



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JHONATAS DO NASCIMENTO CAMBOIM

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2 PURO E MODIFICADO COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM FOTORREDUÇÃO**

JOÃO PESSOA

2024

JHONATAS DO NASCIMENTO CAMBOIM

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TIO₂ PURO E MODIFICADO COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM FOTORREDUÇÃO**

Trabalho de Final de Curso apresentado ao Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas.

JOÃO PESSOA

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C176s Camboim, Jhonatas do Nascimento.

Síntese e caracterização de TiO_2 puro e modificado com nanopartículas de prata para aplicação em fotorredução / Jhonatas do Nascimento Camboim. - João Pessoa, 2024.

42 f. : il.

Orientação: Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Fotocatalisadores. 2. Nanopartículas. 3. Dióxido de titânio. I. Rojas, Leopoldo Oswaldo Alcazar. II. Título.

UFPB/BSCT

CDU 66.01(043.1)

JHONATAS DO NASCIMENTO CAMBOIM

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TIO₂ PURO E MODIFICADO COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM FOTORREDUÇÃO

Trabalho de Final de Curso apresentado
ao Centro de Tecnologia, da Universidade
Federal da Paraíba, como requisito parcial
para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Aprovado em 04 de outubro de 2024

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente
LEOPOLDO OSWALDO ALCAZAR ROJAS
Data: 28/10/2024 19:13:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas (Orientador)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Documento assinado digitalmente
 ARIOSTON ARAUJO DE MORAIS JUNIOR
Data: 28/10/2024 16:33:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Junior

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Documento assinado digitalmente
 MOISES DA COSTA SOARES
Data: 25/10/2024 12:21:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ms. Moises da Costa Soares

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as bênçãos e por me guiar nesta caminhada desafiadora. Aos meus pais, Pedro Junior da Silveira Camboim e Michele Souza do Nascimento, que sempre estiveram ao meu lado com amor, apoio e compreensão em todos os momentos. À minha companheira, Rayane Fernandes de Albuquerque, por sua paciência, carinho e incentivo constante, que foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Estendo minha gratidão a todos os meus familiares, especialmente aos meus avós, pelo encorajamento ao longo da minha jornada acadêmica. Em especial, dedico este trabalho à memória do meu avô João Bernardo do Nascimento, que infelizmente não pôde estar presente para ver esta conclusão. Este trabalho é também uma forma de honrar suas palavras.

Aos meus amigos Jacaraú, Danilo, Humberto, Paulo, Paloma, Isis, Eduarda, Bia, Moisés, Priscila e tantos outros que, de diversas maneiras, dedicaram seu tempo para conversar, apoiar e me ajudar ao longo desse processo, meu muito obrigado. A amizade e a presença de vocês foram fundamentais.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Dr. Leopoldo Alcazar Rojas, por todo o conhecimento transmitido e por seu apoio tanto no âmbito acadêmico quanto pessoal. Sua orientação foi crucial para o desenvolvimento deste trabalho. Também agradeço ao Laboratório de Reatores Químicos pela parceria e contribuições durante esse período.

Por fim, não poderia deixar de expressar minha gratidão ao Laboratório LABMCIP-MAIAC, coordenado pelo Professor Arioston, por todo o suporte técnico e estrutural que proporcionou o avanço da minha pesquisa.

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.”

Josué 1:9, Novas Versão Internacional

RESUMO

A busca por fontes de energia limpa e a redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂) têm levado a um interesse crescente na fotocatalise para a produção de combustíveis sustentáveis. O dióxido de titânio (TiO₂) é um fotocatalisador amplamente estudado, porém sua eficiência na redução do CO₂, é limitada pela recombinação rápida de portadores de carga. A modificação do TiO₂ com nanopartículas de prata (Ag) surge como uma estratégia para melhorar seu desempenho. Neste contexto, este estudo se propõe a sintetizar e caracterizar TiO₂ modificado com nanopartículas de Ag para redução foto assistida de metais e CO₂ em meio aquoso. Este trabalho tem como objetivo analisar a influência da adição de nanopartículas de prata (Ag) no TiO₂ e realizar a caracterização comparativa entre TiO₂ puro e TiO₂ modificado com prata (TiO₂/Ag). Serão investigados aspectos como a uniformidade da dispersão das nanopartículas de prata na superfície do TiO₂ e o impacto dessa modificação nas propriedades do material. Além disso, será avaliada a influência da prata na taxa de recombinação das cargas geradas, bem como as propriedades ópticas das amostras, buscando entender como a presença de Ag altera o comportamento fotocatalítico do TiO₂. A metodologia inclui a síntese das nanopartículas de Ag e sua incorporação no TiO₂, seguida por análises de caracterizações. A eficiência do fotocatalisador poderá ser avaliada através de ensaios de fotodegradação de CO₂ e metais, monitorando a formação de metanol e outros produtos. Espera-se que o fotocatalisador modificado apresente desempenho superior ao TiO₂ puro, devido à promoção da separação de cargas pela presença das nanopartículas de Ag.

