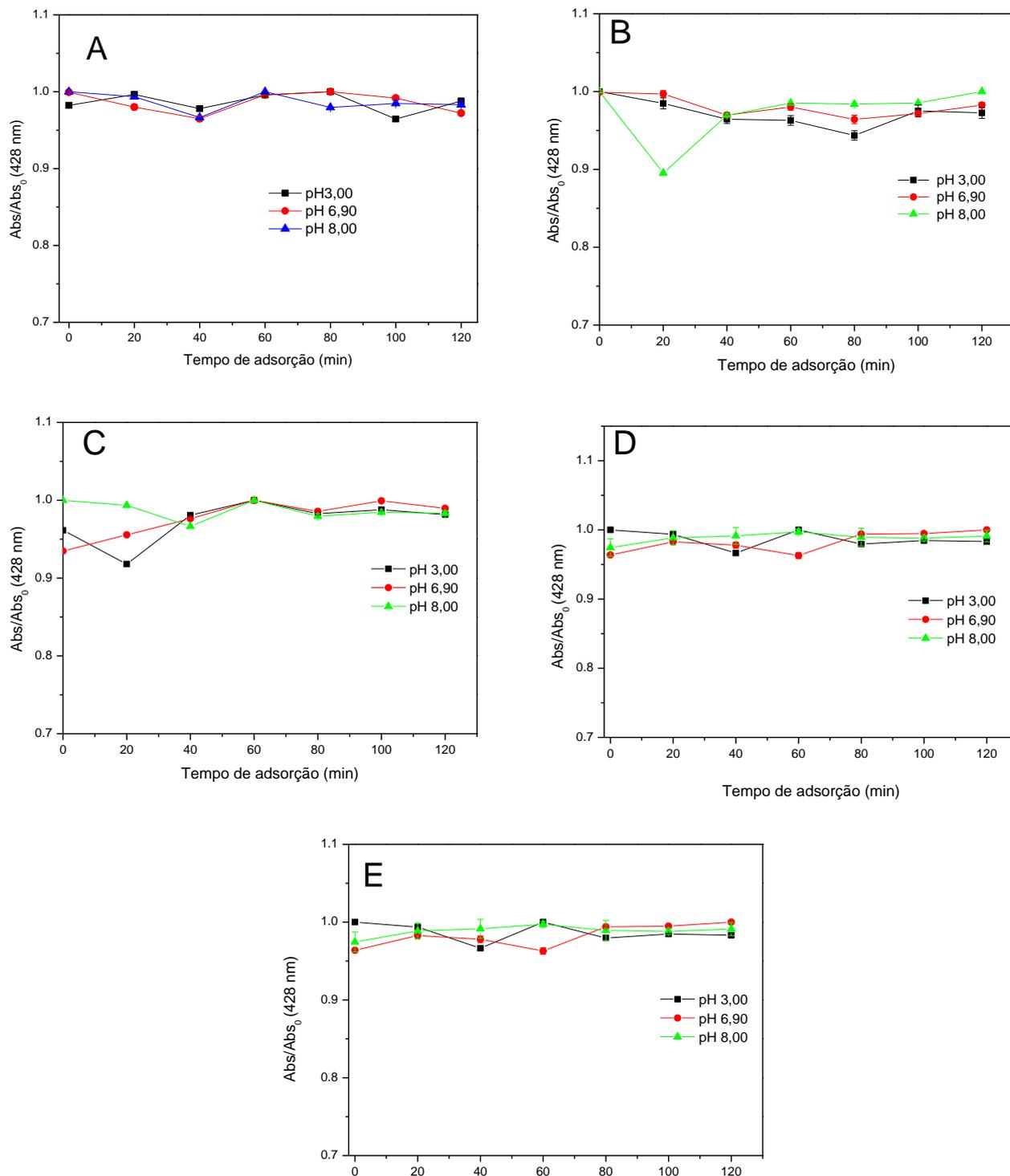


Figura 13 - Adsorção da tartrazina nos fotocatalisadores: A) TiO₂ P25; B) LAFOT 50; C) LAFOT-Ag 0,5%; D) LAFOT-Ag 2% e E) LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; Experimento realizado no escuro, com agitação. Temperatura de aproximadamente 40 °C.

Embora não dispomos ainda dos dados do pH_{zpc} para os óxidos estudados, podemos antecipar que o processo fotocatalítico que resulta na mineralização de parte da tartrazina, independe, ao menos nos seus primeiros estágios, deste parâmetro para uma possível otimização. Sendo assim, é provável que a degradação fotocatalítica desse corante ocorra, em seu primeiro estágio, na interface solução/superfície do catalisador, pela ação de espécies radicalares produzidas por esses catalisadores.

Deve-se considerar improvável o processo de adsorção da tartrazina na superfície do TiO_2 . O volume molar da tartrazina ionizada, estimado através de cálculo mecânico quântico empregando um modelo da Teoria do funcional de densidade, é igual a $294,96 \text{ cm}^3/\text{mol}$, considerando que a nuvem eletrônica ao seu redor possui aproximadamente simetria esférica, o que corresponde a um raio de Onsager igual a $5,88 \text{ \AA}$. Já o diâmetro máximo de uma cavidade na superfície da anatase é aproximadamente igual a $2,47 \text{ \AA}$ (Machado, 2012). Mesmo se considerássemos que a interação com a superfície envolvesse os grupos sulfônicos ou mesmo o grupo carboxilato, a adsorção seria inviável, já que esses grupos possuem um diâmetro médio estimado de, respectivamente, $4,27$ e $2,28 \text{ \AA}$ (Machado, 2012).

IV.7.2. Avaliação da influência da radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W, na degradação da tartrazina por fotólise direta.

A fotólise direta, nas condições experimentais em estudo, não é suficiente para promover reações que propiciem a mineralização da tartrazina, já que este corante é reconhecidamente de difícil degradação por ação de radiação, sobretudo considerando que o reator empregado filtra boa parte da radiação ultravioleta incidente, permitindo que apenas radiação de comprimento de onda superior a 290 nm atinja o meio reacional (Machado et al., 2008). A baixa degradabilidade desse corante por fotólise direta já foi avaliada usando radiação de comprimento de onda a partir de 200 nm (de Miranda, 2000). Deve-se mencionar, ainda, a recalcitrância da tartrazina à ação de microorganismos (Rojas, et al., 2009).

O resultado ruim para a fotólise direta da tartrazina, sob as nossas condições experimentais, pode ser verificado através dos resultados de medidas de Carbono Orgânico Total - COT (*Figura 14*).

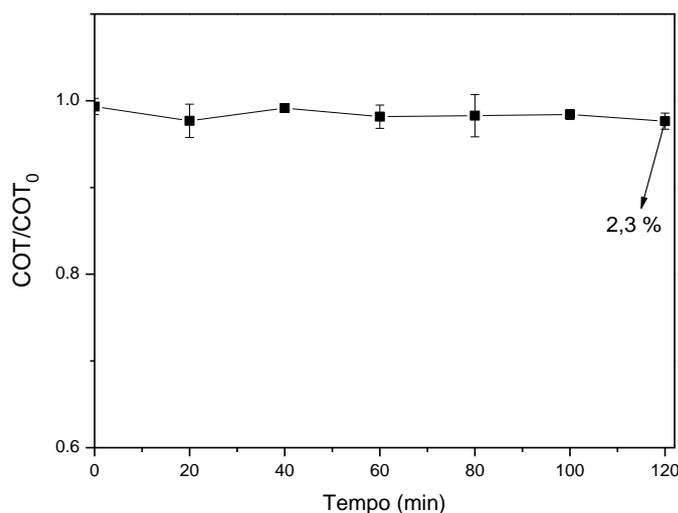


Figura 14 - COT normalizado em função do tempo, para a degradação da tartrazina por fotólise direta. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

Por conseguinte, dos espectros de absorção UV/Vis deste corante, pode-se observar que há uma redução ínfima nos valores de absorbância, indicando também baixa eficiência na remoção de cor (Figura 15).

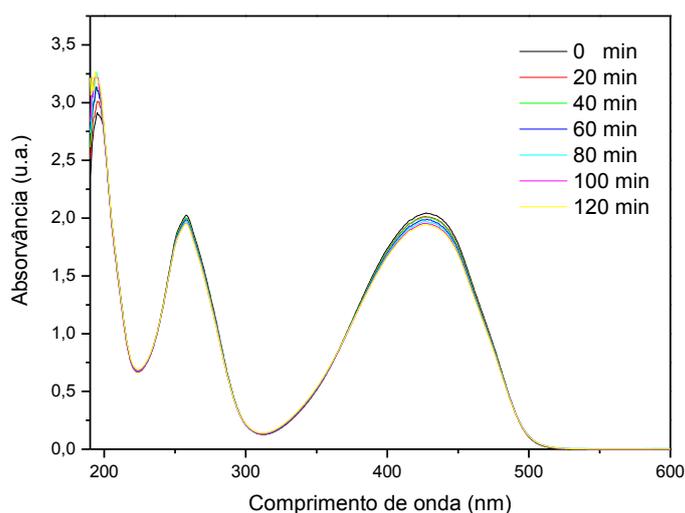


Figura 15 – Espectro de absorção para as alíquotas recolhidas ao longo da fotólise direta da tartrazina. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

IV.7.3. Avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos na presença de radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na mineralização da tartrazina, a pH 3,00.

