UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

COMPÓSITOS A BASE DE Ag/TiO_2 APLICADOS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

TAIANE SILVA DOS SANTOS

JOÃO PESSOA

2024

TAIANE SILVA DOS SANTOS

COMPÓSITOS A BASE DE Ag/TiO_2 APLICADOS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Iêda Maria Garcia dos Santos

João Pessoa – PB

Fevereiro/2024

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S237c Santos, Taiane Silva dos.
Compósitos a base de Ag/TiO2 aplicados em processos fotocatalíticos / Taiane Silva dos Santos. - João Pessoa, 2024.
51 p.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos.
TCC (Curso de Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. Composto de Ag/TiO2. 2. Fotocatálise. 3. Redução de NO3. 4. Química. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II. Título.

UFPB/CCEN CDU 54(043.2)

Elaborado por Josélia Maria Oliveira da Silva - CRB-15/113

TAIANE SILVA DOS SANTOS

COMPÓSITOS A BASE DE Ag/TiO_2 APLICADOS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Trabalho de conclusão de curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Data da aprovação: 23/02/2024

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos

Orientadora

Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Examinador

Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes

Examinadora

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora, por ter me dado forças a alcançar mais um objetivo na vida. Sem fé eu não teria tido esperanças para superar as adversidades.

Ao meu irmão Shigeaki, que apesar de não estar mais entre nós, faz parte de toda minha educação, pois eu não estaria onde estou se não fosse por ele. Eu devo tudo ao meu grande amor, para todo sempre.

A minha mãezinha Eleonora, que durante toda a minha vida nunca mediu esforços para me oferecer o melhor que ela pôde dar, com todo seu amor.

Ao meu esposo, Raphael, que esteve comigo durante toda a minha Graduação me incentivando a seguir até o fim. Ele é uma inspiração de determinação para mim.

A minha família e amigos que sempre acreditaram e me incentivaram a seguir meu objetivo de concluir a graduação.

A minha orientadora Iêda, que muito me ensinou durante a Graduação. Desde o primeiro período determinei ser sua aluna de Iniciação Cientifica, e assim fui atrás, e ela me recebeu com todo amor. Obrigada por toda paciência, dedicação e ensinamentos. Ela é minha inspiração profissional.

Aos amigos e funcionários do LACOM, por todo carinho, incentivo, parceria e auxílios quando solicitado.

Aos meus amigos da Empresa PEGMATECH, onde estagiei por 2 anos. E principalmente para minha Supervisora Jakeline Daniela por todos os ensinamentos adquiridos durante o estágio. Com certeza, hoje eu sou uma profissional diferente por ter tido a oportunidade de vivenciar essa experiencia.

A todos os professores que contribuíram com a minha formação, e principalmente aos profissionais do Departamento de Química da UFPB.

A UFPB, CAPES e ao CNPq, pelas bolsas concedidas ao longo da graduação.

RESUMO

A ampla utilização de fertilizantes nitrogenados eleva ao aumento da concentração nitrato (NO_3^-) nas águas naturais, causando eutrofização e apresentando grandes riscos à saúde pública. Contudo, formas baratas e eficientes de tratamento de águas contaminadas com nitrato ainda não são uma realidade. Uma das formas de remediação, que pode apresentar baixo custo, é a fotocatálise. Nesse projeto, foi avaliada a redução do nitrato assistida por UV usando como fotocatalisador, o composto de Ag/TiO_2 na presença de ácido fórmico como eliminador de buracos e como fonte de H^+. O compósito de Ag/TiO_2 foi preparado pelo método de fotodeposição da Ag, e suas propriedades físico-químicas foram determinadas através da Colorimetria, difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com análise química por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EC/EDS). As técnicas utilizadas permitiram confirmar a deposição da Ag sobre o TiO_2 comercial, em especial a espectroscopia UV-vis e o MEV-EC/EDS. Inicialmente, a redução do nitrato a amônio ou a nitrogênio molecular foi realizada com irradiação UVC por até 24 h. No decorrer do processo, foram realizados ajustes nas quantidades do solvente e do fotocatalisador para melhorar a atividade. Além disso, a deposição da Ag aumentou a atividade fotocatalítica. Dados da literatura indicam que a Ag depositada na superfície do óxido doa elétrons para o O_2, gerando os superóxidos. No presente caso, a avaliação do mecanismo de reação foi realizada a partir de substâncias que evitam a formação dessas espécies reativas, retirando-as da solução e reduzindo a atividade fotocatalítica. Para se retirar buracos da solução, foi utilizado o EDTA, para evitar a reação dos elétrons com O_2 dissolvido na água, a reação foi feita em fluxo de N_2, que foi borbulhado na solução durante a fotohidroxilação do ácido tereftálico. Foi observado que os compósitos não tiveram uma redução significativa na geração de radicais hidroxila, ao retirar o O_2 da solução pela injeção de N_2, enquanto na retirada dos buracos da solução, a redução foi eficiente. Isso indica que as nanopartículas de Ag ao serem adicionadas ao semicondutor, agem como armadilhas de elétrons, impedindo a recombinação elétron-buraco, porém sem a geração de radicais superóxido.

Palavras-chave: TiO_2, Ag, fotocatálise, redução de NO_3, mecanismos

ABSTRACT

The widespread use of nitrogen fertilizers increases the nitrate (NO_3^-) concentration in natural waters, causing eutrophication and presenting major risks to public health. However, cheap and efficient ways of treating water contaminated with nitrate are not yet a reality. One of the forms of remediation, which can be low-cost, is photocatalysis. In the present work, TiO_2-based photocatalysts were used to reduce nitrate to ammonium or molecular nitrogen with UVC irradiation, in the presence of in the presence of formic acid, used as a hole scavenger and as a source of H^+. The Ag/TiO_2 composite was prepared by the photodeposition method and its physicochemical properties were determined using colorimetry, X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy, Raman spectroscopy and field emission - scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (FEG-EDS). These techniques confirmed the deposition of Ag on commercial TiO_2, especially UV-vis and FEG-EDS. Firstly, the photocatalytic reduction of nitrate to ammonium was done by UVC irradiation up to 24 h. During the process, adjustments were made to the amounts of solvent and photocatalyst to improve activity. Moreover, it was confirmed that Ag deposition improved the photocatalytic activity. Literature data indicate that Ag deposited on the surface of the oxide will donate electrons to O_2, generating superoxides. In the present case, the reaction mechanisms were evaluated by the use of substances that avoid the formation of these reactive species, removing them from the solution and reducing photocatalytic activity during terephthalic acid photohydroxilation. To remove holes from the solution, EDTA was used; and reaction of electrons with O_2 dissolved in water was avoided by the flow of N_2, which was bubbled into the solution. Results indicated that the composites had no meaningful decrease in the formation of hydroxyl radicals when O_2 was taken out of the solution by N_2 flow, while holes withdrawn led to a meaningful decrease of activity. This indicates that Ag addition onto the semiconductor acts as electron trap avoiding electron-hole recombination, without formation of superoxide radicals.

Keywords: TiO_2, Ag, photocatalysis, NO_3 reduction, mechanisms

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura dos cristais polimorfos de TiO_2 – anatase, rutilo, broquita. 14
Figura 2 - Espectro de absorção para atividade fotocatalítica do TiO_2. 15
Figura 3 - Publicações entre os anos de 1988 e 2024, relatadas ao processo do Ag/TiO_2 por fotodeposição.....16
Figura 4 - Esquema representativo da reação fotocatalítica em um semicondutor. 18
Figura 5 - Preparação do compósito de Ag/TiO_2 por fotodeposição.....22
Figura 6 - Representação esquemática do reator utilizado durante a fotocatálise. O cilindro de gás de nitrogênio é ligado ao bolhômetro que recebe o gás e o direciona para o reator durante o processo de fotocatálise, em agitação constante.....24
Figura 7 - a) gráfico analisado através do UV-Vis das diluições dos pontos da solução do íon NH4+; b) gráfico analisado pelo UV-Vis das diluições dos pontos da solução do íon NO3-. 26
Figura 8 - Curvas de calibração: a) $NO3^-$; b) $NH4^+$. 26
Figura 9 - Difratograma de Raios-X da amostra P25, antes da calcinação. 28
Figura 10 - Espectro Raman para amostra do P25: (a) antes da calcinação (TEIXEIRA, 2015); (b) após calcinação.....29
Figura 11 - Espectro UV-Vis do TiO_2. 30
Figura 12 - Amostras sólidas de diferentes concentrações.....32
Figura 13 - Cores no sistema L, a, b (Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA).....33
Figura 14 - Espectros de UV-vis dos compósitos Ag/TiO_2... **Erro! Indicador não definido.**
Figura 15 - Espectros de UV-vis dos compósitos Ag/TiO_2-2 (a) e Ag/TiO_2-3 (b). 35
Figura 16 - a) Micrografia da amostra Ag/TiO_2-2 obtida por MEV-EC: (b) a (d) Análise química, por EDS. 36
Figura 17 - Padrões de DRX dos compósitos Ag/TiO_2 e TiO_2. 38
Figura 18 - Espectro Raman das amostras de Ag/TiO_2-2 (a) e Ag/TiO_2-3 (b).....39
Figura 19 - Espectro Infravermelho do Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3. 40
Figura 20 - Variação do Potencial Zeta do TiO_2 e compósitos Ag/TiO_2. 41
Figura 21 - Espectro de fluorescência da solução de AT após irradiação UVC na presença de P25 (a) e dos compósitos Ag/TiO_2 (b).....42
Figura 22 - Formação dos radicais hidroxila utilizando os fotocatalisadores TiO_2 (a) e os compósitos Ag/TiO_2 (b) e (c), na presença de EDTA ou em fluxo de N_2.....43

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Trabalhos envolvendo fotocatalisadores a base de Ag/TiO_2. 21
Tabela 2 - Resultados dos testes fotocatalíticos para conversão de nitrato em amônio, em diferentes condições de reação. 31
Tabela 3 - Resultados dos testes fotocatalíticos para conversão de nitrato em amônia, na condição de reação de maior conversão (30 min agitação; 50 mg P25; 32 mmol HCOOH), com variação do tempo de reação. 31
Tabela 4 - Coordenadas colorimétricas: luminosidade (L), a* (variação entre verde e vermelho) e b* (variação entre amarelo e azul), para os compósitos sintetizados. 33
Tabela 5 - Resultados de redução fotocatalítica de nitrato, utilizando os compósitos Ag/TiO_2. 37

Lista de siglas e abreviações

C – Conversão

BC – Banda de Condução

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

DRX - Difratometria de Raios-X

e^- - Elétron

EDTA - Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

eV – Elétron-volt

MEV-EC - Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo

h^+ - Buraco ou Lacuna

ICDD – Centro Internacional de Dados de Difração

P25 –TiO_2 comercial fornecido pela Evonik

PCZ – Ponto de Carga Zero

RPS - Ressonância Plasmônica de Superfície

S - Seletividade

AT - Ácido Tereftálico

UV-Vis – Espectroscopia Eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível

BV – Banda de Valência

PZ – Potencial Zeta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11

2. OBJETIVOS 12

2.1. Objetivo geral 12

2.2. Objetivo específico 13

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 13

3.1. Dióxido de titânio 13

3.1.1. TiO_2 Modificado 14

3.1.2. Compósitos Ag/TiO_2 obtidos por fotodeposição 15

3.2. Fotocatálise 16

3.2.1. Redução de nitrato por fotocatálise 18

3.2.2. Fotocatalisadores a base de Ag/TiO_2 20

4. METODOLOGIA 21

4.1. Preparação do fotocatalisador 21

4.2. Teste fotocatalítico de redução do nitrato 23

4.2.1. Quantificação de nitrato e de amônia 24

4.3. Testes fotocatalíticos para avaliação do mecanismo de reação 27

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 28

5.1. Redução do nitrato a amônio, utilizando TiO_2 como fotocatalisador 28

5.1.1. Caracterização do Material 28

5.1.2. Testes fotocatalíticos para redução de nitrato 30

5.2. Redução de nitrato a amônio, usando Ag/TiO_2 como fotocatalisador 32

5.2.1. Caracterização dos materiais sintetizados 32

5.2.1.1. Caracterização espectroscópica 32

5.2.1.2. Caracterização morfológica 35

5.2.2. Testes fotocatalíticos para redução do nitrato 36

5.3. Avaliação dos mecanismos fotocatalíticos do Ag/TiO_2 37

5.3.1. Caracterização dos compósitos Ag/TiO_2 37

5.3.1.1. Difração de raios-X 37

5.3.1.2. Espectroscopia Raman 38

5.3.1.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV) 39

5.3.1.4. Potencial Zeta (ZP)..... 40
5.3.2. Formação de radicais hidroxila 41
CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 45
REFERÊNCIAS 46

1. INTRODUÇÃO

Apesar da conhecida contaminação de meios aquáticos por diferentes poluentes, formas baratas e eficientes de tratamento de águas contaminadas, ainda não são uma realidade. No Brasil, para reduzir os níveis de poluição, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu normas sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes a fim de garantir ecossistemas saudáveis, cujas normas são cada vez mais rígidas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005).

Fotocatálise é certamente uma tecnologia sustentável, que vem recebendo atenção crescente da comunidade científica, podendo gerar reações químicas que podem eliminar poluentes, tais como NOx, compostos orgânicos, entre outros (ZHANG, 2007). O TiO_2 com estrutura anatase é o principal fotocatalisador conhecido na literatura. A sua importância é tão grande que o material P25, fornecido pela Evonik (uma mistura de anatase e rutilo) é utilizado como padrão internacional na comparação de resultados de fotocatálise.

Uma aplicação pouco utilizada do TiO_2 como fotocatalisador é a redução do NO_3^- em meio aquoso ou do NO em uma solução saturada (SOWNYA, 2015). Durante a redução do NO a NH_4^+, ocorrem reações sucessivas com elétrons provenientes da banda de condução do semicondutor e prótons oriundos de ácidos usados como aditivos de reação, tais como ácido fórmico e ácido oxálico (SOWMYA, 2015). Durante o processo de redução, a concorrência da reação de captura de elétrons pelo O_2 pode reduzir a atividade fotocatalítica e o uso de compostos para capturar buracos e aumentar a disponibilidade de elétrons é bastante comum (HONORIO, 2020).