Palavras-Chave: fotocatalisadores, nanopartículas; dióxido de titânio

ABSTRACT

The search for clean energy sources and the reduction of carbon dioxide (CO₂) emissions have led to a growing interest in photocatalysis for the production of sustainable fuels. Titanium dioxide (TiO₂) is a widely studied photocatalyst; however, its efficiency in CO₂ reduction is limited by the rapid recombination of charge carriers. The modification of TiO₂ with silver nanoparticles (Ag) has emerged as a strategy to improve its performance. In this context, this study aims to synthesize and characterize TiO₂ modified with Ag nanoparticles for photo-assisted reduction of metals and CO₂ in aqueous media. The objective of this work is to analyze the influence of adding silver nanoparticles (Ag) to TiO₂ and to perform a comparative characterization between pure TiO₂ and silver-modified TiO₂ (TiO₂/Ag). Aspects such as the uniformity of silver nanoparticle dispersion on the TiO₂ surface and the impact of this modification on the material's properties will be investigated. Additionally, the influence of silver on the recombination rate of generated charges, as well as the optical properties of the samples, will be evaluated, aiming to understand how the presence of Ag alters the photocatalytic behavior of TiO₂. The methodology includes the synthesis of Ag nanoparticles and their incorporation into TiO₂, followed by characterization analyses. The efficiency of the photocatalyst will be assessed through CO₂ and metal photodegradation tests, monitoring the formation of methanol and other products. It is expected that the modified photocatalyst will demonstrate superior performance compared to pure TiO₂, due to the enhanced charge separation promoted by the presence of Ag nanoparticles.

Keywords: photocatalysts, nanoparticles; titanium dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 A redução fotocatalítica de CO ₂ : (a) os valores de bandgap de diferentes semicondutores.	13
Figura 2 Representação esquemática do compósito de metal-TiO ₂	14
Figura 3 Síntese de NPs de Ag.....	25
Figura 4 Reação após adição de estabilizadores e TiO ₂	26
Figura 5 Imagens do MEV com EDS do TiO ₂ puro.....	27
Figura 6 Imagens de MEV da amostra de TiO ₂ /5%Ag com destaque na Ag.....	28
Figura 7 Imagens de MEV da amostra de TiO ₂ /5%Ag	28
Figura 8 Imagens de MEV da amostra de TiO ₂ /10%Ag	29
Figura 9 Imagens de MEV da amostra de TiO ₂ /10%NPAg.....	29
Figura 10 Difratoograma do TiO ₂ puro	30
Figura 11 Difratoograma do TiO ₂ dopado com 5%NPAg.	31
Figura 12 Difratoograma do TiO ₂ dopado com 10%NPAg.....	32
Figura 13 Difratoograma do TiO ₂ , TiO ₂ /5%NPAg e TiO ₂ /10%NPAg para mostrar deslocamento de pico.....	33
Figura 14 Análise comparativa de fotoluminescência de TiO ₂ puro e adição de Ag.	35
Figura 15 Absorbância de TiO ₂ , TiO ₂ /5%NPAg e TiO ₂ /10%NPAg.....	36
Figura 16 Derivada da reflectância dos materiais TiO ₂ , TiO ₂ /5%NPAg e TiO ₂ /10%NPAg...	37
Figura 17 Band Gap dos materiais TiO ₂ , TiO ₂ /5%NPAg e TiO ₂ /10%NPAg.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO ₂ e redução de prótons com seus correspondentes potenciais de redução	18
Tabela 2 Descrição de quantidades utilizadas em reações	24
Tabela 3 Posição dos picos	33