Os dados de COT refletem a mineralização do composto, indicando a percentagem de matéria orgânica que foi convertida em CO₂ e água, estes resultados são apresentados na *Tabela 9*.

O TiO₂ P25 induziu uma mineralização da tartrazina em torno de 38%. Para os demais fotocatalisadores sintetizados, observou-se uma relação direta entre a percentagem de dopante e a mineralização do corante (*Figura 16 e Tabela 9*).

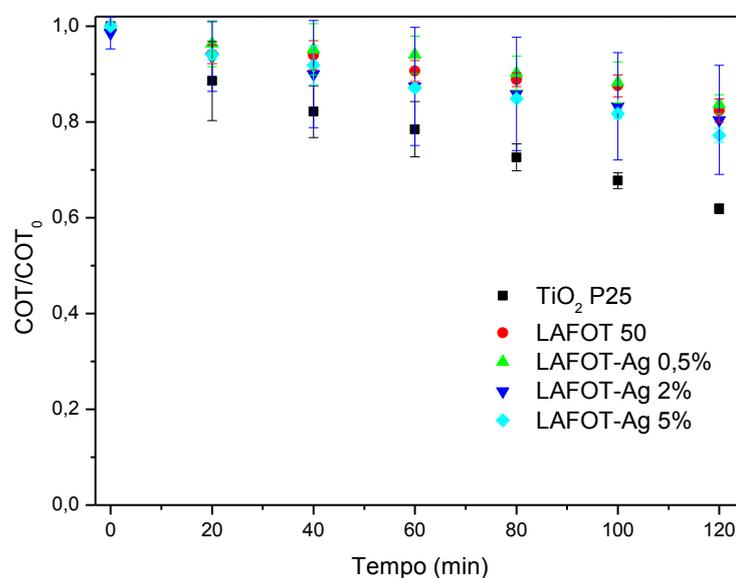


Figura 16 - Redução do COT em função do tempo de reação e natureza do catalisador, em ensaios visando avaliar a capacidade de mineralização dos catalisadores em estudo. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

Tabela 9 - Redução de COT, constante de mineralização e percentagem de descoloração para os fotocatalisadores. Todas as reações ocorreram a pH 3,00.

Fotocatalisador	Mineralização (%)	k_{ap} de mineralização ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	Descoloração (%)
TiO ₂ P25	38	3,11	97,6
LAFOT 50	18	1,40	71,0
LAFOT Ag 0,5%	17	1,36	69,0
LAFOT Ag 2%	19	1,64	53,2
LAFOT Ag 5%	23	2,03	81,5

Embora a avaliação dos mecanismos envolvidos na degradação da tartrazina por esses catalisadores esteja fora do escopo do presente estudo, uma inspeção do perfil dos espectros de absorção (*Figura 22 – anexo III*) sugere que a degradação da tartrazina por ação dos demais fotocatalisadores deve ocorrer por caminho sensivelmente diferente do induzido pelo TiO₂ P25, pois nos ensaios feitos usando este catalisador tanto a descoloração das soluções, como a mineralização ocorrem mais rapidamente, com o desaparecimento das bandas de absorção relativas ao corante. Em nenhum caso há o aparecimento de novas bandas de absorção em diferentes regiões, na faixa monitorada do espectro eletromagnético. Esses resultados sugerem que o processo de degradação não apenas induz a uma rápida descoloração do corante (*Tabela 9*), mas também deve provocar uma fragmentação significativa da estrutura do corante.

Está bem estabelecido que a degradação da matéria orgânica induzida por fotocatalise heterogênea segue uma cinética tipo Langmuir-Hinschelwood (Hoffmann, et al., 1995; Machado et al., 2003). As percentagens de mineralização e constantes de velocidade para a mineralização da tartrazina, para cada um dos óxidos estudados, estão apresentadas na Tabela 9, enquanto que a *Figura 17* apresenta os perfis cinéticos relativos às mineralizações. A comparação das constantes aparentes de velocidade demonstra o efeito sinérgico obtido pela incorporação de prata. Todas as constantes de velocidade são consistentes com uma lei de velocidade de primeira ordem com relação à matéria orgânica, de onde se subentende que, durante o processo fotocatalítico a concentração estacionária das outras espécies reativas, muito provavelmente radicais livres, é constante (Machado et al., 2003; Machado et al., 2008; Oliveira et al., 2012).

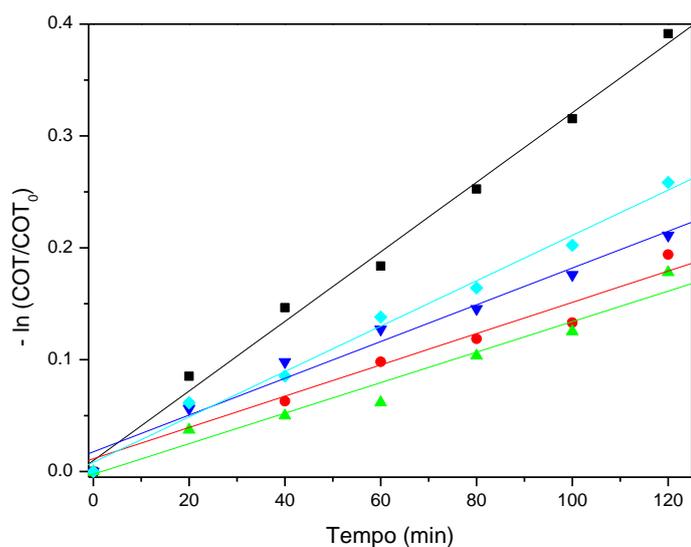


Figura 17 – Cinéticas referentes à mineralização da tartarazina, empregando diferentes óxidos semicondutores: (■) TiO₂ P25; (●) LAFOT50; (▲) LAFOT-Ag0,5 %; (▼) LAFOT-Ag 2% e (◆) LAFOT-Ag 5% Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartarazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

Embora não se tenha como afirmar quais espécies reativas, produzidas a partir dos catalisadores eletronicamente excitados, devam exercer papel preponderante nos processos que levam à mineralização da tartrazina, ao menos no estágio imediatamente posterior à iniciação é possível supor que os radicais HO[•] devem exercer um importante papel na degradação desses substratos. Tem-se ressaltado na literatura a importância desses radicais em processos fotocatalíticos, em virtude da sua reatividade indistinta com a maioria das espécies químicas envolvidas (Batista, 2010; Hoffmann et al., 1995; Machado et al., 2008; Schwarz et al., 1997; Turchi e Ollis, 1990).

IV.7.4. Avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos na presença de radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na mineralização da tartrazina, em soluções sem ajuste de pH.

Os dados de COT indicando a porcentagem de matéria orgânica que foi convertida em CO₂ e água são apresentados na *Tabela 10*.

Tabela 10 – Mineralização, constantes aparentes de mineralização e percentagens de descoloração, para a ação dos fotocatalisadores em suspensão. pH do meio aquoso: 6,90.

Fotocatalisador	Mineralização (%)	k_{ap} de mineralização ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	Descoloração (%)
TiO ₂ P25	44	4,86	90,3
LAFOT 50	26	2,46	62,5
LAFOT Ag 0,5%	25	2,35	61,0
LAFOT Ag 2%	32	3,00	72,0
LAFOT Ag 5%	40	4,01	76,0

Com 120 minutos de reação, conseguiu-se mineralizar 44% da tartrazina, empregando o TiO₂ P25 (Figura 18). Verifica-se que o nível de mineralização desse corante alcançado usando o LAFOT Ag 5%, que foi 40%. Considerando as barras de erro, praticamente não houve diferença de atividade fotocatalítica para os dois fotocatalisadores. Quanto aos demais fotocatalisadores, observou-se que o aumento na quantidade de prata promoveu um aumento na taxa de mineralização do corante (Figura 18).

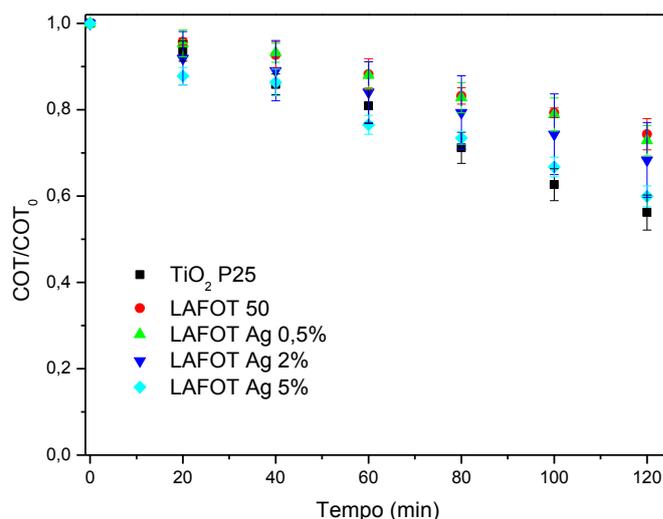


Figura 18 - Redução do COT em função do tempo de reação, em ensaios visando avaliar a capacidade de mineralização dos catalisadores em estudo. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH ≈ 6,90; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

A despeito disso, a percentagem de descoloração usando o LAFOT Ag 5% foi bem menor que a alcançada nas reações mediadas pelo TiO₂ P25 (Tabela 10). Isso reforça a proposição feita no item IV.8.3 de que a degradação da tartrazina por ação dos demais fotocatalisadores deve ocorrer por caminho sensivelmente diferente do induzido pelo TiO₂ P25.