Uma das principais limitações do fotocatalisador TiO_2 é a rápida recombinação de pares elétron-buraco fotogerados (ZHANG, 2021). Para melhorar o efeito de degradação fotocatalítica, diferentes estratégias podem ser usadas como o uso de co-catalisadores. Desse modo, alguns trabalhos foram publicados utilizando TiO_2 com diferentes metais impregnados, como Cu, Pt, Au e Ag (HIRAKAWA, 2017). Challagulla et al. reportam que o uso de metais nobres, associados ao metanol como compostos para capturar buracos, leva à formação de H_2, gerando uma baixa reatividade na redução do nitrato (CHALLAGULLA, 2017). Recentemente, Caswell et al. avaliaram o efeito do uso de

partículas de TiO_2 decoradas com Ag ou Au como co-catalisadores para a redução de nitrato na presença de ácido fórmico (CASWELL, 2020). Os metais foram depositados por impregnação de solução, seguida de calcinação. Os resultados indicaram uma alta seletividade para formação de N_2, especialmente para concentrações de Au ou Ag acima de 0.4 % em massa. A formação de amônio não foi observada quando Ag foi usada como co-catalisador. Por outro lado, Bahadori et al. encontraram uma maior seletividade para Ag/TiO_2, a partir da otimização do pH da solução, que pode alterar os intermediários de reação formados.

Um aspecto importante sobre a fotocatálise é a compreensão acerca das mudanças nos processos fotocatalíticos em decorrência da deposição da prata na superfície do dióxido de titânio. Espera-se que a Ag depositada na superfície do óxido doe elétrons para o O_2, gerando os superóxidos (HONORIO, 2020). Uma forma de se avaliar as espécies reativas que atuam na fotocatálise é através de substâncias que reagem com essas espécies (denominados *scavengers*), retirando-as da solução e reduzindo a atividade fotocatalítica. A formação de radical hidroxila pode ser avaliada a partir da reação com ácido tereftálico, que leva à formação do ácido hidroxitereftálico, detectada em solução devido à sua luminescência (BUDARZ, 2017). Essa metodologia é bem estabelecida na literatura e permite prever se um determinado material apresentará boa atividade fotocatalítica, uma vez que o radical hidroxila é a principal espécie oxidante formada durante a fotocatálise. O radical hidroxila pode ser formado tanto a partir dos elétrons, após reação com O_2 em condições ácidas, quanto a partir dos buracos, após reação com moléculas de água. Nos trabalhos anteriores, publicados pelo nosso grupo de pesquisa (HONORIO, 2020) (TEIXEIRA, 2019), para retirar elétrons da solução, foram utilizados íons prata, enquanto a retirada dos buracos foi feita com ácido fórmico ou com EDTA.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Obter compósitos Ag/TiO_2 por fotodeposição da Ag, e aplicar na redução de NO_3^- em meio aquoso. Avaliar a participação das espécies radical hidroxila (•OH), elétron (e^-)

e buracos (h^+) fotogerados no processo fotocatalítico do compósito Ag/TiO_2, através da utilização de marcadores que interajam com essas espécies.

2.2. Objetivo específico

a. Sintetizar o compósito Ag/TiO_2 por fotodeposição da Ag;
b. Caracterizar o TiO_2 e os compósitos utilizando as técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, potencial zeta e espectrofotômetro de fluorescência.
c. Aplicar os materiais nos testes fotocatalíticos para redução de nitrato em diferentes tempos de reação.
d. Avaliar a influência de buracos e elétrons na atividade fotocatalítica do TiO_2 e do compósito Ag/TiO_2, utilizando marcadores para determinar as espécies reativas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

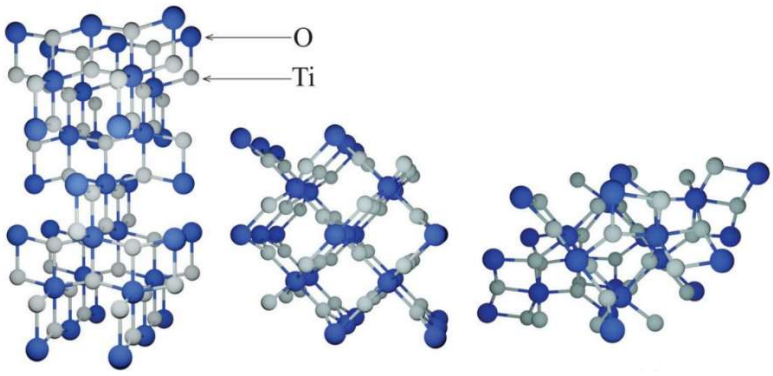
3.1. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio, também conhecido como titânia, é um óxido de metal de transição, o titânio, que ocorre naturalmente com a fórmula química TiO_2. A estrutura cristalina do TiO_2 é classificada principalmente como anatase, broquita ou rutilo (figura 1). Em condições ambiente, o rutilo mostra a maior estabilidade termodinâmica, enquanto a anatase torna-se mais estável que o rutilo quando o diâmetro da partícula se torna menor que 14 nm. A anatase também é tem maior cinética de cristalização, sendo formada antes do rutilo.

As estruturas dos polimorfos são baseados nos arranjos octaédricos, TiO_6. Eles diferem entre si com base na montagem 3D octaédrica e os graus de distorção. A célula unitária convencional da estrutura tetragonal anatase é composta por 12 átomos, e seu octaedro tem distorção ortorrômbica. A estrutura rutilo é composta por 6 átomos e seu octaedro é ligeiramente ortorrômbico. Devido a essas estruturas de rede características, as estruturas de bandas eletrônicas e as densidades diferem umas das outras. Com base nestas propriedades e a alta mobilidade do par elétron-buraco, verifica-se que há uma eficiência fotocatalítica superior para a anatase sob irradiação UV (PEIRIS, 2021).

Das três fases da titânia, a atividade fotocatalítica da anatase e do rutilo são mais reportadas, enquanto broquita é menos relatado como um fotocatalisador, devido à dificuldade de síntese na forma pura. Um efeito sinérgico na atividade fotocatalítica também pode ser encontrado a partir de uma mistura destas fases. Anatase/rutilo mostram maior fotoatividade ao migrar elétrons fotoexcitados do rutilo para a anatase, deixando os buracos para trás, suprindo assim efetivamente a recombinação desses portadores de carga fotogerados. Além disso, a menor fotoatividade do rutilo é compensada pela migração de elétrons. As misturas de anatase/broquita e rutilo/broquita também apresentam maiores taxas de degradação da fotocatálise (SINGH, 2021).

Figura 1 - Estrutura dos cristais polimorfos de TiO_2 – anatase, rutilo, broquita.



Anatase Rutilo Broquita

Fonte: PEIRIS, 2021.

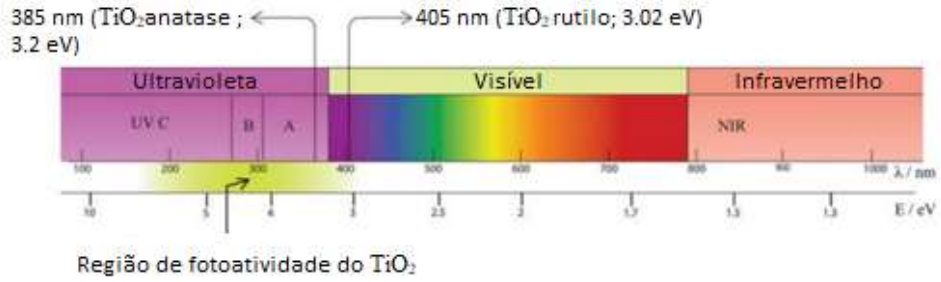
3.1.1. TiO_2 Modificado

Uma das principais limitações da fotocatálise baseada em TiO_2 puro é o seu amplo band gap. Assim, a fotoatividade só é possível através da radiação UV. A luz solar consiste em 50% de radiação infravermelho, 40% de radiação visível e apenas 10% de radiação ultravioleta (figura 2). Com isso, o TiO_2 é incapaz de aproveitar ao máximo a luz solar. A outra limitação é a rápida recombinação de elétrons e buracos fotogerados. Por isso, a eficiência fotocatalítica do TiO_2 em aplicações baseadas em energia solar permanece baixa.

A superação dessas restrições se dá pela dopagem com não-metais ou metais, a incorporação de metais e a sensibilização por corantes. Essas modificações ampliam o alcance absorvido da faixa de comprimento de onda estreitando o intervalo de bandas e suprimindo as reações de recombinação por separação eficiente de carga que leva a maior

atividade catalítica (CHINESE, 2021). No presente caso, a prata foi usada como co-catalisador, após deposição na superfície do TiO_2.

Figura 2 - Espectro de absorção para atividade fotocatalítica do TiO_2.



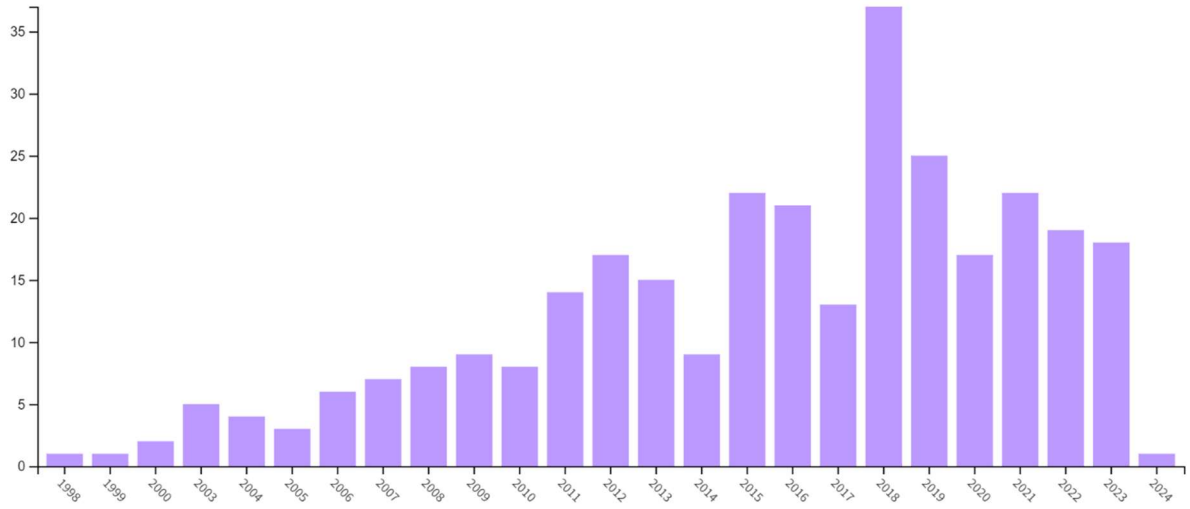
Fonte: CHINESE, 2021.

3.1.2. Compósitos Ag/TiO_2 obtidos por fotodeposição

Além de utilizar a fotocatálise para degradar poluentes, também é possível utilizar um processo semelhante para obter os nanocompósitos – a fotodeposição. Desse modo, a redução fotoquímica já vem sendo estudada extensivamente desde a década de 80, e é considerada uma forma eficiente de sintetizar nanopartículas diretamente em semicondutores.

Através de uma pesquisa no sistema *Web of Science* foi encontrado um enorme número de publicações, que está representado na figura 3, com as palavras-chave em inglês: fotocatálise, TiO_2, Ag e fotodeposição, confirmando que a metodologia é bem estabelecida. O primeiro artigo publicado foi de Fujushima em 1988, com o título "Fotólise flash altamente sensível com guias de ondas ópticas: fotodeposição de prata em TiO_2 particulado da solução". Ele utilizou a fotodeposição de Ag^+ de solução aquosa em TiO_2 particulado como um sistema modelo para desenvolver uma nova rota sintética para macrociclos (FUJISHIMA, 1988). O segundo artigo publicado em 1991, relata o efeito dos depósitos da prata na atividade fotocatalítica de amostras de dióxido de titânio para desidrogenação ou oxidação de 2-propanol (SCLAFANI, 1991).

Figura 3 - Publicações entre os anos de 1988 e 2024, relatadas ao processo do Ag/TiO_2 por fotodeposição.



A deposição fotocatalítica é realizada na presença de íons metálicos, partículas do semicondutor e eliminadores de buracos. Após a irradiação, os elétrons fotogerados reduzem os íons de metais adsorvidos na superfície do semicondutor formando aglomerados de metal, tais como nanopartículas de Ag, por meio de um processo de redução. Compósitos de Ag/TiO_2 sintetizados por deposição fotocatalítica exibem fortes absorções com as nanopartículas de Ag uniformemente depositados no semicondutor (ALBITER, 2015).

3.2. Fotocatálise

Um dos tratamentos que vem crescendo no ramo da ciência é o uso da fotocatálise, que permite a fotodegradação de diversos poluentes, utilizando a radiação UV ou visível. O princípio da fotocatálise envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Em semicondutores, a distância entre a posição da banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) é denominada *band gap* e determina a capacidade do material semicondutor no processo de absorção de luz e, consequentemente a sua capacidade de redução e oxidação. No semicondutor, esse band gap, tem energia menor ou em torno de 3 eV.

A viabilidade termodinâmica das reações oxidativas e redutivas é baseada nos potenciais redox das espécies adsorvidas em comparação com o CB e o VB do semicondutor. Em geral, o potencial redox das espécies doadoras de elétrons adsorvidas deve ser comparativamente mais negativo que o VB do TiO_2, passando por um processo de oxidação, enquanto as moléculas

aceitadoras de elétrons devem conter um potencial redox que é mais positivo que o do CB do TiO_2, o que leva a um processo de redução (PEIRIS, 2021).

Em geral, a reação fotocatalítica do TiO_2 inclui vários processos básicos, como formação de portadores de carga, separação, relaxamento, captura, transferência, recombinação e transporte, como descrito a seguir. Como mostrado na representação da figura 4, a absorção de fótons com energia superior ao band gap resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um buraco (h^+) na banda de valência e um elétron (e^-) na banda de condução. Os pares de elétrons (e^-) e buracos (h^+) fotogerados participam do processo redox a partir de reações com espécies adsorvidas que formam radicais superóxido ($\bullet O_2^-$) e radicais hidroxila ($\bullet$OH). A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco, o qual resulta na liberação de calor. A ativação do TiO_2 pela luz UV pode ser escrito a partir das equações 1 – 4. (NOGUEIRA, 1997).