Os espectros de absorção relativos ao monitoramento espectrofotométrico da degradação da tartrazina por ação dos fotocatalisadores estudados encontram-se na *Figura 23 – anexo IV*. Pode-se notar um perfil gráfico similar para a diminuição das bandas de absorção para todos os óxidos estudados.

As constantes de mineralização dos fotocatalisadores, apresentadas na *Tabela 10* e os perfis cinéticos (*Figura 19*) indicam que estes processos de mineralização exibem lei de velocidade seguindo comportamento de pseudo-primeira ordem com relação à concentração de tartrazina.

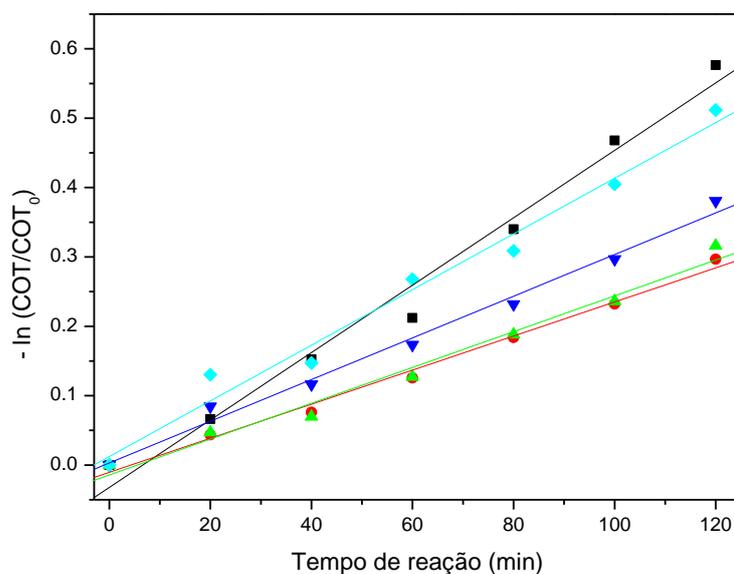


Figura 19 - Cinética para a mineralização da tartrazina: (■) TiO₂ P25; (●) TiO₂ LAFOT 50; (▲) TiO₂ LAFOT Ag 0,5%; (▼) TiO₂ LAFOT Ag 2% e (◆) TiO₂ LAFOT Ag 5%. Reator em escala de laboratório, tempo de reação 2 h. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH ≈ 6,90; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

IV.7.5. Avaliação dos fotocatalisadores, na presença de radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na mineralização da tartrazina, a pH 8,00

A *Tabela 11* apresenta os resultados relativos às porcentagens de mineralização da tartrazina em ensaios realizados em pH 8,00. Observa-se que o TiO₂ P25 promoveu uma mineralização de 46%, enquanto que o TiO₂ LAFOT Ag 5%, foi de 37%. Novamente, com relação aos compostos sintetizados no LAFOT, tem-se que o aumento da adição de dopante promove uma melhor taxa de mineralização do corante (*Figura 20*).

Tabela 11 - Mineralização, constantes aparentes de mineralização e descoloração para os óxidos semicondutores estudados, em reações fotocatalíticas a pH 8,00.

Fotocatalisador	Mineralização (%)	k_{ap} de mineralização (x10⁻³ min⁻¹)	Descoloração (%)
TiO ₂ P25	46	5,05	90,0
LAFOT 50	28	2,62	64,1
LAFOT Ag 0,5%	31	3,00	71,0
LAFOT Ag 2%	35	3,49	62,0
LAFOT Ag 5%	37	4,05	76,5

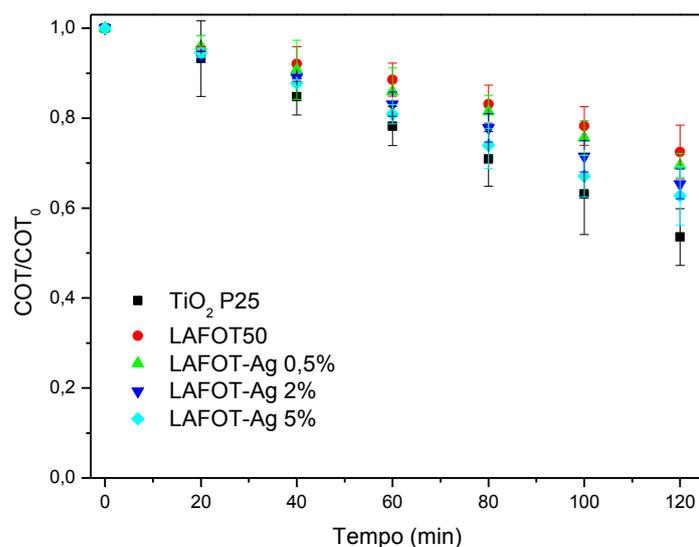


Figura 20 - Redução do COT em função do tempo de reação, em ensaios visando avaliar a capacidade de mineralização dos catalisadores em estudo. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 8,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

A análise do perfil das bandas de absorção indica, para as descolorações, um perfil similar de decaimento, conforme já observado nos experimentos a pH 6,90. Observa-se que, semelhantemente ao ocorrido nos ensaios a pH 6,90, a descoloração máxima alcançada com o TiO₂ P25 é superior à das reações mediadas pelo LAFOT Ag 5% (*Tabela 11, Figura 24 – anexo V*).

Nas condições em que o pH inicial foi ajustado para 8,00, a lei de velocidade de mineralização da tartrazina também apresenta comportamento de pseudo-primeira ordem. Os valores das constantes aparentes são mostrados na *Tabela 11* e demonstrados na *Figura 21*.

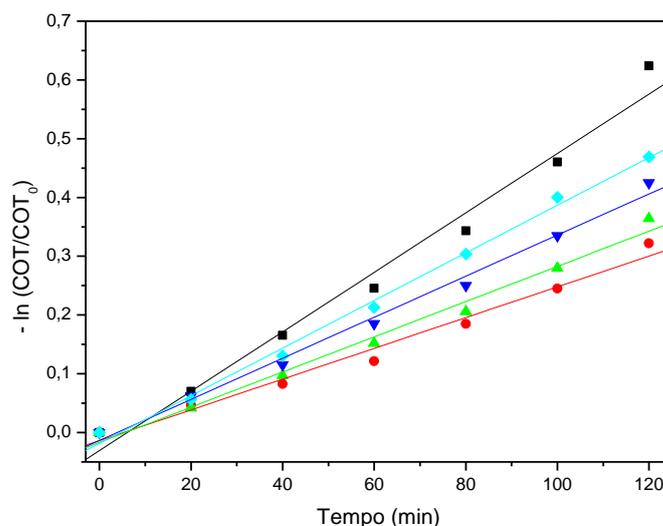


Figura 21 - Cinética de mineralização da tartarazina: (■) TiO₂ P25; (●) LAFOT 50; (▲) LAFOT Ag 0,5%; (▼) LAFOT Ag 2% e (◆) LAFOT Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 8,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

IV.7.6. Avaliação da influência do pH na fotodegradação da tartrazina

O valor do pH do meio reacional pode aumentar ou diminuir a eficiência da degradação (França, 2011; Oliveira et al., 2012). Especificamente, no caso dos óxidos semicondutores, em particular o TiO₂, isto está diretamente relacionado ao ponto isoelétrico (pH_{zpc}) da superfície do catalisador (Martin, et al., 1995; Machado, et al., 2003; Oliveira et al., 2012; Sauer, 2002).

Sob pH 3,00 alcançou-se uma mineralização de 23% para a tartrazina, sob a ação do LAFOT Ag 5%, ao passo que sob pH 6,90, esse parâmetro foi 40%. Sob pH 8,00 o resultado diminuiu sensivelmente, atingindo 37%. Como discutido anteriormente, a degradação da tartrazina deve ser minimamente influenciada pela carga na superfície do catalisador, já que a adsorção desse corante é improvável. O comportamento observado acima para a mineralização sob ação do LAFOT-Ag 5% é um indicativo disso: o melhor resultado foi obtido em um pH intermediário.

IV.7.7. Avaliação da influência das propriedades intrínsecas dos fotocatalisadores na fotodegradação da tartrazina

A atividade fotocatalítica do TiO_2 é influenciada não apenas pelo pH do meio reacional, mas também pelo tipo de estrutura cristalina, como também a morfologia das partículas e/ou aglomerados produzidos durante a síntese, propriedades ópticas e de área superficial (Ribeiro et al., 2012; Wang et al., 2008 e Zaleska, 2008).

Apesar dos bons resultados de área superficial específica, obtidos para os materiais sintetizados, obteve-se no ensaio fotocatalítico a pH 3,00 taxas de mineralização de 38% com o P25, e 23% com o LAFOT Ag 5%, enquanto que a pH 8,00 esses valores foram, respectivamente, 46 e 37%, conforme apresentado nas *Tabelas 9 e 11*. Este comportamento pode ser atribuído à formação de aglomerados, produzidos pelo método de síntese por precipitação homogênea - na análise de BET utiliza-se gás N_2 para a adsorção, enquanto que nos ensaios fotocatalíticos é a tartrazina que deve ser adsorvida à superfície do catalisador. No entanto, em virtude da grande diferença de volume entre o corante e os sítios presentes na superfície do fotocatalisador, a adsorção do substrato é impossível de ocorrer, e os processos iniciais que viabilizam a mineralização do corante e consequente descoloração das soluções, devem ocorrer na interface fotocatalisador-meio aquoso.

Um dos fatores que podem influenciar nas baixas taxas de descoloração obtidas por ação dos fotocatalisadores sintetizados, quando comparado com o TiO_2 P25, é a presença de grandes aglomerados, conforme visualizado pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (*Figuras 12 B - E*) (Ribeiro et al., 2012).

O processo fotocatalítico promovido pelos materiais sintetizados favorece a mineralização e degradação da tartrazina quando íons Ag^+ são incorporados em maiores quantidades à estrutura cristalina do TiO_2 . Esse dopante proporciona a diminuição do *band gap*, conforme observado na *Tabela 8*, além de fornecer defeitos estruturais que devem estar influenciando favoravelmente a ação fotocatalítica destes materiais.

IV. CONCLUSÕES

Os fotocatalisadores sintetizados apresentam-se unicamente na fase cristalina anatase. Demonstram possuir boa atividade fotocatalítica, avaliada pela degradação do corante tartrazina. Essa atividade fotocatalítica melhora significativamente com a adição de prata. As melhores condições para a mineralização deste corante situam-se na faixa de pH entre 6,90 e 8,00. Embora não esteja nos objetivos diretos deste estudo, a melhor condição de pH para a mineralização deste corante seria o pH 6,90, considerando que isso reduziria os custos para o descarte do efluente tratado.

Por meio de fotólise direta da tartrazina, mostrou-se que este corante é bastante fotoestável, já que com o uso de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W, como fonte de radiação, não foi observada degradação expressiva.

Por análise térmica diferencial estimou-se a melhor temperatura para obtenção da fase cristalina de interesse, a anatase, sendo a temperatura de calcinação igual a 400°C. Esta temperatura foi estabelecida como a mais adequada para o processo de síntese dos óxidos.

O método de síntese e a adição de prata influenciaram favoravelmente as propriedades físicas, o que pode ser constatado pela maior área superficial, quando comparado com o TiO₂ P25. Foram obtidas isotermas do tipo IV, segundo classificação da IUPAC, com características de mesoporos adsorvidos com forte e fraca afinidade e diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm.

Foi observado deslocamento do *band gap* dos fotocatalisadores para menores energias com o aumento da adição de prata à estrutura cristalina do LAFOT50. Isto torna possível a utilização desses catalisadores em processos induzidos por radiação solar, ampliando a gama de aplicações para os compostos sintetizados, e reduzindo custos de operação.

As amostras sintetizadas apresentaram, nos espectros de Raman, modos ativos fundamentais característicos da estrutura anatase, corroborando com os resultados obtidos por DRX. Pode-se também verificar a influência da dopagem sobre o tamanho das partículas e área específica dos catalisadores sintetizados, sendo os tamanhos de partícula menores que os observadas para o TiO₂ comercial (P25), enquanto que valores de áreas superficiais superiores e influenciadas positivamente com a dopagem foram observadas para os óxidos sintetizados.

As fotomicrografias indicam uma larga distribuição no tamanho das partículas e formação de agregados. Por esta análise também foi verificado que o material possui alta porosidade, sendo este um parâmetro bastante positivo para a aplicação desses óxidos em fotocatalise.

IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), **Resolução N°**. 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, da ANVISA. **Disponível em:** <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 02 de janeiro 2012 às 10h30min.

Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R. e Hashib, M. A., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261 (1-2), p. 3-18, 2010.

Akurati, K. K., Vital, A., Dellemann, J. P., Michalow, K., Graule, T., Fetti, D. E., Baiker, A., Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 79 (1-2), p. 53-62, 2008.

Alberici, R. M. e Jardim, W. F., Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols Using Ag-TiO₂ in a Slurry Reactor. **Water Research**, v. 28 (8), p. 1845-1849, 1994.

Almeida, P. de, Van Deelen, J., Catry, C., Sneyers, H., Pataki, T., Andriessen, R., Van Roost, C., Droon, J. M., Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices. **Applied Physics**, v. 79 (1), p. 1819-1828, 2003.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. E., Marotta, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53 (1), p. 51-59, 1999.

Araujo, F. V. F., Yoloyma, L., Teixeira, L. A. C., Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29 (1), p. 11-14, 2006.

Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium dioxide. **Science**, v. 293, p. 269-271, 2001.

Atik, M., Neto P. D., Avaca, L. A., Aegerter, M. A., Sol-Gel Thin Films for Corrosion Protection. **Ceramics International**, v. 21 (6), p. 403-406, 1995.

Augugliaro, V., Palmisano, G., Pagliaro, M., Palmisano, L., Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, v.20 (33), p. 3425-3437, 2007.

Azevedo, E. B., Vianna, V. B., Tôrres, A. R., Degradação De Corantes Ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova** v.31, p.1353-1358, 2008.

Batista, P. S. **Síntese e caracterização de novos fotocatalisadores de dióxido de titânio. Tese de Doutorado.** Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p. 115, 2010.

Borzelleca, F. E. e Hallagan, J. B., Chronic toxicity/carcinogenicity studies of FD&C Yellow no. 5 (tartrazine) in mice. **Food and Chemical Toxicology**, v. 26, p.189-194, 1988.

Cavalheiro, A. A., Bruno, J. C., Saeki, M. J., Valente, J. P. S., Florentino, A. O., Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**, v. 43 (2), p. 602-608, 2008.

Chen, K. Y. e Chen, Y. W., Synthesis of spherical titanium dioxide particles by homogeneous precipitation in acetone solution. **Journal of Sol-gel Science and Technology**. v. 27, p.111-117, 2003.

Chen, X. e Mao, S. S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**. v. 107, p. 2891-2959, 2007.

Chen, C. Z., Shi, J. Z., Yu, H. J., e Zhang, S. J. Application of magnetron sputtering for producing bioactive ceramic coatings on implant materials. **Bulletin of Materials Science**, v. 31 (6), p. 877-884, 2008.

Colmenares, J. C., Aramendia, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M. e Urbano, F. J., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. **Applied Catalysis A-General**, v. 306, p. 120-127, 2006.

Colour Index (1971-87). Third edition (4 vols.) with supplements (4 vols.) and a volume on pigments and solvent dyes, Soc. Dyers Colourists, Bradford, and Am. Ass. Text.Chem. Colourists, Research Triangle Park, NC.

Colon, G., Maicu, M., Hidalgo, M.C. e Navio, J.A., Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.67(1-2), p.41-51, 2006.

Constant, P.B.L., Strigheta, P.C., Sandi, D. Corantes alimentícios. **Boletim CEPPA**, v. 20, p. 203-220, 2002.

Corcione, C.E. e Frigione, M. Characterization of nanocomposites by Thermal Analysis. **Materials**, v.5, p. 2960-2980, 2012.

Corder, E. H. e Buckley, C. E., Aspirin, salicylate, sulfite and tartrazine induced bronchoconstriction. Safe doses and Case definition in epidemiological studies. **Journal of Clinical Epidemiology**. v. 48(1), p. 1269-1275, 1995.

Cutting, W. A. M., Sensitivity to tartrazine. **British Medical Journal**. v. 286(8), p148-152, 1983.

Davis, J. R., Gainer, J. L., O'Neal, G., e Wu, I-Wen, Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. **Water Environmental Research**, v.66, p.50- 53, 1994.

de Miranda, J.A., Estudo da Ação Fotodinâmica de Corantes, Relatório de Iniciação Científica. Universidade Federal de Uberlândia, 2000.

Devi, L.G., Kottam, N., Kumar, S. G. e Rajashekhar, K. E., Preparation, characterization and enhanced photocatalytic activity of Ni²⁺ doped titania under solar light. **Central European Journal of Chemistry**, v. 8(1), p. 142-148, 2010a.