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2\ (e^-_{BC} + h^+_{BV}) \quad \text{(eq. 1)}$$

$$h^+ + H_2O_{ads.} \rightarrow HO\bullet + H^+ \quad \text{(eq. 2)}$$

$$h^+ + OH^-_{ads.} \rightarrow HO\bullet \quad \text{(eq. 3)}$$

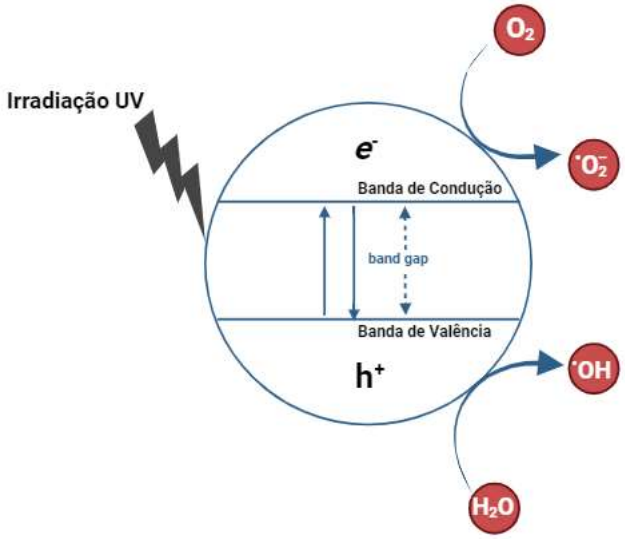
$$TiO_2\ (e^-_{BC} + h^+_{BV}) \rightarrow TiO_2 + \Delta \quad \text{(eq. 4)}$$

O mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2{\cdot}^-$, $HO_2{\cdot}$, etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados como detalhado nas equações 5 – 6.

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2\bullet^- \quad \text{(eq. 5)}$$

$$O_2\bullet^- + H^+ \rightarrow HO_2\bullet \quad \text{(eq. 6)}$$

Figura 4 - Esquema representativo da reação fotocatalítica em um semicondutor.



Fonte: autoria própria no programa BioRender.

Muitos metais como Pd, Pt, Rh, Ru e Ag e eliminadores de buracos como metanol, etanol, EDTA, ácido oxálico, oxalato de sódio, ácido fórmico, sacarose e ácido húmico têm sido empregados para aumentar a eficiência fotocatalítica do semicondutor (ZHANG, 2007). Ultimamente, nanopartículas semicondutoras de Ag despertaram muito interesse em fotocatálise. As nanopartículas de Ag podem capturar os elétrons excitados de dióxido de titânio, evitando a recombinação elétron/buraco (ZHANG, 2021).

3.2.1. Redução de nitrato por fotocatálise

A ampla utilização de fertilizantes nitrogenados eleva nitrato nas águas naturais, causando eutrofização e apresentando grandes riscos à saúde (CHEN et al., 2019). A troca iônica é comumente usada para remover nitrato de lençóis freáticos, no entanto, a regeneração da resina produz resíduos de salmoura que requerem descarte. A redução de nitrato a gás nitrogênio (N_2), também conhecido como desnitrificação, é outra abordagem para remover nitrato de lençóis freáticos (ALBITER, 2015).

Segundo Heather (2018, p. 604), a redução de nitrato por fotocatálise direta utilizando radiação ultravioleta é termodinamicamente viável, mas não é cineticamente favorável para a produção de N_2. Isso se deve ao maior rendimento quântico da

fotocatálise do nitrito, que pode ser tanto redutor quanto oxidativo. As reações que ocorrem durante o processo fotocatalítico são apresentadas a seguir:

$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (eq. 7)

$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$ (eq. 8)

$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (eq. 9)

$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$ (eq. 10)

O TiO_2 com estrutura rutilo apresenta fase ativa na redução do nitrato e possui maior seletividade (a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas) (HONORIO, 2020). Por sua vez, devido à baixa atividade do TiO_2, com estrutura anatase, o uso de um metal como co-catalisador é necessário para a redução fotocatalítica do NO_3^-.

Recentemente, foi observado em um estudo que o ácido oxálico, adicionado a uma suspensão de TiO_2 contendo NO_3^-, atua como um eliminador de buracos (h^+) e acelera a redução fotocatalítica do NO_3^- em amônia (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+) (eq. 11) (HIRAKAWA, 2017).

$NO_3^- + 4\ C_2H_4^{2-} + 10\ H^+ \rightarrow NH_4^+ + 8\ CO_2 + 3\ H_2O$ (eq. 11)

Também foi observado que o uso de um capturador de buracos, como o ácido fórmico (eq. 17), leva a uma redução no pH e uma produção das espécies radicais CO_2^- que podem reduzir o nitrato (CASWELL, 2020).

$2HCOO^-_{(ads)} + h^+ \rightarrow CO_2 + \bullet COO^- + H_2$ (eq. 12)

Nesses casos, podem ocorrer as reações 13 a 17

$NO_3^- + 5\bullet COO^- + 6H^+ \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 5CO_2 + 3H_2O$ (eq. 13)

$NO_2^- + 3\bullet COO^- + 4H \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3CO_2 + 2H_2O$ (eq. 14)

$NO_2^- + 6\bullet COO^- + 8H^+ \rightarrow NH_4^+ + 6CO_2 + 2H_2O$ (eq. 15)

$NO_3^- + 8\bullet COO^- + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O + 8CO_2$ (eq. 16)

$NO_3^- + \bullet COO^- + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O + CO_2$ (eq. 17)

Em estudo recente (CASWELL, 2020), alguns fotocatalisadores foram propostos para redução de nitrato, incluindo vários sistemas diferentes de M/TiO_2 (M = Cu, Fe, Pt, Pd, Au, Ag, Sn). Para catalisadores de TiO_2 modificados com Au, a atividade mais alta foi medida com 0,2% em massa de TiO_2/Au enquanto que uma carga de metal mais alta de 0,4% foi necessária para o Ag/TiO_2. Os autores concluíram que decorar a titânia com nanopartículas plasmônicas é um método versátil que promove a formação de uma barreira tipo Schottky entre o semicondutor e a nanopartícula metálica.

3.2.2. Fotocatalisadores a base de Ag/TiO_2

Até o momento, o TiO_2 decorado com prata (Ag/TiO_2) se destacou como o fotocatalisador mais promissor da degradação do nitrato em soluções aquosas, exibindo altas taxas de reação. O estudo desses catalisadores indicou que a redução por CO_2 gerado por fotoespécies resulta exclusivamente na formação de N_2 (CASWELL, 2020).

No estudo de Albiter et al. (2015), os catalisadores Ag/TiO_2 foram preparados por fotodeposição usando diferentes precursores de Ag. A distribuição homogênea da adição de Ag sobre a titânia permite a separação eficaz do par elétron/buraco para melhorar a atividade fotocatalítica para degradação de corante. No entanto, além da formação de nanopartículas de Ag, esses autores identificaram a presença de Ag_2O nas amostras preparadas com diferentes precursores de Ag. Os autores também evidenciaram uma mudança de coloração nas amostras de Ag/TiO_2 quanto expostas ao ar atmosférico, possivelmente devido à oxidação de Ag e formação de Ag_2O, como indicado nas Eqs. (18) e (19) (ALBITER, 2015).

$$4\ Ag^0 + O_2^- \rightarrow 2\ Ag_2O + e^- \qquad \text{(eq. 18)}$$

$$2\ Ag^0 + O^- \rightarrow Ag_2O + e^- \qquad \text{(eq. 19)}$$

O projeto de fotocatalisadores eficientes constituídos por metais de transição nobres, como prata, ouro, platina, etc., tem sido extensivamente estudado. A dispersão de Ag na superfície de um semicondutor foi considerada uma estratégia altamente eficaz e é fortemente recomendada devido a excelente ressonância plasmônica de superfície e a capacidade de separação de elétrons na interface do metal nobre e o semicondutor. A ressonância plasmônica aumenta drasticamente a capacidade de absorção do

fotocatalisador desenvolvido, resultando em melhor desempenho catalítico (WANG et al. 2018; FAISAL et al. 2021). Segundo o estudo de Faisal, o efeito plasmônico melhora a separação efetiva de portadores de cargas fotogeradas, levando a produção efetiva e excessiva de ânios radicais superóxidos e radicais hidroxilas, que são considerados agentes destrutivos vitais para a remoção de poluentes alvo (FAISAL, 2022).

Alguns trabalhos encontrados na literatura envolvendo fotocatalisadores a base de Ag/TiO_2 estão listados na tabela 1.

Tabela 1 - Trabalhos envolvendo fotocatalisadores a base de Ag/TiO_2.

Aditivo	Tempo	Irradiação	Conversão	Produto	Referência
Ác. Fórmico	120 min	UV	95%	N_2	(SREEKALA, 2023)
Ác. Fórmico	240 min	UV	23,5%	N_2	(CONTE, 2022)
Ác. Acético	120 min	UV	33%	NO_2^-/NH_4^+	(SHEYDAEI, 2021)
H_2SO_4	120 min	UV	93%	N_2	(WANG, 2020)
Ác. Fórmico	60min	UVA/Visível	77%	NH_4^+/N_2	(HÉRISSAN, 2017)
Ác. Fórmico	40 min	UV-Visível	96%	NH_4^+	(STOLYAROVA, 2016)
Ác. Fórmico	30min	UV	98%	NH_4^+	(ZHANG, 2005)

4. METODOLOGIA

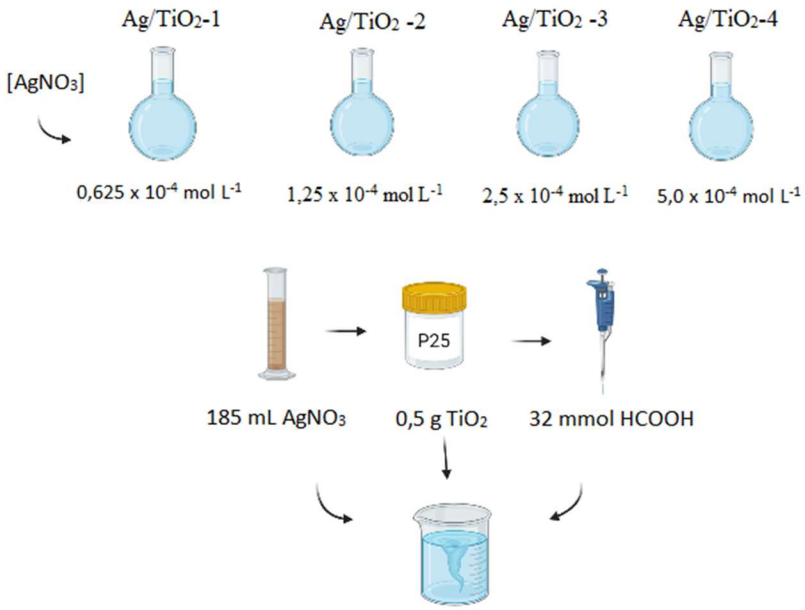
4.1. Preparação do fotocatalisador

TiO_2 comercial (P25 – Evonik) foi utilizado como fotocatalisador e foi calcinado a 800ºC por 2 h para efetuar transição de fase de anatase a rutilo.

O compósito de Ag/TiO_2 foi preparado pelo método de fotodeposição, através de uma reação fotocatalítica que durou cerca de 2 h, sob radiação UVC. Foram irradiadas soluções de 185 mL, com diferentes concentrações de $AgNO_3$ ($0{,}625 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, 1,25

x 10^{-4} mol L^{-1}, 2,5 x 10^{-4} mol L^{-1}, 5,0 x 10^{-4} mol L^{-1}), 0,5 g de TiO_2, 32 mmol de HCOOH e fluxo de N_2, em cada reação, conforme esquematizado na Figura 5.

Figura 5 - Preparação do compósito de Ag/TiO_2 por fotodeposição.



Após a fotodeposição, a suspensão foi levada para centrifugação para separação do sólido e depois para a estufa a uma temperatura de 67ºC, para secagem do pó. Em seguida foi feita a maceração e o pó resultante passou por uma peneira 200 mesh para desaglomeração.

As propriedades físico-químicas dos compósitos foram determinadas através da difração de raios-X (DRX) empregando-se uma difratômetro XRD-6000 Shimadzu; os espectros no infravermelho foram obtidos com um IRPrestige-21, da Shimadzu; os Espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro micro Raman Invia, da Renishaw; os espectros no UV-visível foram obtidos usando um UV-2550/Shimadzu com faixa espectral de 190-900 nm. A partir desses espectros, foi determinado o valor de band gap do material, utilizando o método de Wood e Tauc.

A energia do band gap de um semicondutor descreve a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Uma determinação precisa da energia do band gap é crucial na previsão das fotoquímicas dos semicondutores. Em particular, este parâmetro é relacionado quando são discutidas as

propriedades fotocatalíticas dos semicondutores. Em 1996, Tauc propôs um método para estimar a energia do gap de semicondutores amorfos usando espectros de absorção óptica, a partir da equação 20.

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \qquad \text{(eq. 20)}$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do gap e B é uma constante; O fator ν depende da natureza da transição eletrônica e é igual a ½ ou 2 para os intervalos de bandas de transição direta e indireta (MACYK, 2018).

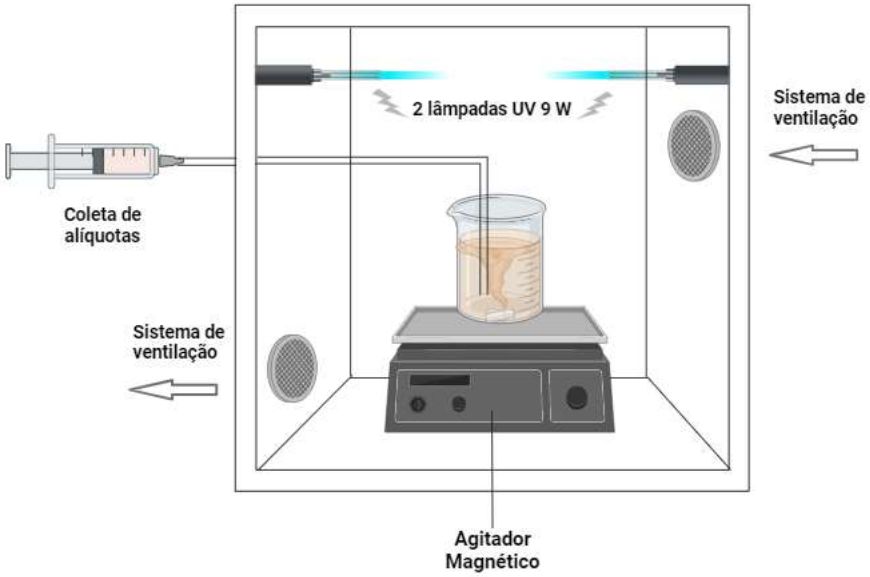
As imagens de microscopia foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-EC) da TESCAN modelo LYRA XMH, acoplado a um sistema de análise EDS (espectroscopia de energia dispersiva) da Oxford, modelo AESTDP20. O potencial zeta foi medido em diferentes valores de pH usando um Malvern Zetasizer (DSL) Nano ZS para determinar o ponto de carga zero (PCZ). Para a análise do potencial zeta, suspensões de concentração 0,1 g L^{-1} foram preparadas, sendo que todas as suspensões foram levadas ao ultrassom por 5 minutos, e em seguida foram ajustados os valores de pH utilizando HNO_3 (0,1 mol L^{-1}) ou NaOH.