Devi, L. G., Kottam, N., Murthy, B.N. e Kumar S.G., Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light. **Journal of Molecular Catalysis A:Chemical**, v. 328 (1-2), p. 44-52, 2010b.

Devi, L.G. e Kumar, S.G., A review on modified TiO₂ photocatalysis under VU/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.20, p. 1-25, 2011.

Dionysiou, D. D.; Pelaez, M.; Cruz, A. A.; Stathatos, E.; Falaras, P., Visible light-activated N-F-codoped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water. **Catalysis Today**, v. 144, p.19–25, 2009.

Di Paola, A., Addamo, M., Augugliaro, V., García-López, E., Loddo, V., Marcí, G., Palmisano, L. Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, p. 23–31, 2005.

Duarte, E.T.F.M., Xavier, T.P., de Souza, D.R., de Miranda, J.A., Machado A.E.H., Jung, C., de Oliveira, L., Sattler, C., Construction and performance studies of a CPC type photochemical reactor. **Quimica Nova**, v. 28(5), p. 921-926, 2005.

Filho, R. B. S. **Estudo e caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 17, 2007.

França, M. D. **Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea, usando irradiação artificial e solar**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

Frank, A.J., N. Kopidakis, Van de Lagemaat, J. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v.248, p. 1165-1179, 2004.

Fujishima, A., Honda K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v.238(5358), p. 37-38, 1972.

Fujishima, A., Rao, T.N., Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences**, v. 109(6), p. 471-486, 1997.

Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32(14), p. 2664-2672, 2007.

Giamello, E., Napoli, F., Chiesa, M., Livraghi, S., Agnoli, S., Granozzi, G., Pacchioni, G., Di Valentin, C., The nitrogen photoactive centre in N-doped titanium dioxide formed via interaction of N atoms with the solid. Nature and energy level of the species. **Chemical Physics Letters**, v. 477(1-3), p. 135-138, 2009.

Gedanken, A., Tang, X. H., Wang, Y. Q., Perkas, N., Koltypin, Y., Landau, M. V., Vradman, L., Herskowitz, M., Using Sonochemical Methods For the preparation of mesoporous materials and for the deposition of catalysts into the mesopores. **Chemistry-A European Journal**, v. 7(21), p. 4546-4552, 2001.

Gregg, S. J., Sing, K.S.W., Adsorption, surface area and porosity, **Academic Press**, London, 1982.

Gole, J. L., Burda, C., Samia, A.C.S., Lou, Y., Chen, X., Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titânia nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder. **Advanced Functional Materials**, v. 15(1), p. 41 – 49, 2005.

Gupta, V.K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S.E., Shrivastava, M., Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 31(5), p. 1062-1067, 2011.

Hagfeldt, A., Grätzel, M., Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chemical Reviews**, v. 95 (1), p. 49-68, 1995.

Haque, S. A., Tachibana, Y., Willis, R. L., Moser, J. E., Gratzel, M., Klug, D. R., Durrant, J. R. Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p.538-547. 2000.

Hegde, M. S., Nagaveni, K., Ravishankar, N., Subbanna, G. N., Madras, G., Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity. **Langmuir**, v. 20(7), p. 2900–2907, 2004.

Hewer, T.L.R., **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocátalise heterogênea no tratamento de compostos**

fenólicos. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química. 2006.

Hoffmann, M.R.S., Martin, T., Choi, W., Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95(1), p. 69-96, 1995.

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M.; Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.31, p. 145–157, 2001.

Imhof, A., Pine, D.J., Ordered macroporous materials by emulsion templating. **Nature**, v. 389(6654), p. 948-951, 1997.

Informe técnico - Associação Brasileira das Indústrias de Massas Alimentícias ABIMA **Informe Técnico nº. 30, de 24 de julho de 2007. Assunto:** Considerações sobre o corante amarelo tartrazina.

Ionashiro, M., **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**, Araraquara, 2004.

Janes, R., Edge, M., Rigby, J., Mourelatou, D., Allen, N.S. The effect of sample treatment and composition on the photoluminescence of anatase pigments. **Dyes and Pigments**, v. 48(1), p. 29-34, 2001.

Jin, B., Chong, M.N., Chow, C.W.K., Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44(10), p. 2997-3027, 2010.

Jiputti, J., Suzuki, Y., Yoshikawa, S., Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution, **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1265–1271, 2008.

Khataee A.R., Kasiriv M.B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 328(1-2), p. 8-26, 2010.

Khataee, A.R., Pourata, R., Aber, S., Daneshvar, N., Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. **Desalination**, v. 249(1), p. 301-307, 2009.

Khataee, A.R., Zarei, M., Ordikhani-Seyedlar, R., Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 338(1-2), p. 84-91, 2011.

Khataee, A.R., Kasiri, M.B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 328(1-2), p. 8-26, 2010.

Kim, J., Choi, W., Hydrogen producing water treatment through solar photocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 3(8), p. 1042-1045, 2010.

Kim, K.D., Kim, H.T., Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT and decrease of particle size using a two stage mixed method. **Powder Technology**, v.119, p.164-172, 2001.

Kim, S.B., Choi, C.H., Jung, Y.M., Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, p.33–38, 2005.

Korn, M., Andrade, M.V.A.S., Borges, S.S., Sousa, C.S., Oliveira, F.S., Reagent generation assisted by ultrasonic irradiation. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.14 (2), p.254-258, 2003.

Kumar, A., Patel, A. S., Mohanty, T., Correlation of Photodegradation Efficiency with Surface Potential of Silver-TiO₂ Nanocomposite Thin Films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.116, p. 20404–20408, 2012.

Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S.G., Durán, N., Novas tendências no tratamento de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

Lessing, P.A., Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68(5), p. 10002, 1989.

Li, J., Liu, Y., Chen, X., Burda, C., Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. **Chemosphere**, v. 61 (1), p. 11-18, 2005.

Li, R. Z., Liu, J. Y., Cai, N., Zhang, M., Wang, P. Synchronously reduced surface states, charge recombination, and light absorption length for high-performance organic dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v.114(13), p.4461–4464, 2010.

Li, J., Wan, W., Zhou, H., Li, J., Xu, D., Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanowires with ultrahigh surface area and their fast charging and discharging properties in Li-ion batteries, **Chemical Communications**, v.47, p.3439–3441, 2011.

Lindino, C.A., Ostroski, I., Bariccatti, R.A., Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepusculo em refrigerantes. **Acta Scientiarum Technology**, v.27(2), p. 101-106, 2005.

Liu, M., Piao, L.Y., Zhao L., Ju, S.T., Yan Z.J., He T., Zhou C.L., Wang, W.J., Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46(10), p. 1664-1666, 2010.

Lowell, S., Shields, J., Powder surface area and porosity. **John Wiley & Sons, New York**. p. 462, 1979.

Machado, A.E.H., Miranda, J.A., Sattler, C., Oliveira, L., Compósitos de ftalocianina de zinco e óxido de titânio, para emprego em processos fotocatalíticos e método para sua obtenção. **Brazilian Patent**, PI 03009203-3 A2, 2003.

Machado, A.E.H., Franca, M.D., Velani, V., Magnino, G.A., Velani, H.M.M., Freitas, F.S., Müller, P.S., Sattler, C., Schmucker, A. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008.

Machado, A.E.H., Santos, L.M., Borges, K.A., Batista, P.S., Paiva, V.A.B., Müller Jr., P.S., Oliveira, D.F.M., França, M.D., Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. Capítulo 19, "**Solar Radiation**". Ed. In Tech.Rijeka, Croatia, 2012.

Machado, A.E.H., Resultados não publicados. 2012.

Martines, M.A.U., Davolos, M.R., Júnior, M.J., O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23(2), p. 251-256, 2000.

Matthews, P.D.; Wurtzel, E.T. Biotechnology of food colorant production. **Food colorants: Chemical and functional properties**. CRC Press. Boca Raton, FL. 2007.

Meng, Q., Huang, S., Guo, X., Huang, X., Zhang, Q., Sun, H., Li, D., Luo, Y., Highly efficient fibrous dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotube arrays. **Nanotechnology**, v.22(31), p. 315401- 315407, 2011.

Mills, A., Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.108(1), p.1-35, 1997.

Mills, A., Elliott, N., Parkin, I.P., O'Neil, S.A., Clark, R.J.H., Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151(1-3), p. 171-179, 2002.

Montagner, C.C., Paschoalino, P.M., Jardim, W.F., Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. **Caderno Temático, UNICAMP, LQA**, v.4. 2005.

Moutinho, I.L.D., Bertges, L.C.E., Assis, R.V.C., Prolonged use of the food dye Tartrazine and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, p. 141–145, 2007.

Nascimento, M.R., **Síntese e caracterização catalítica do sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$** . Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química da Paraíba, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

Nascimento, M. R., Santos, M.R.C., Lima, S.J.G., Pinheiros, E. J. W. M.; Longo, E., Souza, A.G., Santos, I.M.G., Influência da adição de níquel na síntese do $SrSnO_3$. **Cerâmica**, v..54, p. 120-128, 2008.