4.2. Teste fotocatalítico de redução do nitrato

Os testes para obtenção da amônia foram feitos através da redução de NO_3^-, utilizando a metodologia descrita por Hirakawa (HIRAKAWA, 2017). As avaliações das atividades fotocatalíticas dos materiais na redução do nitrato foram realizadas em um reator de quartzo, sob irradiação UVC, a partir da solução de KNO_3 (1,5 mmol L^{-1}), 100 mg de catalisador, 5,4 mmol de HCOOH e fluxo de gás nitrogênio, sob agitação magnética constante para manter o fotocatalisador em suspensão, por um período de 1 até 12 h.

Antes de iniciar o teste fotocatalítico, a suspensão foi mantida no escuro por 30 minutos com borbulhamento de N_2 para atingir um equilíbrio na adsorção do nitrato na superfície do catalisador e diminuir a concentração de O_2 na água. Uma imagem meramente ilustrativa da montagem do reator é mostrada na figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática do reator utilizado durante a fotocatálise. O cilindro de gás de nitrogênio é ligado ao bolhômetro que recebe o gás e o direciona para o reator durante o processo de fotocatálise, em agitação constante.



Após a reação, foi realizada a centrifugação das amostras para separação do semicondutor. Também foi efetuada uma reação sem o semicondutor, para referência. O sobrenadante foi analisado por espectroscopia UV-vis, no mesmo equipamento descrito anteriormente. A quantificação do nitrato e do amônio foi realizado conforme descrito na próxima seção.

4.2.1. Quantificação de nitrato e de amônia

Com a ajuda dos kits da Merck, foram avaliadas as concentrações de nitrato e de amônio em solução após reação fotocatalítica. Para isso, foram utilizadas curvas de calibração com determinação das concentrações, com análise em triplicata, através da espectroscopia na região UV-Vis.

A partir da solução estoque de KNO_3 ($1,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), foram realizadas diluições para diferentes concentrações que formaram os pontos da curva: $12,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $10,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $7,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $2,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Esse processo também foi reproduzido para a construção da curva de NH_4^+, por meio de uma solução estoque preparada com o soluto NH_4Cl ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), obtendo as diluições específicas: $7,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, $2,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e $1,0 \times$

10^{-4} mol L^{-1}. A partir das orientações propostas pelo kit da Merck para testes fotocatalíticos, o pH das soluções estoque foram analisadas por um pHmetro, uma vez que a diluição da solução de NH_4Cl deveria estar entre pH 4-13, enquanto as soluções de KNO_3 deveriam estar com pH de 1 a 3. O ajuste foi realizado com algumas gotas da solução de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) (1,0 x 10^{-3} mol L^{-1}).

As instruções para análise, apresentadas no kit, são descritas a seguir, considerando cada solução previamente preparada e a solução após teste fotocatalítico e centrifugação para separação do sobrenadante.

Preparação das soluções para quantificação de NH_4^+:

- Medir 5 mL da solução a ser avaliada;
- Adicionar 0,60 mL da solução 'NH_4 – 1';
- Adicionar 1 "colher" do composto 'NH_4 – 2' (aguardar 5 minutos);
- Adicionar 4 gotas da solução 'NH_4 – 3' (aguardar 5 minutos);

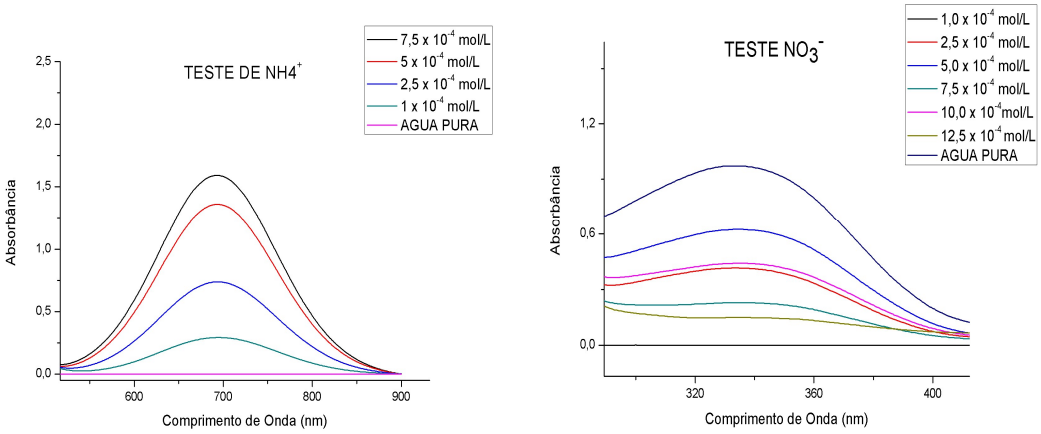
Preparação das soluções para quantificação do NO_3^-:

- Medir 4 mL da solução'NO_3^- - 1';
- Adicionar 0,50 mL da solução a ser avaliada;
- Adicionar 0,50 mL da solução 'NO_3^- - 2';
- Esperar 10 minutos.

Todas as soluções foram analisadas por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu). A partir das soluções preparadas, foi feita construção da curva de calibração, como ponto de partida para o processo. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 7. Após análise das soluções para quantificação do íon NH_4^+, foi visto que a solução possui uma absorbância em 691 nm (figura 7 – a). Uma observação a ser feita é que a solução apresentava uma coloração esverdeada de modo que foi possível analisar a absorbância na região do vermelho com maior precisão, e a partir daí feita a curva de calibração. Para as soluções de quantificação do NO_3^-, foi observada uma absorbância em aproximadamente 340 nm do íon NO_3^- (figura 7 - b).

Figura 7 - a) gráfico analisado através do UV-Vis das diluições dos pontos da solução do íon NH_4^+; b) gráfico analisado pelo UV-Vis das diluições dos pontos da solução do íon NO_3^-.

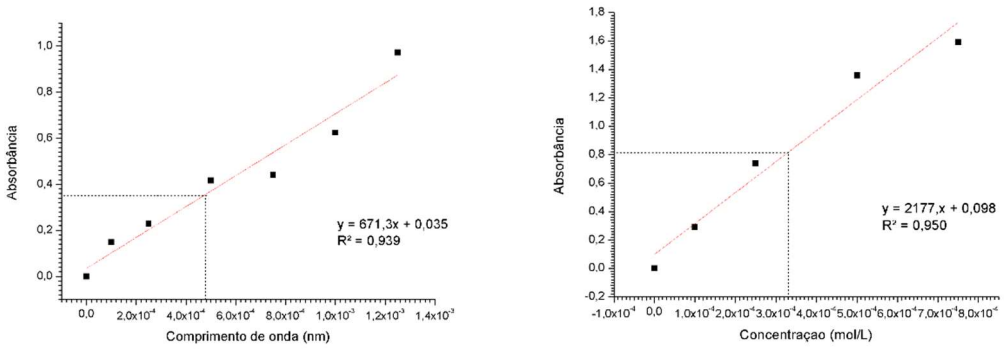
a) b)



A partir dos espectros, foram preparados os gráficos com os valores das concentrações das soluções e a respectiva absorbância, como apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Curvas de calibração: a) NO3-; b) NH4+.

a) b)



A partir das concentrações das soluções experimentais antes e após os testes fotocatalíticos, foram realizados os cálculos de conversão (C) e seletividade a NH_4^+ (S), a partir das equações 21 a 23.

$$\Delta C = [NO_3^-]_i - [NO_3^-]_f \qquad \text{(eq. 21)}$$

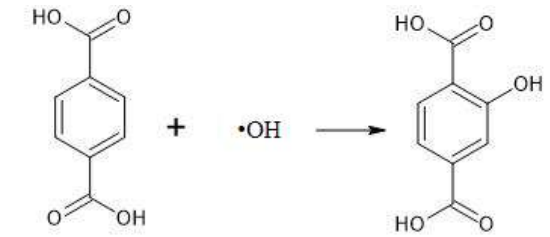
$$C = \frac{\Delta C}{[NO_3^-]_i}\ x\ 100\% \qquad \text{(eq. 22)}$$

$$S = \frac{[NH_4^+]}{\Delta C}\ x\ 100\% \qquad \text{(eq. 23)}$$

A seletividade catalítica é uma medida da extensão da reação em relação a um ou mais produtos desejados, ao invés do total produzido. Normalmente é expressa como a porcentagem do reagente consumido que formou o produto desejado. Industrialmente falando, refere-se ao rendimento que é a quantidade de produto formado por quantidade de reagente consumido. Este rendimento é expresso em base mássica (w/w), na forma percentual.

4.3. Testes fotocatalíticos para avaliação do mecanismo de reação

A foto-hidroxilação do ácido tereftálico (AT) foi usada como sonda para avaliar a formação de radicais hidroxila por Ag/TiO_2, como mostra o estudo de Honório et al. (2020). Esta reação produz o ácido 2-hidroxitereftálico, uma substância fluorescente, como mostra a equação 24.



Ácido Tereftálico 2-hidroxitereftálico (eq. 24)

O teste fotocatalítico foi realizado de acordo com o procedimento descrito por Teixeira et al. (2019) e Ishibashi et. al. (2000), utilizando uma câmara contendo 30 mL de uma solução de AT 0,0004 M em NaOH 0,002 M e 50 mg de catalisador TiO_2 (com uma proporção de 5 mols de P25 para 1 mol de AT), em um recipiente de quartzo sob agitação magnética. As amostras foram colocadas no escuro por 30 min antes dos testes fotocatalíticos, para atingir o equilíbrio de adsorção. Antes da análise, a amostra diluída continha um volume final de 30 mL. Foram retiradas alíquotas de 3 mL de suspensão nos períodos de 15, 30, 60 e 120 min, e centrifugado por 15 min a 7500 rpm, para separação do catalisador. Os testes fotocatalíticos com marcadores foram realizados usando 15 mg de EDTA (para captura dos buracos) e/ou fluxo de N_2 por borbulhamento em um sistema fechado, para retirada do O_2 da solução. Esses testes foram realizados nas mesmas condições descritas acima.

Os espectros de emissão das soluções após fotocatálise foram analisados em um espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F 2500, com comprimento de onda de excitação em $\lambda = 320$ nm e monitoramento em $\lambda = 426$ nm, que corresponde à banda de fluorescência principal do ácido 2-hidroxitereftálico.

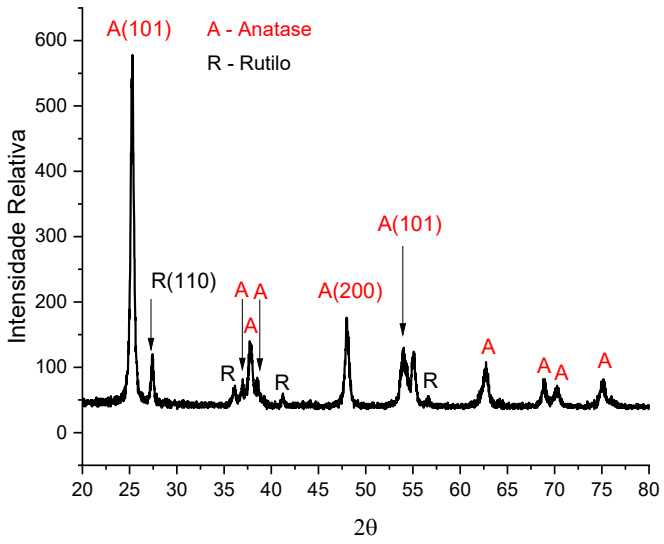
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Redução do nitrato a amônio, utilizando TiO_2 como fotocatalisador

5.1.1. Caracterização do Material

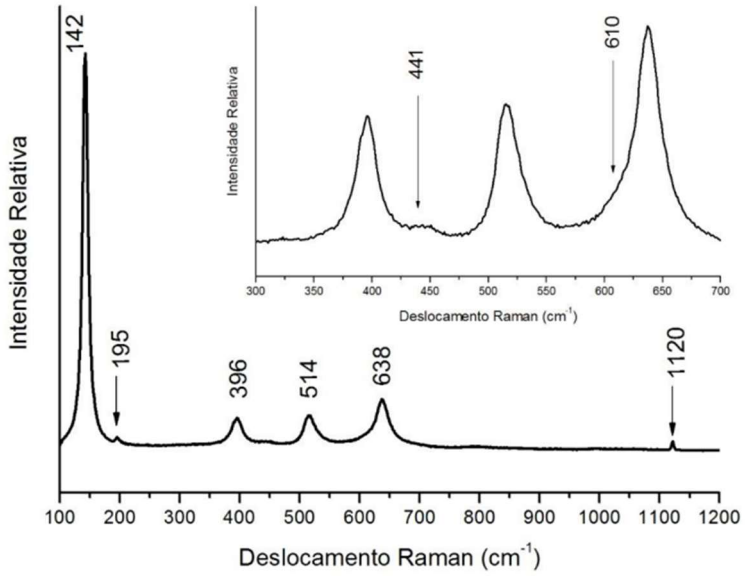
Nessa primeira etapa, o TiO_2 comercial (P25 – Evonik), que contém 80% de anatase e 20% de rutilo, foi utilizado como catalisador nos testes fotocatalíticos de redução de nitrato. A padrão de difração de raios-X do material é apresentado na figura 9. É sabido que o P25 tem um efeito de junção anatase/rutilo com alta eficiência de separação elétron-buraco e portanto, exibe maior atividade fotocatalítica do que as fases puras devido à transferência de elétrons fotogerados, que migram do rutilo à anatase. Porém, a forma anatase é considerada mais ativa, visto que apresenta formação de maior quantidade de *OH do que a forma rutilo (JR., 2012).

Figura 9 - Difratograma de Raios-X da amostra P25, antes da calcinação.

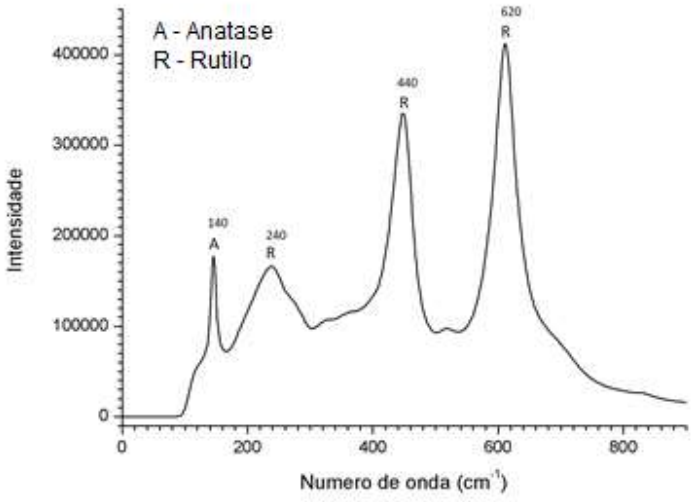


Na figura 10, pode-se confirmar a predominância da fase anatase na amostra P25, sendo que, após calcinação, o material apresenta os picos característicos da fase anatase em 140 cm^{-1} e de rutilo em 240, 440 e 620 cm^{-1}, com uma intensidade significativamente maior, como efeito esperado do processo de calcinação a 800ºC, que leva à transformação de fase anatase → rutilo.

Figura 10 - Espectro Raman para amostra do P25: (a) antes da calcinação (TEIXEIRA, 2015); (b) após calcinação.



(a)

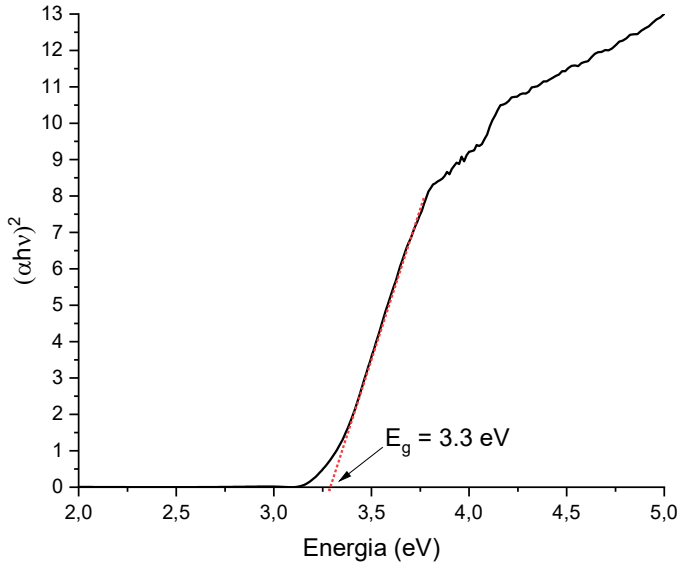


(b)

O espectro de absorção na região do UV-visível do P25, na figura 11, apresenta o valor de band gap de 3,3 eV. Uma das características é o perfil alargado do espectro indica

uma pequena cauda de Urbach o que, provavelmente, é decorrente do caráter nanométrico das partículas deste material. Na literatura, alguns trabalhos reportam que o band gap da anatase é de cerca de 3,2 eV e o do rutilo 3,0 eV, sendo o band gap do P25 já avaliado como 3,0 eV. (MACYK, 2018)

Figura 11 - Espectro UV-Vis do TiO_2.



5.1.2. Testes fotocatalíticos para redução de nitrato

Inicialmente, a P25 não calcinada foi testada, sendo que diferentes condições de testes foram alteradas para se obter as melhores condições de fotocatálise. A partir das concentrações obtidas nas curvas de calibração, foram calculados os valores de conversão de NO_3^- e seletividade a NH_4^+, após 24 h de irradiação, conforme apresentado na Tabela 2. Foi observado um aumento na conversão a partir do ajuste na quantidade do catalisador que inicialmente foram usados 100 mg de P25, e durante o processo foi reduzido pela metade, para 50 mg. A alteração na quantidade de catalisador foi associada à alta turbidez da suspensão mais concentrada. O aumento na concentração do ácido fórmico permitiu aumentar a captura de buracos, além de uma maior produção das espécies radicais de CO_2 que podem reduzir o nitrato (tabela 2). Também foi feito um teste em que, antes de iniciar a degradação, a mistura de reação foi mantida no escuro por 30 minutos com borbulhamento de N_2 para atingir um equilíbrio na adsorção do nitrato na superfície do catalisador e diminuir a concentração de O_2 na água, uma vez que o O_2 retira elétrons fotoexcitados do semicondutor, reduzindo a atividade na redução do nitrato.

Tabela 2 - Resultados dos testes fotocatalíticos para conversão de nitrato em amônio, em diferentes condições de reação.

CONDIÇÕES	$[NO_3^-]$	$[NH_4^+]$	CONVERSÃO	SELETIVIDADE
100mg de P25; 5,4 mmol HCOOH)	$9,7 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$	35%	6,4%
30min agitação; 100mg P25; 16,2 mmol HCOOH)	$8,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	46%	9,3%
30min agitação; 75 mg P25; 16,2 mmol HCOOH)	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$	47%	9,3%
30min agitação; 50 mg P25; 16,2 mmol HCOOH)	$4,8 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	68%	22%

Para verificar qual teria melhor rendimento fotocatalítico, se o P25 calcinado a 800ºC ou o P25 puro, foram realizados testes nos tempos de irradiação de 1, 2 e 3 h (tabela 3). A redução do NO_3^- no processo utilizando P25 não calcinado foi mais propício para a produção de NH_4^+, na reação fotocatalítica, apesar de dados da literatura indicarem que o rutilo leva a uma maior seletividade para o amônio (HIRAKAWA, 2017).

Após alguns testes, e remoções de alíquotas entre 1 h e 12 h de irradiação, verificou-se que não era necessário muito tempo de reação, pois após 3 h já ocorria uma grande diferença na redução de nitrato, com maior conversão e seletividade (tabela 3). Portanto, a redução do tempo de reação garantiu uma maior seletividade e menor custo, de modo a gerar um produto de interesse comercial, o NH_4^+.

Tabela 3 - Resultados dos testes fotocatalíticos para conversão de nitrato em amônia, na condição de reação de maior conversão (30 min agitação; 50 mg P25; 32 mmol HCOOH), com variação do tempo de reação.

Amostra	Tempo de irradiação	$[NO_3^-]$	$[NH_4^+]$	CONVERSÃO	SELETIVIDADE
P25 calcinada	1 h	$9,9 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-5}$	34%	4,0%
	2 h	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-4}$	27%	11%
	3 h	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-4}$	33%	11%
P25 não calcinada	1 h	$8,5 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	43%	12%
	2 h	$9,4 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	37%	40%
	3 h	$5,3 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	64%	43%
	6 h	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	46%	31%
	9 h	$7,0 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	53%	15%
	12 h	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-4}$	33%	12%

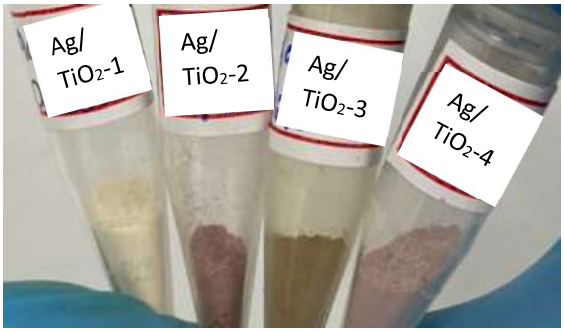
5.2. Redução de nitrato a amônio, usando Ag/TiO_2 como fotocatalisador

5.2.1. Caracterização dos materiais sintetizados

5.2.1.1. Caracterização espectroscópica

Após o processo de fotodeposição, foi observada uma mudança nas cores de cada amostra, como pode ser observado na figura 12, o que ocorre pelo fato de nanopartículas metálicas exibirem propriedades óticas extremamente interessantes. A diversidade das cores observada para esses materiais está relacionada às oscilações dos elétrons de condução, em ressonância com a luz incidente, denominada ressonância dos plasmons de superfície (RPS).

Figura 12 - Amostras sólidas de diferentes concentrações.



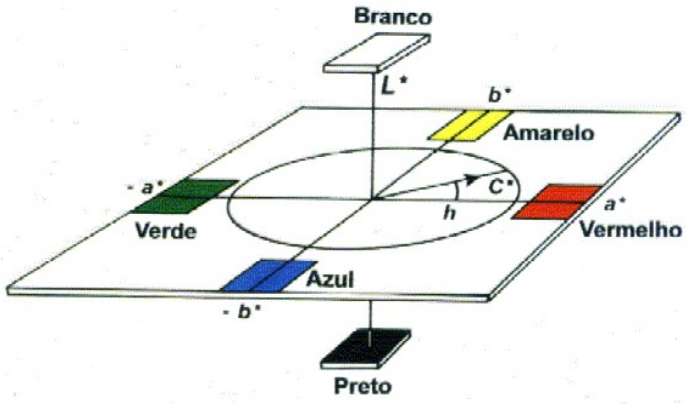
Como resultado da modificação de titânia com prata, os materiais obtidos apresentaram cores e brilho diferentes, como mostrado na Tabela 4, que indica as cores obtidas, com base no sistema CieLab (Figura 13). De acordo com a tabela apresentada, são observados valores positivos de a*, confirmando a cor vermelha, assim como também valores positivos de b*, confirmando a cor amarela, após deposição da prata. Esses valores conduzem as diferentes tonalidades dos materiais dependendo do teor de prata. Vale salientar que a amostra Ag/TiO_2-3 apresentou maior valor para o parâmetro b*, indicando a presença da cor amarela. Enquanto na amostra com Ag/TiO_2-2 apresentou

maior valor em relação ao parâmetro a*. O parâmetro C* está relacionado à intensidade da cor que sofreu variação e foi maior para a amostra com Ag/TiO_2-3.

Tabela 4 *- Coordenadas colorimétricas: luminosidade (L), a* (variação entre verde e vermelho) e b* (variação entre amarelo e azul), para os compósitos sintetizados.*

Amostra	L	a*	b^*	C*	Cor da Amostra
P25	89,64	-0,66	-0,89	1,11	Branca
Ag/TiO_2-1	84,95	2,6	3,58	4,13	Amarelo claro
Ag/TiO_2-2	61,39	13,36	5,89	14,60	Rosa escuro
Ag/TiO_2-3	55,79	7,42	22,96	24,13	Marrom
Ag/TiO_2-4	70,37	8,82	1,80	9,00	Rosa claro

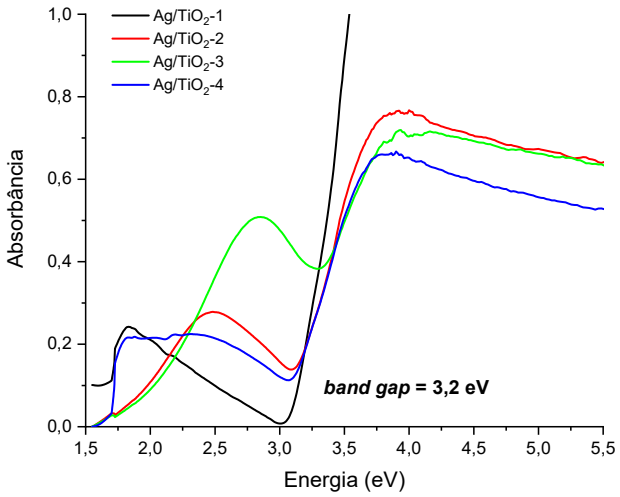
Figura 13 - Cores no sistema L, a, b (Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA).



Fonte: FAZENDA, 1995.

Com o uso da espectroscopia na região do UV-visível (Figura 14), foi possível confirmar a deposição da Ag sobre o TiO_2. De acordo com a literatura, com o aumento do tamanho das partículas de Ag, a banda plasmônica de superfície se torna mais larga e desloca-se para comprimentos de ondas maiores, na região do visível (ALBITER, 2015). Quanto maior a agregação das nanopartículas de Ag, maior será o seu tamanho, que no presente caso, varia conforme as concentrações de $AgNO_3$ no precursor de cada amostra.

Figura 14 - Espectros de UV-vis dos compósitos Ag/TiO_2.

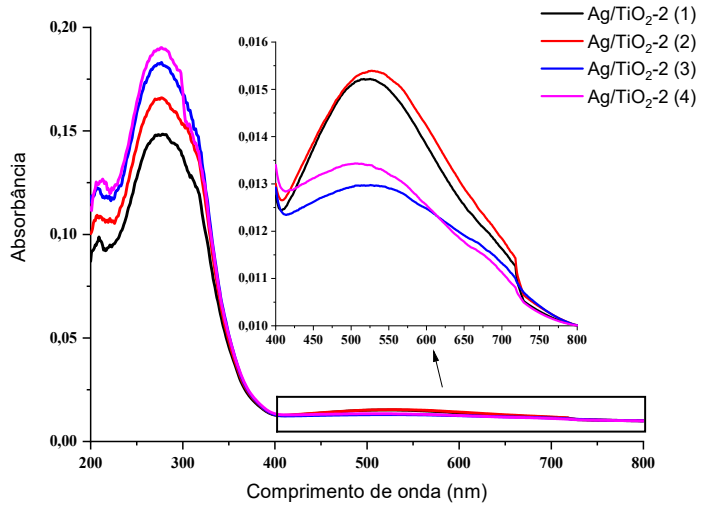


No presente caso, nanopartículas de Ag mostraram picos de absorção alargados, entre 400 e 659 nm, para as amostras Ag/TiO_2-1 e Ag/TiO_2-4; enquanto as amostras Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3 teriam a superfície característica da ressonância de plasmon, com bandas da localização máxima do plasmon em 500 nm e 437 nm, respectivamente, levando a diferentes valores das coordenadas a* e b*, para essas amostras. Essas bandas estariam relacionadas ao tamanho, distribuição e interação química da Ag depositada sobre o TiO_2.