Nettis, E., Colanardi, M.C., Ferrannini, A., Tursi, A., Suspected tartrazine-induced acute urticaria/angioedema is only rarely reproducible by oral rechallenge. **Clinical and Experimental Allergy**, v. 33, p. 1725–1729, 2003.

Ni, J.R., Xiong, L., Sun, W.L., Yang, Y., Chen, C., Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.356(1), p. 211-216, 2011.

Nogueira R.F.P., Jardim W.F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, 21(1), p. 69-72, 1998.

Ohno, T., Mitsui, T., Matsumura, M., Photocatalytic activity of S-doped TiO_2 photocatalyst under visible light. **Chemistry Letters**, v. 32(4), p. 364-365, 2003.

Oliveira, J.S.S., Silveira, L.G., Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI**, Vol.7(12), p. 91-104, 2011.

Oliveira, D.F.M., Batista, P.S., Müller Jr, P.S., Velani, V., França, M.D., Souza, D.R., Machado, A.E.H., Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92(1), p. 563-572, 2012.

Oscik, J., Adsorption. **Wiley**, New York, 1982.

Ohsaka, T., Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO_2 . **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 48, p.1661-1668, 1980.

Pantazaki, A., Mpountoukas, P., Kostareli, E., Christodoulou, P., Kareli, D., Poliliou, S., Mourelatos, C., Lambropoulou, V., Lialiaris, T., Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. **Food and Chemical Toxicology** v. 48, p.2934–2944, 2010.

Perkowitz, S., **Optical characterization of semiconductors : infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy**. Academic, London. 1993.

Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse C., Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 63(2-4), p. 363-369, 2000.

Pol, V.G., Motiei, M., Gedanken, A., Calderon-Moreno, J., Mastai, Y., Sonochemical deposition of air-stable iron nanoparticles on monodispersed carbon spherules. **Chemistry of Materials**, v. 15(6), p. 1378-1384, 2003.

Pons, M.N., Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E.M., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nejmeddine, A., Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. **Dyes and Pigments**, v. 74(2), p. 439-445, 2007.

Prado, M.A., Godoy, H.T., Corantes artificiais em alimentos. **Alimento e Nutrição**, v.14(2), p. 237-250, 2003.

Ribeiro, C., Malagutti, A. R., Mendonça, V. R. E Mourão, A. J. L. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, Vol. 32 (8), p. 2181-2190, 2009.

Ribeiro, P.C., Lira, H.L., Sasaki, J.M., Costa, A.C F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Revista Matéria**, v. 17 (2), p. 988-996, 2012.

Richards, W. T. e Loomis, A. L. The chemical effects of high frequency sound waves i. A preliminary survey. **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 49 (12), p. 3086–3100, 1927.

Rojas, J. A., Giraldo, L. F.G., Ruíz, A.A. Mineralización del colorante Tartrazina mediante um proceso de oxidación avanzada. **Revista Lasallista De Investigación**, v. 6(2). p. 46-53, 2009.

Sanghi, R.E., Bhattacharya, B., Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, v. 118(5), p. 256-269, 2002.

Sattler, C., Funken, K.H., Oliveira, L., Tzschirner, M., Machado, A.E.H., Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. **Water Science and Technology**, v. 49(4), p. 189-193, 2004.

Sauer, T., **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Instituto de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 31, 2002.

Schwarz, P.F., Turro, N.J., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Abdel Wahab, A.-M.A., Dürr, H., A new method to determine the generation of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ suspensions, **The Journal of Physical Chemistry B**, v.101, p. 7127 – 7134, 1997.

Shon H. K., El Saliby I., Erdei L. E Kim J. H. Development of visible light sensitive titaniaphotocatalysts by combined nitrogen and silver doping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17 (2), p. 358-363, 2011.

Solomons, T.W. G., **Química Orgânica**, 7a. Editora: LTC, Rio de Janeiro, 2001.

Souza, S.C., **Estrutura e fotoluminescência do sistema SrSnO₃:Nd³⁺**. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química da Paraíba, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

Stülp, S., Marmitt, S., e Pirotta, L. V. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33 (2), p. 384-388, 2010.

Sugimoto, T. e T. Kojima..Formation mechanism of amorphous TiO₂ Spheres in organic solvents. 3- Effects of water, temperature and solvent composition. **Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p.18445-18454, 2008.

Sullivan W. F., Cole S. S., Thermal chemistry of colloidal titanium dioxide, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42 (3), p. 127–133, 1959.

Suslick K. S. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**, v. 260 (2), p. 80-86, 1989.

Suslick K. S., Choe S. B., Cichowlas A. A. E Grinstaff M. W. Sonochemical Synthesis of Amorphous Iron. **Nature**, v. 353 (6343), p. 414-416, 1991.

Suslick K. S. e Price G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, p. 295-326, 1999.

Teixeira, C. P. A. B. e W. F. Jardim.Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos. **Caderno temático, UNICAMP, LQA**, v.3. 2004.

Teixeira, V. G., coutinho, F. M. B., gomes. A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

Turchi, C.S., Ollis, D.F., Photocatalytic Degradation of Organic-Water Contaminants - Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. **Journal of Catalysis**, v. 122(1), p. 178-192, 1990.

Viana, M.M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

- Viana M. M., Soares V. F., Mohallem N. D. S., Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles, **Ceramics International**, v. 36, p. 2047-2053, 2010.
- Vyacheslav, N. K. e N. Serprone. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.25203-25209. 2006.
- Wang, H-W., Lin, H-C., Kuo, C-H., Cheng, Y-L., Yegh, Y-H. Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 633-636, 2008.
- Wood, J. e Tauc, D. L. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v.5 (8), p. 3144-3151, 1972.
- Wongwanwattana P., Krongkitsiri P., Limsuwan P. e Tipparach U. Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO₂ for solar hydrogen production. **Ceramics International**, v. 38, p. S517-S519, 2012.
- Wu, L., X. Z. Li, Wang, Z., Wang, X. Li. L, Fang, J., Wu, F. Guo, H. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO₄ from ilmenite. **Powder Technology**, v.199, p.293-297, 2010.
- Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z., Qiu, G. Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering B**. v. 137, p. 189-194, 2007.
- Xingwang, Z., Zhou, M. e Lei, L.C. Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. **Applied Catalysis A: General**, v.282 p.285-293. 2005.
- Xu, C. Y., Zhang, P. X. e Yan, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO₂ nanoparticles. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 862-865, 2001.
- Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Ichihashi Y., Goto F., Ishida M., Sasaki T. E Anpo M. Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: Metal ion-implantation and ionized cluster beam method. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 569-571, 2001.
- Yang, B., Zhu, H., Jie, M., Hu, J., Zhang, H. e Lei, C. Application of ultrasonic irradiation in aqueous synthesis of highly fluorescent CdTe/CdS core-shell nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111 (6), p. 2465 - 2469, 2007.
- Young L. e Yu J. Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes. **Water Research**, v. 31 (5), p. 1187-1193, 1997.
- Yu, J. C. e Ho, W. Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, p. 268 - 274, 2006a.

Yu, J.C., Yu, J., Ho, W. e Zhang, L. Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation. **Chemical Communications**, v. 19, p. 1942-1943, 2001b.

Zaleska, A. Doped-TiO₂: A Review. **Recent Patents on Engineering**, v.2, 157-164, 2008.

Zaleska, A., Zielinska, A., Kowalska, E., Sobczak, J. W., Lacka, I., Gazda, M., Ohtani, B. e Hupka, J. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v.72, (3), p. 309-318, 2010.

Zhang, W. F., Tang, J., Ye, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. **Chemical Physics Letter**, v. 418, p.174-178, 2006.

Zhiyong Y., Bensimon M., Sarria V., Stolitchnov I., Jardim W., Laub D., Mielczarski E., Mielczarski J., Kiwi-Minsker L. E Kiwi J. ZnSO₄-TiO₂ doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 76 (1-2), p. 185-195, 2007.