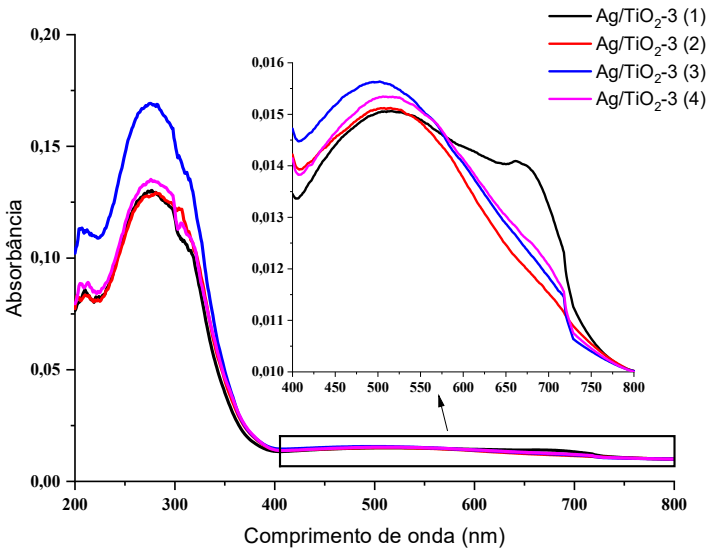
Além da banda na região do visível devido à Ag, observa-se uma banda de absorção intensa no UV, acima de 3,5 eV, referente a transferência de carga ligante metal ($Ti^{4+} \leftrightarrow O^{2-}$) (DONDI, 2006). Foi feito o cálculo do valor de band gap, utilizando a equação de Wood e Tauc (MACYK, 2018), e o valor de 3,2 eV foi obtido para todas as amostras, indicando uma ligeira alteração em relação à P25, antes da deposição da Ag.

Com a ajuda da espectroscopia na região do UV-visível por medida de reflectância, foi realizado um teste de reprodutibilidade para as amostras com banda plasmônica melhor definida - Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3 (figuras 15 a-b). Foi possível confirmar a obtenção do compósito Ag/TiO_2, para cada uma das 4 sínteses realizadas, que possuem um espectro característico da ressonância de plasmon, com bandas de absorção centradas de 510 a 530 nm para o compósito Ag/TiO_2-2 e em 510 nm para Ag/TiO_2-3, que também apresentou maior reprodutibilidade.

Figura 15 - Espectros de UV-vis dos compósitos Ag/TiO_2-2 (a) e Ag/TiO_2-3 (b).



(a)



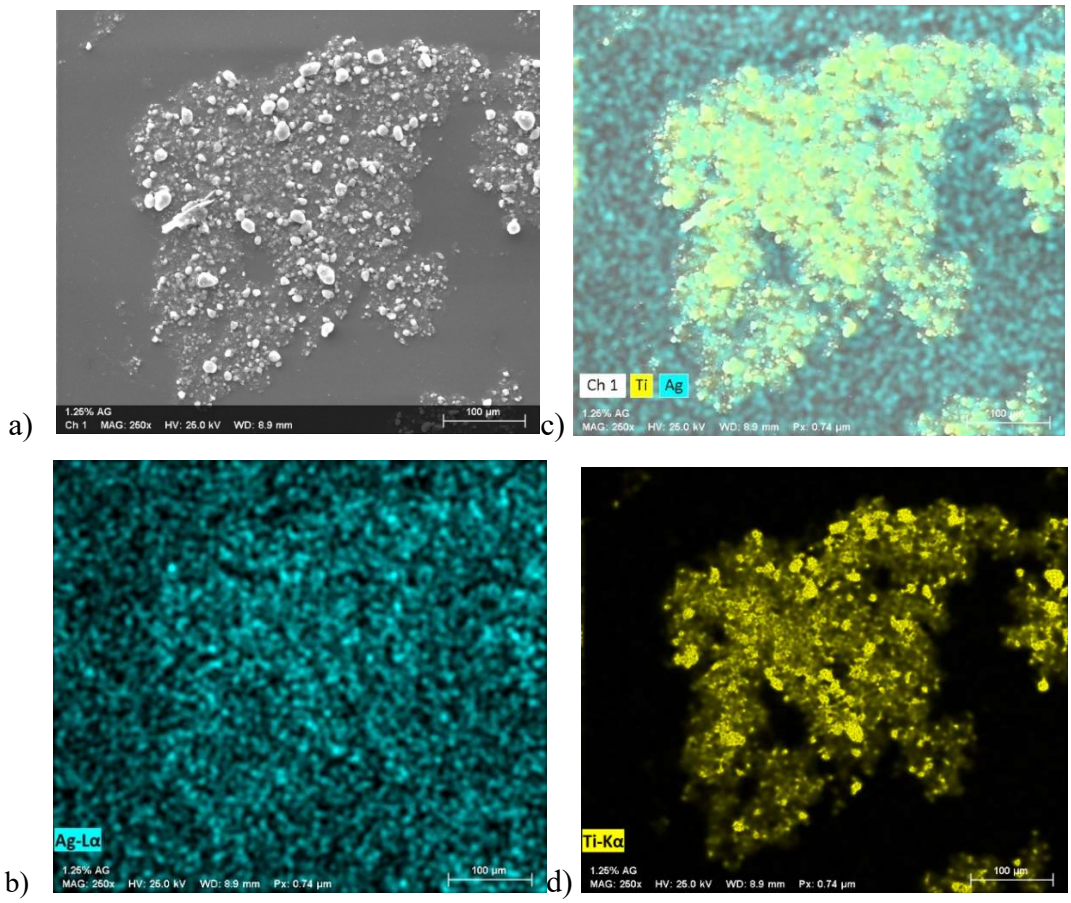
(b)

5.2.1.2. Caracterização morfológica

Análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) foram realizadas nas amostras suportadas em TiO_2, para avaliar as características de distribuição de nanopartículas de prata na superfície da titânia. As amostras de Ag/TiO_2 obtidas foram estudadas a partir do mapeamento EDS. As figuras 16a mostra a morfologia do suporte do TiO_2. Pode-se observar, nas figuras 16b e 16c, que a amostra possui grande

quantidade de Ag, distribuída em toda a superfície da amostra, em algumas partes com maior intensidade e outras com menor intensidade, mas sem deixar de ser predominante em toda a amostra. Na imagem de mapeamento 16c, as cores características do amarelo contendo a titânia e a cor azul a Ag, demonstram que elas se encontram sobrepostas, e evidenciam que a Ag está na superfície da titânia, havendo também partículas de Ag pura que aparentemente são de dimensão bem reduzida. Cabe ressaltar que quanto mais claro for o sinal maior será a quantidade do elemento. Percebe-se, portanto que o MEV-EC, confirmou o processo de fotodeposição da Ag no TiO_2.

Figura 16 - a) Micrografia da amostra Ag/TiO_2-2 obtida por MEV-EC: (b) a (d) Análise química, por EDS.



5.2.2. Testes fotocatalíticos para redução do nitrato

Como é possível observar na tabela 5, a conversão de nitrato foi significativamente alta. A amostra Ag/TiO_2-2 foi a que teve maior conversão. Como a

amostra Ag/TiO_2-3 também apresentou banda plasmônica, essas duas amostras foram escolhidas para avaliação do mecanismo de reação fotocatalítica.

Tabela 5 - Resultados de redução fotocatalítica de nitrato, utilizando os compósitos Ag/TiO_2.

CONDIÇÕES	$[NO_3^-]$	$[NH_4^+]$	CONVERSÃO	SELETIVIDADE
Ag/TiO_2-1	7,81 x 10^{-5}	3,92 x 10^{-5}	94,8%	2,61%
Ag/TiO_2-2	6,49 x 10^{-5}	1,33 x 10^{-4}	95,7%	8,86%
Ag/TiO_2-3	1,0 x 10^{-4}	5,27 x 10^{-5}	93,3%	3,51%
Ag/TiO_2-4	9,94 x 10^{-5}	6,20 x 10^{-5}	93,4%	4,13%
P25	1,39 x 10^{-4}	9,13 x 10^{-5}	90,7%	6,09%

5.3. Avaliação dos mecanismos fotocatalíticos do Ag/TiO_2

Nesta etapa do trabalho foram avaliadas as mudanças nos processos fotocatalíticos em decorrência da fotodeposição da prata na superfície do dióxido de titânio. Inicialmente, as amostras escolhidas para avaliação do mecanismo de fotocatálise foram caracterizadas utilizando difração de raios-X, espectroscopia IV, espectroscopia Raman e medidas de potencial zeta.

5.3.1. Caracterização dos compósitos Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3

5.3.1.1. Difração de raios-X

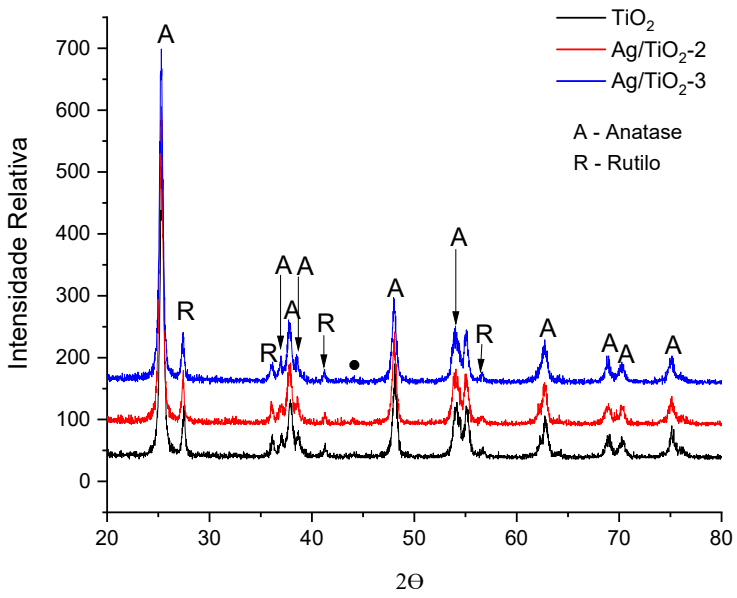
A aplicação da difração de raios-X (DRX) no estudo de materiais está relacionada à caracterização da estrutura cristalina, como também aos parâmetros de rede, tamanho do cristalito, a presença de impurezas, entre outros.

O TiO_2 é encontrado em três diferentes estruturas, rutilo, anatase e broquita. Entretanto, as formas anatase e rutilo são as mais estudadas e utilizadas nas inúmeras aplicações deste semicondutor. A detecção desses dois polimorfos na Figura 17 se deve ao fato que a titânia comercializada pela EVONIK apresenta uma mistura de fases anatase (75%) e rutilo (25%) em sua formulação. Observa-se, portanto, que o processo de fotodeposição não alterou as propriedades estruturais dos materiais.

Analisando a figura 17, foi possível a identificação no difratograma do pico da

prata em aproximadamente 44º, em consonância com a ficha ICDD 01-1167. Por ser um pico de baixa intensidade, pode ser interpretado como consequência da prata metálica depositada na superfície (OLYVEIRA, 2009).

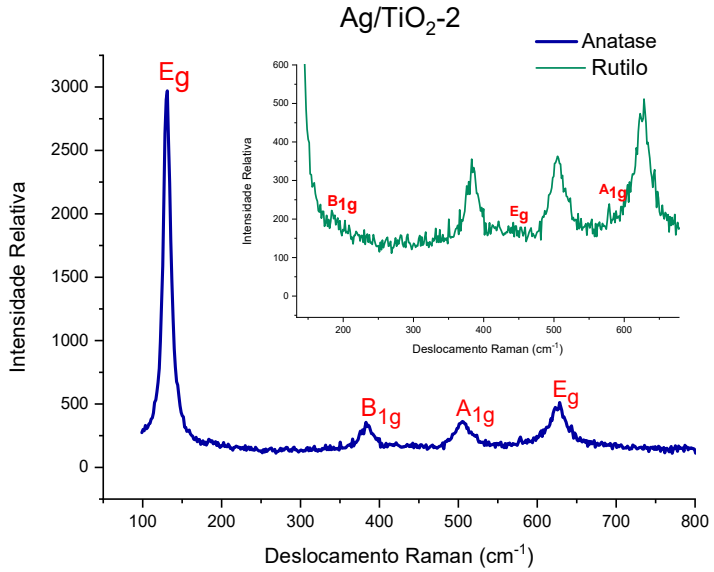
Figura 17 - Padrões de DRX dos compósitos Ag/TiO_2 e TiO_2.



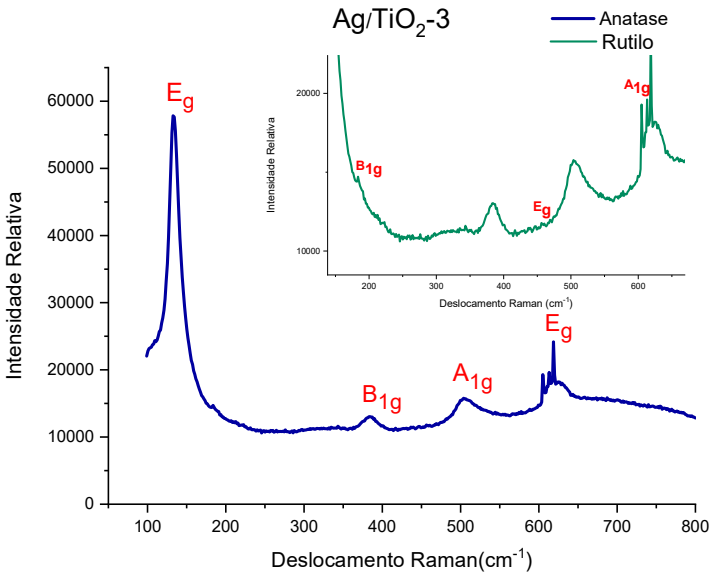
5.3.1.2. Espectroscopia Raman

Para investigar a influência da prata na estrutura eletrônica do TiO_2, foi analisada as amostras de Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3, como mostrado na figura 18, em que se observa que as bandas ativas do TiO_2 estão presente na amostra. De acordo com os resultados, a anatase mostrou uma intensidade de pico maior do que o rutilo, em que os quatro modos ativos característicos da anatase da amostra Ag/TiO_2-2 contendo simetrias E_g, B_{1g}, A_{1g} e E_g foram observadas em 131, 383, 506 e 628 cm^{-1}, respectivamente. Na amostra Ag/TiO_2-3 os picos de estiramento são de 134, 387, 503 e 618 cm^{-1}. Por outro lado, o rutilo TiO_2 exibiu picos de estiramento na amostra Ag1 característicos em 184, 442 e 577 cm^{-1}, que correspondem as simetrias de B_{1g}, E_g e A_{1g}, respectivamente. Já na amostra Ag/TiO_2-3 os picos encontram-se em 184, 458 e 607 cm^{-1} (CHALLAGULLA, 2017).

Figura 18 - Espectro Raman das amostras de Ag/TiO_2-2 (a) e Ag/TiO_2-3 (b).



(a)



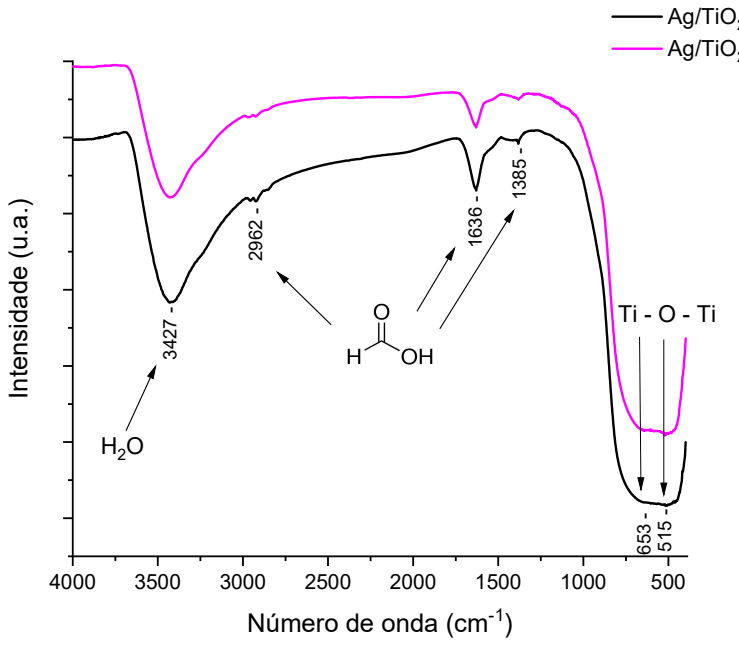
(b)

5.3.1.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV)

A figura 19 nos mostra os espectros no Infravermelho do Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3, que possuem características semelhantes entre si. As bandas em 2962, 1637 e 1385 cm^{-1} tem uma assinatura espectral característica do ácido fórmico, enquanto a banda em 1637 cm^{-1} também identifica a presença de água. Observa-se, ainda, duas bandas principais, uma banda larga em torno de 515 e 653 cm^{-1}, referente a ligação Ti-O-Ti e as banda em 1637 cm^{-1} e 3427 cm^{-1} são referente às moléculas de H_2O presentes na superfície do

óxido. Além disso, todos os picos de TiO_2 foram retidos após a preparação do compósito Ag/TiO_2 o que confirma que não houve alteração estrutural a curto alcance.

Figura 19 - Espectro Infravermelho do Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3.



5.3.1.4. Potencial Zeta (PZ)

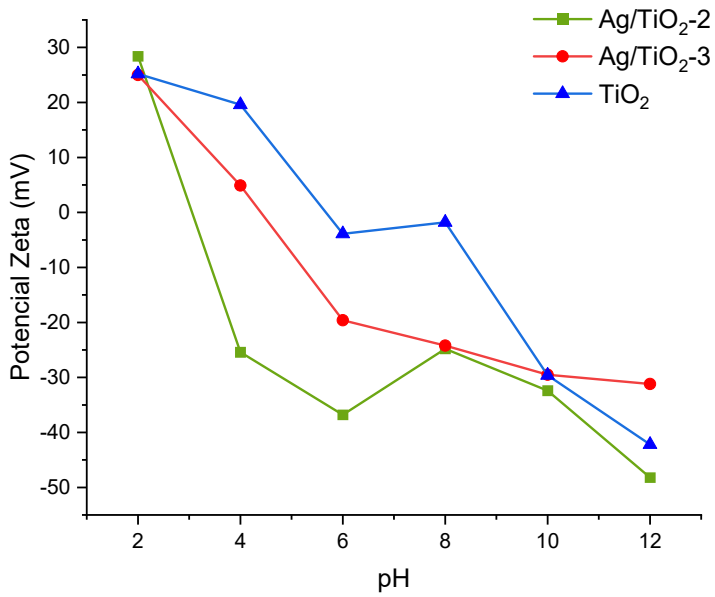
A maioria das partículas que estão em contato com o líquido adquirem uma carga eletrônica em suas superfícies. Esta carga superficial pode exercer forças de atração e/ou repulsão em outras partículas próximas. A deposição de partículas de Ag no TiO_2 leva a mudanças no potencial zeta, por se tratar de uma alteração direta nas propriedades da superfície do TiO_2 (AZOURI, 2022).

A figura 20 mostra a mudança no potencial zeta em função de diferentes valores de pH para os colóides TiO_2 e compósitos de Ag/TiO_2. O comportamento geral do potencial zeta versus pH para todas as amostras é semelhante. O potencial zeta para valores de pH mais baixos é positivo e atinge valores negativos em suspensões de valores de pH mais altos.

O ponto de carga zero (PCZ), identificado como o pH em que o potencial zeta é zero, foi determinado para o TiO_2 com valor de pH 6 a 8,5, e para os compósitos Ag/TiO_2 está em ~3 e ~4,5, para as amostra Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3, respectivamente. O PCZ do

TiO_2 atinge os maiores valores de pH em comparação com os compósitos Ag/TiO_2. A curva dos compósitos de Ag/TiO_2 teve um comportamento semelhante à curva TiO_2, porém a adição de Ag ao TiO_2 leva a uma curva para Ag/TiO_2 que fica abaixo do TiO_2, indicando uma densidade de carga superficial mais negativa, o que confirma a deposição da Ag na superfície do TiO_2.

Figura 20 - Variação do Potencial Zeta do TiO_2 e compósitos Ag/TiO_2.

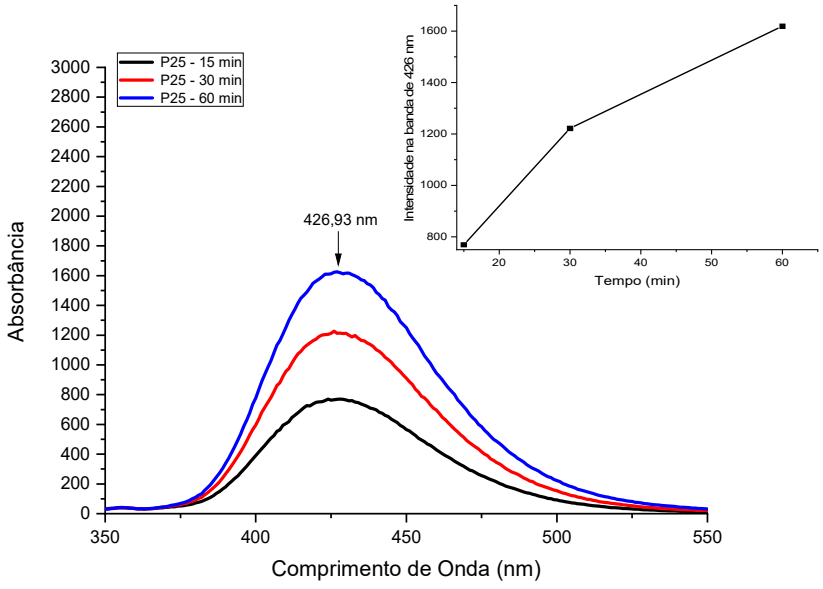


5.3.2. Formação de radicais hidroxila

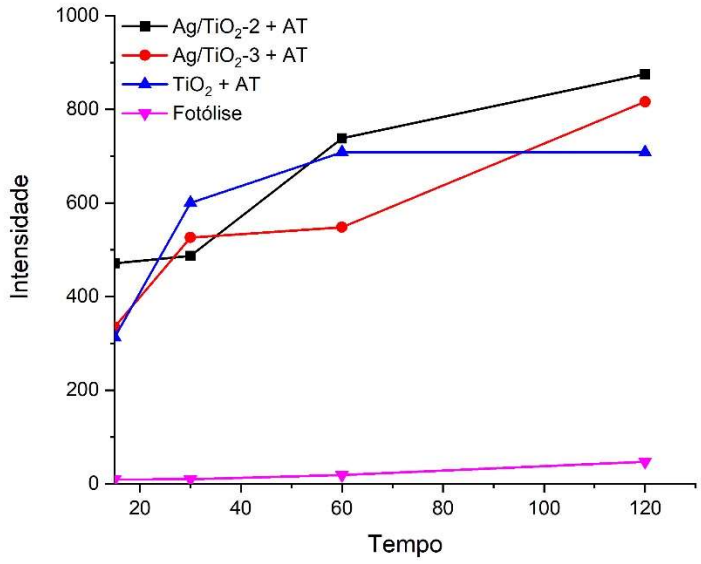
A avaliação da formação do radical hidroxila foi feita pela fotohidroxilação do ácido tereftálico, sendo que após os testes fotocatalíticos, houve um aumento significativo na intensidade da banda luminescente em aproximadamente 427 nm, conforme mostrado a figura 21. De acordo com este resultado, uma grande quantidade de radicais hidroxila é formada durante a irradiação da solução de AT na presença do fotocatalisador P25.

.

Figura 21 - Espectro de fluorescência da solução de AT após irradiação UVC na presença de P25 (a) e dos compósitos Ag/TiO_2 (b).



(a)

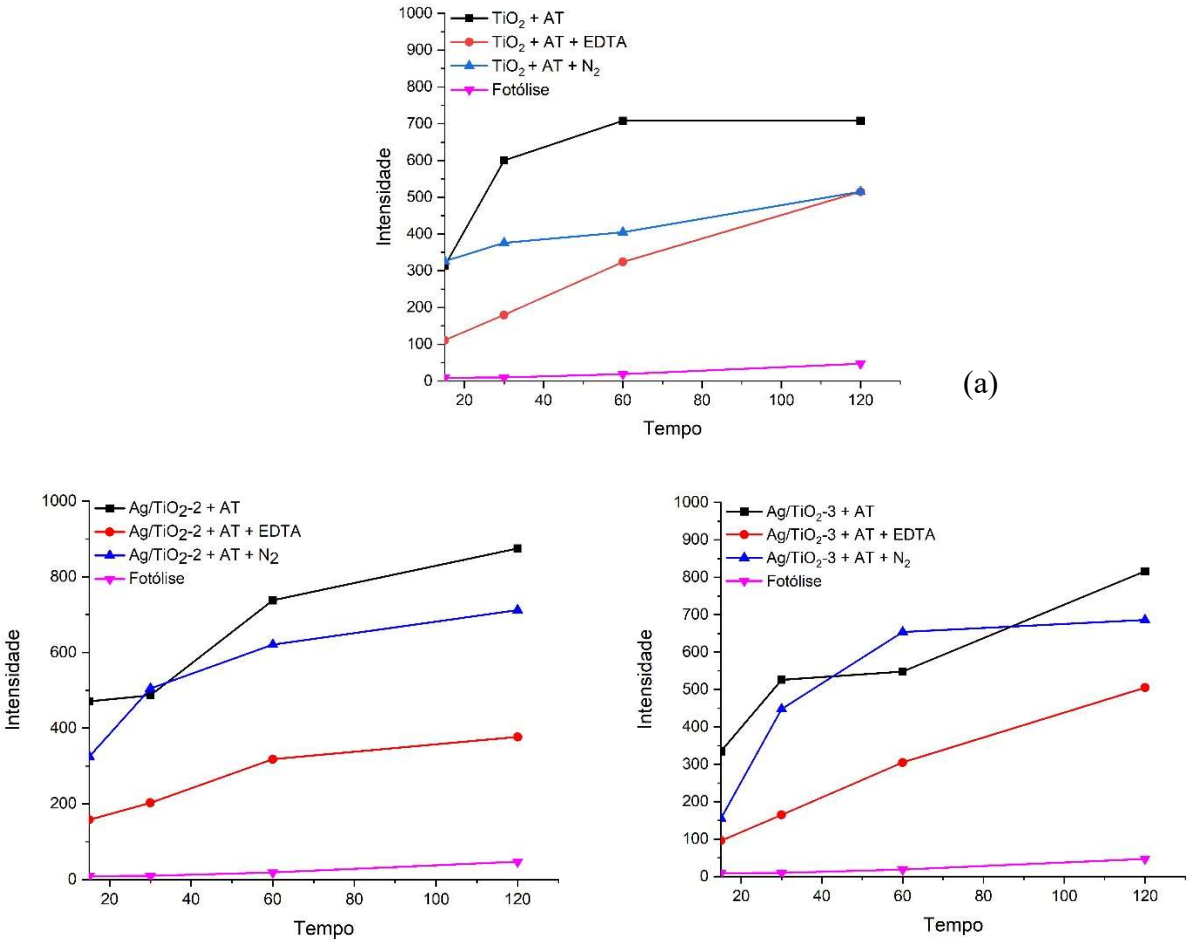


(b)

De acordo com a literatura, a Ag depositada na superfície do óxido doa elétrons para o O_2, gerando os superóxidos e aumento da atividade fotocatalítica, como observado em tempos de reação acima de 60 min. É possível observar na figura 21b que foi significativamente positivo as caracterizações na utilização do AT para a formação de radicais hidroxila em TiO_2 e Ag/TiO_2, com maior atividade para o compósito Ag/TiO_2-2 acima de 30 min de teste fotocatalítico e para o Ag/TiO_2-3 após 120 min sob irradiação UVC.

Uma forma de se avaliar os mecanismos de reação que atuam na fotocatálise é através de substâncias que evitam a formação dessas espécies reativas, retirando-as da solução e reduzindo a atividade fotocatalítica. Desse modo, a fotocatálise foi realizada com marcadores, como apresentado na Figura 22. Um dos marcadores utilizados foi o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), que aprisiona buracos da banda de valência e evita a formação de radicais •OH, a partir da reação do buraco com a molécula de água adsorvida na superfície do semicondutor. Para evitar a reação dos elétrons com O_2 dissolvido na água, a reação foi feita em fluxo de N_2.