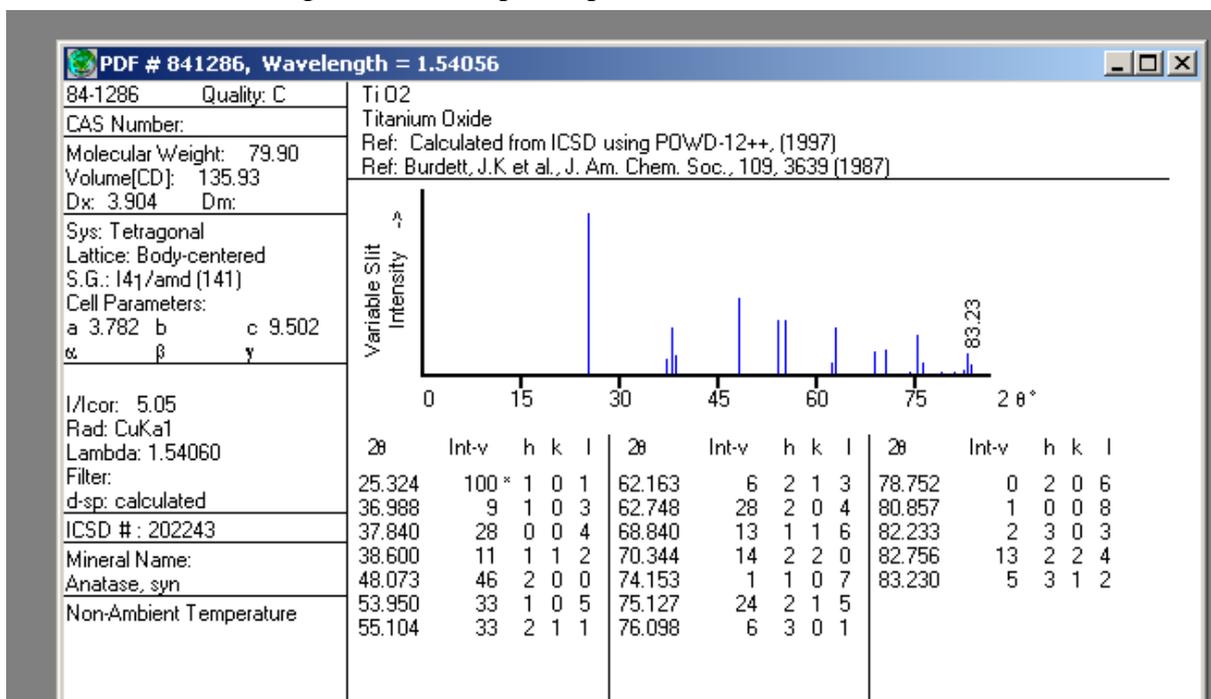
Zhou Y., Dang M., Li H. E Lv C. Preparation of high-aspect-ratio TiO(2) nanotube arrays and applications for dye-sensitized solar cells. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, v. 5 (5-6), p. 523-526, 2011.

Ziulli R. L. E Jardim W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Quimica Nova**, v. 21 (3), p. 319-325, 1998.

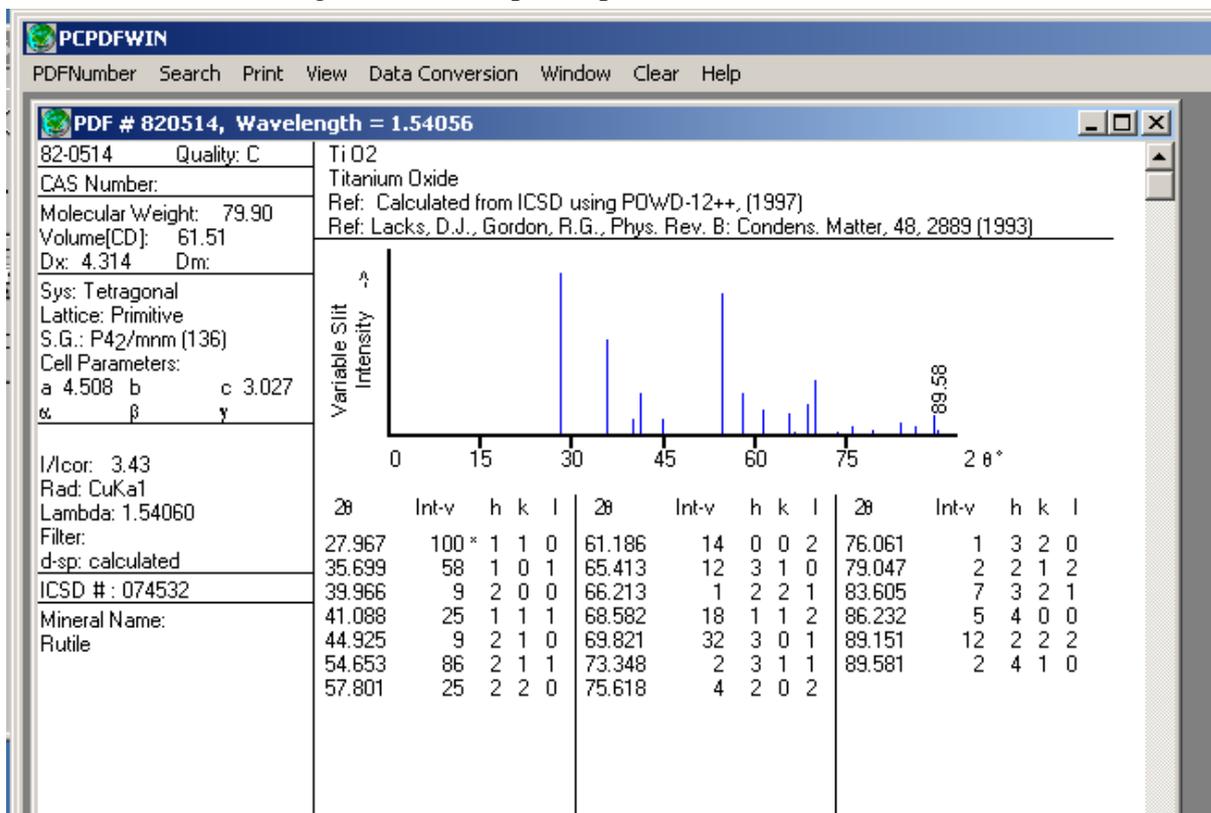
Zollinger, H. "Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments". 2^a ed. **New York: VHC Publishers**, 1991, p. 130-135.

V. ANEXOS

Anexo I. Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.



Anexo II. Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.



Anexo III. Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador em pH 3

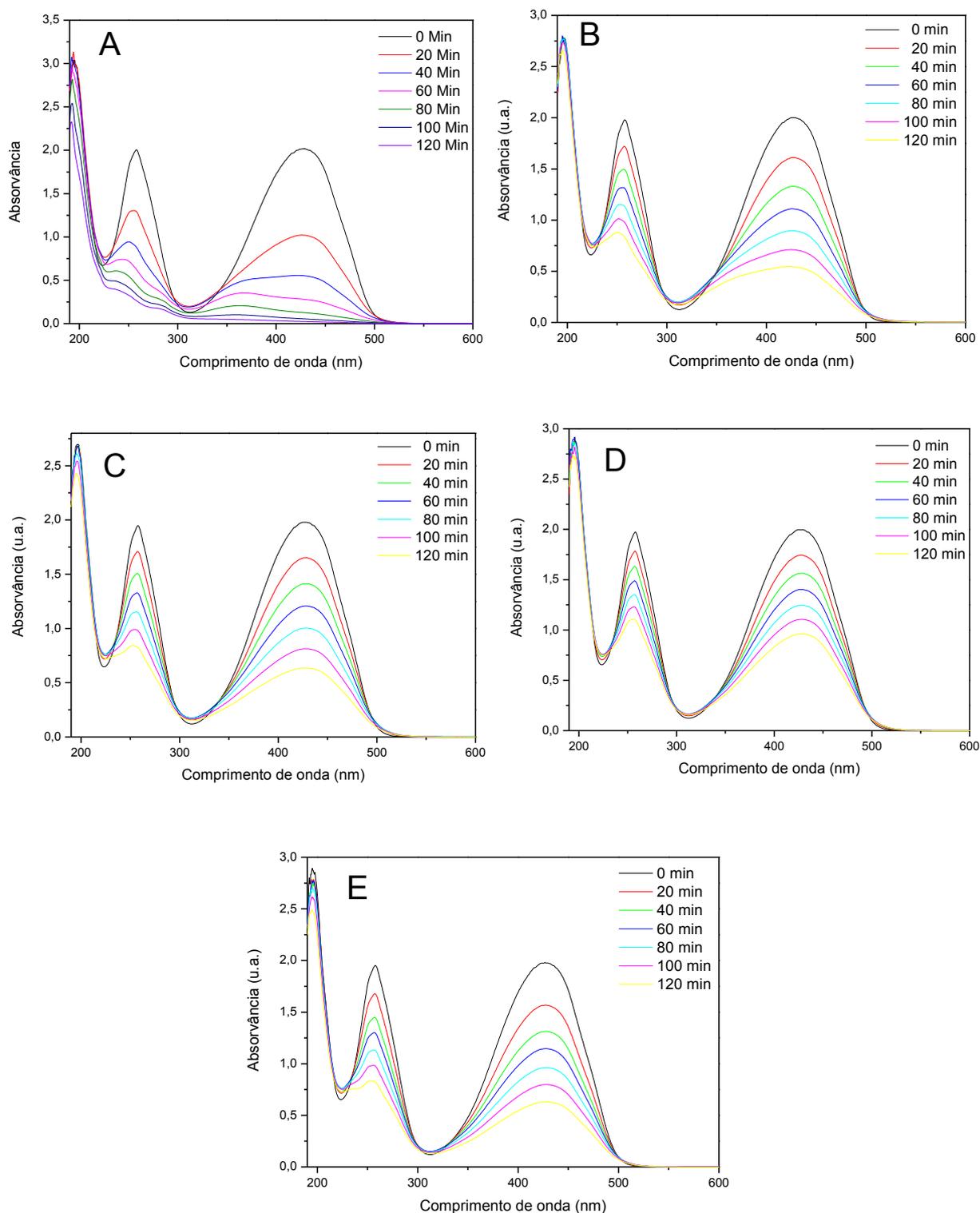


Figura 22 - Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador: (A) TiO₂ P25; (B) TiO₂ LAFOT50; (C) TiO₂ LAFOT-Ag 0,5%; (D) TiO₂ LAFOT-Ag 2% e (E) TiO₂ LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

Anexo IV. Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador em pH 6,90

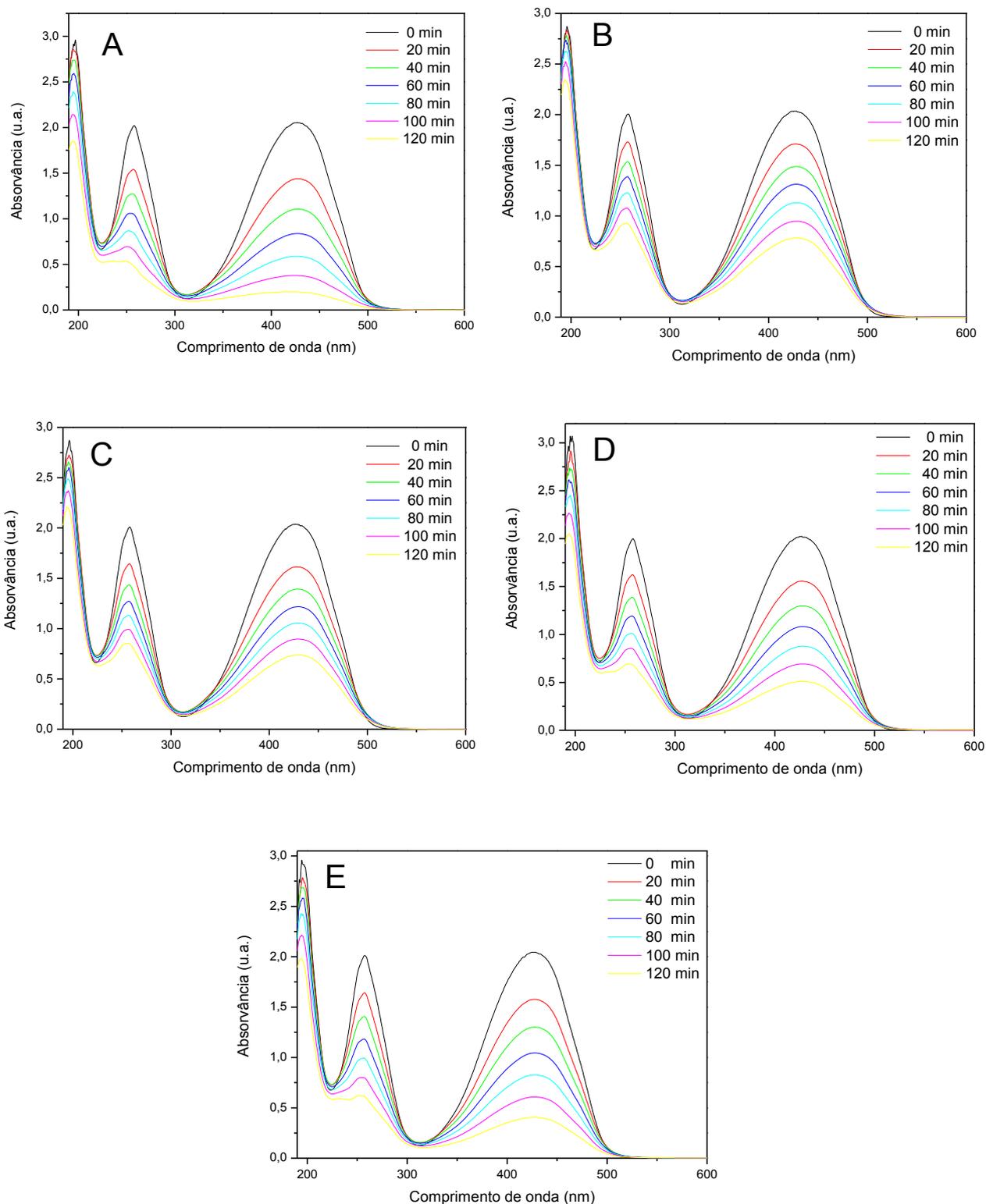


Figura 23 - Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador: (A) TiO₂ P25; (B) TiO₂ LAFOT50; (C) TiO₂ LAFOT-Ag 0,5%; (D) TiO₂ LAFOT-Ag 2% e (E) TiO₂ LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = 42,5 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 6,90; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

Anexo III. Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador em pH 8,00

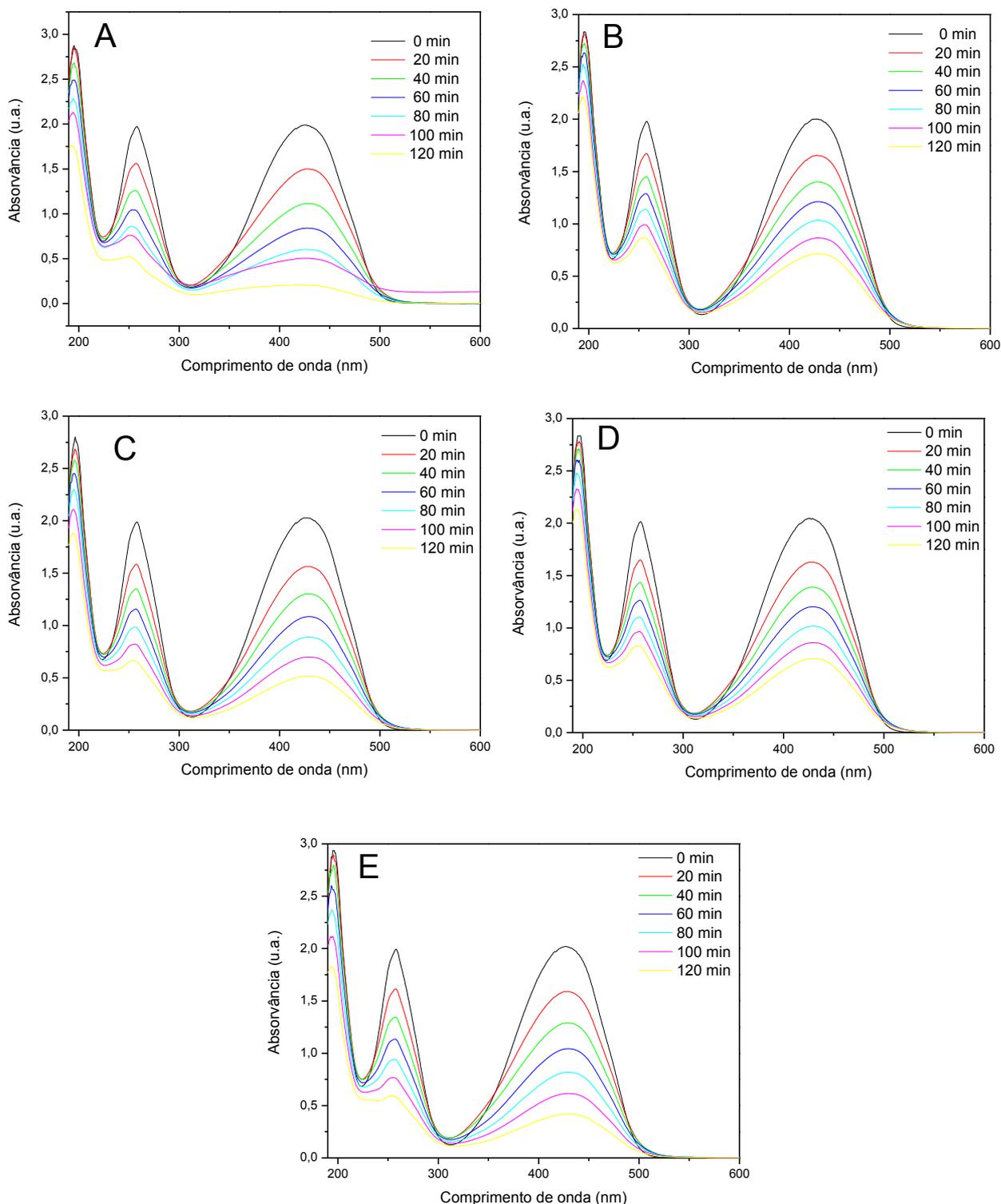


Figura 24 - Espectro de absorção da degradação da tartrazina em função do tempo e do fotocatalisador: (A) TiO_2 P25; (B) TiO_2 LAFOT50; (C) TiO_2 LAFOT-Ag 0,5%; (D) TiO_2 LAFOT-Ag 2% e (E) TiO_2 LAFOT-Ag 5%. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 2 h; [Tartrazina] = $42,5 \text{ mg.L}^{-1}$; [Fotocatalisador] = 100 mg.L^{-1} ; pH = 8,00; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.