Figura 22 - Formação dos radicais hidroxila utilizando os fotocatalisadores TiO_2 (a) e os compósitos Ag/TiO_2 (b) e (c), na presença de EDTA ou em fluxo de N_2.



O comportamento da reação com inserção de EDTA permite observar que ocorreu uma menor formação de radicais •OH, reduzindo a atividade fotocatalítica, confirmando a participação dos buracos em todo o processo fotocatalítico, para todas as amostras analisadas. Com a utilização do fluxo de N_2 também é possível observar uma redução na atividade fotocatalítica, o que indica que o processo de excitação dos elétrons para a banda de maior energia e posterior reação com o O_2 é efetiva.

Contudo, foi observado após 120 min de reação na presença de TiO_2, que ocorreu uma redução de 27% na atividade com a adição dos marcadores, tanto devido à reação dos buracos com EDTA, quanto pela redução da reação dos elétrons com O_2, devido à injeção de N_2 na suspensão (figura 22a). Ao depositar a Ag sobre o TiO_2, nos testes fotocatalíticos, foi observado que ocorreu uma redução de 19% na atividade devido à injeção de N_2 e de 57% de redução com adição do EDTA, para a amostra Ag/TiO_2-2 (figura 22b). Já na reação com Ag/TiO_2-3 ocorreu uma redução de 16% na atividade devido à injeção de N_2 e 38% de redução com o EDTA (figura 22c). Observa-se, portanto, que apesar da reação em fluxo de N_2 evitar a reação dos elétrons com O_2 dissolvido na água, ao inserir a Ag no fotocatalisador, foi observado que não houve uma redução tão significativa na atividade o que indica que não houve formação do superóxido, enquanto a retirada do buraco reduz a atividade fotocatalítica de forma mais intensa.

Junploy et al. (2014) reportam que as nanopartículas de Ag quando adicionados ao semicondutor, atuam como armadilhas de elétrons, inibindo o processo de recombinação elétron-buraco. Com isso, os elétrons presos são transferidos para o O_2 adsorvido, que atuam como aceitadores de elétrons. Os buracos ainda permanecem na banda de valência do semicondutor e combinado com a água para formar íons H^+ e radicais •OH. Assim, a recombinação de pares elétron-buraco foi inibida e a reação fotoquímica para tratamento de águas residuais foi melhorada (JUNPLOY, 2014).

No presente caso, aparentemente, a Ag depositada na superfície do TiO_2 atua como armadilha para os elétrons e impede a recombinação elétron-buraco, porém não parece gerar mais radicais superóxido.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O compósito Ag/TiO_2 foi preparado pelo método de fotodeposição e a dispersão homogênea da partícula de Ag sobre o TiO_2 foi alcançada durante as sínteses.

Durante as análises das caracterizações do compósito Ag/TiO, foi possível observar que, no espectro de UV-visível por reflectância, foi identificado o efeito plasmônico de superfície relacionado à interação química da Ag depositado no catalisador TiO_2 nas amostras Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3, sendo a deposição confirmada por mapeamento de raios-X associado ao FEG. A fotodeposição de Ag não alterou a estrutura do TiO_2, e a presença de ácido fórmico foi observada por espectroscopia de infravermelho. Dados de potencial zeta indicaram que a adição de nanopartículas de Ag ao TiO_2 levou a valores de PCZ mais baixos, e uma redução do potencial zeta para valores mais negativos.

Quanto aos marcadores empregados no acompanhamento das reações, seu uso indicou a participação das espécies buracos, elétrons e radicais hidroxila na fotodegradação utilizando TiO_2 e os compósitos Ag/TiO_2. Entretanto, a deposição da Ag na superfície do TiO_2, não indicou a formação dos superóxidos, com 19 e 16% de redução na injeção de N_2, nas amostras Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3, comparados a 27% para o TiO_2. Podendo ser entendido como a Ag ao ser adicionada ao semicondutor, atua como armadilha de elétrons, impedindo a recombinação do elétron-buraco. Contudo, a adição do EDTA foi de 57 e 38% de redução da atividade, nas amostras Ag/TiO_2-2 e Ag/TiO_2-3, comprovando a redução da atividade fotocatalítica mais intensa após a retirada do buraco.

REFERÊNCIAS

A. AZOURI.; M. GE.; K. XUN.; K. SATTLER; J. LICHWA.; C. RAY. Zeta potential studies of titanium dioxide and silver nanoparticle composites in water-based colloidal suspension. Proceedings of MN2006, **Multifunctional Nanocomposites** 2006, September 20-22, Hawaii.

A. BERGANTINI.; *et al.* Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues. **MNRAS** 437. 2014. 2720-2727.

A. FUJISHIMA.; K. ITO. Highly sensitive flash photolysis with optical waveguides: photodeposition of silver onto particulate TiO_2 from solution. **J. Am. Chem. Soc**. 1988, 110, 18, 6267-6269.

A. HÉRISSAN.; *et al.* Reduction of nitrate by heterogeneous photocatalysis over pure and radiolytically modified TiO_2 samples in the presence of formic acid. **Catalysis Today** 281. 2017. 101-108.

A. R. F. A. TEIXEIRA. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando $SrSnO_3$ ou TiO_2 como catalisador. **Dissertação ao Programa de Pós-Graduação**. 2015.

A. R. F. A. TEIXEIRA.; et al. $SrSnO_3$ perovskite obtained by the modified Pechini method-Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. 2019. 181-188.

A. SCLAFANI.; *et al.* Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem**. 1991. 181-189.

A. SINGH.; S. KUMAR. Effect of Ag doping on phase-change and photocatalytic performance of rutile-anatase mixed-phase titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles. **Applied Physics A**. 2021. 127:839.

A. SINGH.; S. KUMAR.; Surface chemical states analysis and operacional parameters dependent photocatalytic activity of mixed-phase TiO_2:Ag photocatalysts. **Emergent Materials**, 2023. 6:645 – 662.

A. SOWMYA.; S. MEENAKSHI. Photocatalytic reduction of nitrate over Ag-TiO_2 in the presence of oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering.** 2015, 8, e23-e30.

A.A. VODYANKIN. Investigating the influence of silver state on electronic properties of $Ag/Ag_2O/TiO_2$ heterojunctions prepared by photodeposition. **Journal of Photochemistry & Photobiology**, A: Chemistry 408 (2021) 113091.

C. S. UYGUNER-DEMIREL.; *et al.* Effect of oxidative and non-oxidative conditions on molecular size fractionation of humic acids: TiO_2 and Cu-doped TiO_2 photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**. 2022. 29:85413-85432.

C. WANG.; *et al.* Selective removal of nitrate via the synergistic effect of oxygen vacancies and plasmon-induced hot carriers. **Chemical Engineering Journal**. 2020. Volume 397. 125435.

CHEN G.; HANUKOVICH S.; CHEBEIR M.; CHRISTOPHER P.; LIU H.; Nitrate Removal via a Formate Radical-Induced Photochemical Process. **Enviro. Sci. Technol**. 2019, 53, 316-324.

D. KANAKARAJU.; *et al.* Recent progress of Ag/TiO_2 photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization. **Applied Materials Today** 27. 2022. 101500.

D. LI.; *et al.* Low-nitrite generation Cu-Co/Ti cathode materials for eletrchemical nitrate reduction. **Environmental Science and Pollution Research**. 2023. 30:18563-18576.

E. ALBITER.; M. A. VALENZUELA.; S. ALFARO.; G. VALVERDE-AGUILAR. F. M. MARTINEZ-PALLARES. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO_2: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. **Journal of Saudi Chemical Society** 2015, 19, 563-573.

F. CONTE.; *et al.* Photocatalytic Reduction of Nitrates and Combined Photodegradation with Ammonium. **Catalysts**. 2022. 12(3), 321.

F. ZHANG.; *et al.* High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO_2 catalyst with fine silver clusters. **Journal of Catalysis**. Vol. 232. 2005. Pages. 424-431.

F. ZHANG.; Y. PI.; J. CUI.; Y. YANG.; X. ZHANG.; N. GUAN. Unexpected selective photocatalytic reduction of nitrite to nitrogen on silver-doped titanium dioxide. **J. Phys. Chem**. C 2007, 111, 3756-3761.

FAZENDA, J. M. R. "*Cor e Colorimetria*". **In: Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 2 ed. São Paulo: Abrafati, 1995, cap. 4, p. 583 – 586.

G. M. OLYVEIRA.; A. J. F. CARVALHO.; L. A. PESSAN. Obtenção de nanopartículas de prata/dióxido de titânio pelo método turkevick para aplicações antimicrobiais em matrizes poliméricas. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu - PR. Anais do 10 CBPol. São Carlos - SP: ABPol, 2009. v. CD-ROM

H. HIRAKAWA; M. HASHIMOTO; Y. SHIRAISHI; T. HIRAI; Selective Nitrate-
H. LIU.; *et al.* Efficient Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia with Copper-Suported Rhodium Cluster and Single-Atom Catalysts. **Angew. Chem. Int. Ed.** 2022, 61, e202202556.

H. O. TUGAOEN.; *et al.* Influence of ultraviolet wavelengths on kinetics and selectivity for N-gases during TiO_2 photocatalytic reduction of nitrate. **Applied Catalysis B: Environmental** 220. 2018. 567-606.

I. V. STOLYAROVA.; *et al.* Photocatalytic Activity and Selectivity of Me/La(Ce)-TiO_2 Catalysts in the Reaction of Water Denitrification. **Journal of Water Chemistry and Technology**. 2016. Vol. 38. No. 5, pp. 260-265.

J. F. BUDARZ.; *et al.* Influence of Aqueous Inorganic Anions on the Reactivity of Nanoparticles in TiO_2 Photocatalysis. **Langmuir**. 2017. 33, 2770-2779.

K. ISHIBASHI.; et al. Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique. **Electrochemistry Communications**. 2000. 207-210.

L. M. C. HONORIO.; A. L. M. OLIVEIRA.; E. C. S. FILHO.; J. A. OSAJIMA.; A. HAKKI.; D. E. MACPHEE.; I. M. G. SANTOS. Supporting the photocatalysts on ZrO_2: An effective way to enhance the photocatalytic activity of $SrSnO_3$. **Applied Surface Science** 2020, 528, 146991.

M. A. M. JR.; L. S. S. SANTOS.; M. C. GONÇALVES.; A. F. NOGUEIRA. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, 2012, 35, 1872-1878.

M. DONDI.; G. CRUCIANI.; G. GUARINI.; F. MATTEUCCI.; M. RAIMONDO. The role of Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile Ceramic

Pigments Part 2. **Colour and Technological Properties**. Ceramics International 32 (2006) 393–405.

M. FAISAL.; *et al.* Ag nanoparticle-decorated chitosan/$SrSnO_3$ nanocomposite for ultrafast elimination of antibiotic linezolid and methylene blue. **Environmental Science and Pollution Research**, 2022, 29:52900-52914.

M. SHEYDAEI.; B. AYOUBI-FEIZ.; Nitrate reduction through the visible-light photoelectrocatalysis and photoelectrocatalysis/reverse osmosis processes: Assessment of graphene/Ag/N-TiO_2 nanocomposite. **Journal of Water Process Engeneering**. 2021. Vol. 39. 101856.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Conselho Nacional do Meio Ambiente. Https://conama.mma.gov.br/index.php?option=com_sisconama&task=documento.download&id=18082. **Condições e Padrões de lançamento de efluentes, 17 de março de 2005**. [*S. l.*], 17 mar. 2005.

N. YAVARI.; *et al.* Efficient photocalatytic degradation of phenol by Ag-doped TiO_2 nanocomposite photocatalysts under visible light irradiation in a three-phase fluidized bed reactor. **Chemical Papers**. 2021. 75:3181-3196.

N. YAVARI.; O. TAVAKOLI.; M. J. PARNIAN. Efficient photocatalytic degradation of phenol by Ag-doped TiO_2 nanocomposite photocatalyst under visible light irradiation in a three-phase fluidized bed reactor. **Chemical Papers** 2021, 75, 3181-3196.

OU, H, LO, S. Review of Tania Nanotubes Synthesized Via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v.58, p. 179-191, 2007.

P. JUNPLOY.; T. T THONGTEM.; S. THONGTEN.; A. PHURUANGRAT. Decolorization of methylene blue by Ag/$SrSno_3$ under ultraviolet radiation. **Journal of Nanomaterials**. 2014. Article 261395.

R. F. P. NOGUEIRA.; W. F. JARDIM. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Instituto de Química UNICAMP**. 1997. CP 6154, 13083-970, Campinas, SP.

S. CHALLAGULLA.; K. TARAFTER.; R. GANESAN.; S. ROY. Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO_2. **Scientific Reports** 2017, 7, 8783.

S. PEIRIS.; *et al.* Recent development and future prospects of TiO_2 photocatalysis. **J**

Chin Chem Soc. 2021; 68:738-769.

S. V. SREEKALA.; *et al.* Efficient nitrate reduction in water using an integrated photocatalyst adsorbent based on chitosan-titanium dioxide nanocomposite. **Environmental Science and Pollution Research**. 2023. 30:38014-38030.

T. CASWELL.; Enhancement in the rate of nitrate degradation on Au – and Ag – decorated TiO_2 photocatalysts. **Catal. Sci. Technol**., 2020, 10, 2082.

to-Ammonia Transformation on Surface Defects of Titanium Dioxide Photocatalysis. **ACS Catal**., 2017, 7, 3713-3720.

TUGAOEN H.; HERCKES P.; HRISTOVSKI K.; WESTERHOFF P.; **Applied Catalysis** B: Environmental 220 (2018) 597-606.

W. MACYK.; *et al.* How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalyts Based on UV-Vis Spectra. **J. Phys. Chem. Lett**. 2018. 9, 681406817.

W. ZHANG.; et al. Enhanced photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Using Ag-Modified TiO_2 on Activated Carbon Fibers. **World Scientific Publishing Company**. 2021.Vol 196, No. 10. 2130009.

Y. NOSAKA.; A. Y. NOSAKA. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. **Chen. Rev**. 2017. 117, 11302-11336.

Y. NOSAKA.; *et al.* Reaction Mechanism of Cu(II)-Grafted Visible-Light Responsive TiO_2 and WO_3 Photocatalysts Studied by Means of ESR Spectroscopy and Chemiluminescence Photometry. **J. Phys. Chem. C.** 2011. 115, 21283-21290.