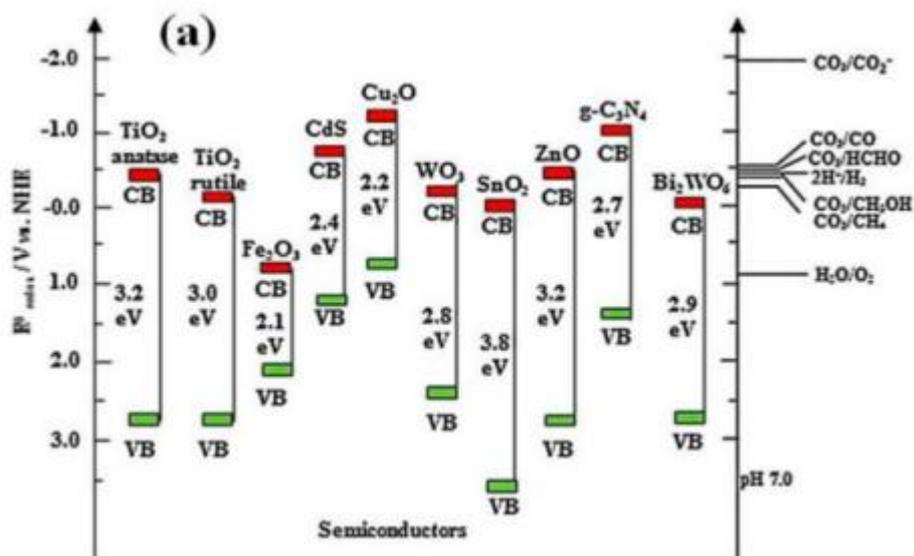
Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1 FOTOCATÁLISE E REDUÇÃO DE METAIS: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA A ECONOMIA CIRCULAR.....	15
3.2 CONTRIBUIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.....	17
3.3 REDUÇÃO DE CO ₂ E METAIS.....	17
3.4 NANOPARTÍCULAS.....	19
3.5 RESSONÂNCIA.....	20
3.6 FOTOCATALISADORES.....	20
3.6.1 TiO ₂	21
3.6.2 TiO ₂ /Ag.....	22
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 MATERIAIS.....	23
4.2 SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA COM DOPAGEM EM TiO ₂	23
4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	24
4.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	24
4.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – DRX.....	24
4.3.3 ANÁLISE DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	24
4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VISÍVEL (DRS).....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
5.1 SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA COM DOPAGEM EM TiO ₂	25
5.2 CARACTERIZAÇÕES.....	26
5.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	26
5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – DRX.....	29
5.2.1 ANÁLISE DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	34
5.2.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VISÍVEL (DRS).....	35
6.CONCLUSÃO.....	39
7.REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global e as alterações climáticas tornaram-se preocupações generalizadas ao longo dos anos devido ao seu grave impacto na sustentabilidade do nosso ambiente e no crescimento econômico. A redução fotocatalítica de CO₂ pode ser alcançada usando energia solar em baixas temperaturas e pressão atmosférica. Durante a fotocatalise, CO₂ e H₂O na atmosfera são utilizados como reagentes iniciais para produzir produtos combustíveis renováveis sem poluição secundária. No entanto, fotocatalisadores desenvolvidos para redução de CO₂ são ativos principalmente na região UV. Como a luz UV representa 4-5% de fótons visíveis, a síntese e avaliação de fotocatalisadores têm ganhado crescente interesse na busca por soluções sustentáveis para a produção de combustíveis limpos e de baixo impacto ambiental (BATHLA,2022). Dentre esses materiais, destaca-se o dióxido de titânio (TiO₂), que pode ser visto na figura 1 dentre alguns materiais que apresenta alta eficiência como fotocatalisador, mas sua baixa efetividade na redução de dióxido de carbono (CO₂) tem limitado sua aplicação em reações fotoquímicas.

Figura 1 A redução fotocatalítica de CO₂: (a) os valores de bandgap de diferentes semicondutores.



fonte: BATHLA, 2022

Uma estratégia promissora para melhorar as propriedades do TiO₂ como fotocatalisador é a modificação com nanopartículas de prata (Ag), que podem atuar como centros catalíticos para facilitar a redução do CO₂. A adição de Ag pode promover a transferência eficiente de elétrons, reduzindo a recombinação de pares de elétrons e

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é sintetizar e caracterizar TiO₂ modificado com nanopartículas de Ag para redução foto assistida de metais e CO₂ em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analisar a influência da adição de nanopartículas de prata no TiO₂ e caracterizar os materiais de TiO₂ puro e TiO₂/Ag.

Investigar a uniformidade da dispersão de nanopartículas de prata sobre a superfície do TiO₂.

Avaliar o efeito da prata através da taxa de recombinação das cargas do TiO₂ e TiO₂/Ag e avaliar as propriedades ópticas das amostras.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 FOTOCATÁLISE E REDUÇÃO DE METAIS: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA A ECONOMIA CIRCULAR

A fotocatalise tem se destacado como uma tecnologia emergente no campo da química sustentável, oferecendo soluções para problemas ambientais, como poluição e mudanças climáticas. A fotocatalise heterogênea, em particular, utiliza materiais semicondutores capazes de absorver luz solar ou artificial, gerando pares de elétrons e lacunas que promovem reações químicas na superfície do material (FUJISHIMA E HONDA, 1972). Esses materiais, ao serem excitados pela luz, tornam-se agentes altamente reativos, desempenhando um papel essencial em processos de oxidação e redução (LI et al., 2016).

No contexto da economia circular, a fotocatalise é especialmente promissora para mitigar o dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases de efeito estufa responsáveis pelo aquecimento global. A conversão de CO₂ em produtos de valor agregado, como metanol ou hidrocarbonetos, transforma um poluente em recursos úteis para a indústria química, reduzindo a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera

(INOUE et al., 1979). Entretanto, o processo de conversão de CO₂ é desafiador devido à sua estabilidade termodinâmica, exigindo o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, seletivos e de baixo custo (CHEN et al., 2020).

Além da redução de CO₂, a fotocatalise também desempenha um papel vital na remoção de metais pesados de efluentes e resíduos industriais. Metais como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e níquel (Ni) são frequentemente encontrados em concentrações elevadas em águas residuais, e sua toxicidade representa um risco significativo à saúde humana e ao meio ambiente (GAO et al., 2019). Métodos convencionais de tratamento de metais, como precipitação química e adsorção, frequentemente geram subprodutos tóxicos ou são economicamente inviáveis em larga escala. Nesse sentido, a fotocatalise surge como uma abordagem mais sustentável e eficiente (KONG et al., 2019).

O mecanismo de redução de metais por fotocatalise envolve a transferência de elétrons fotogerados para os íons metálicos presentes no meio. Esses íons, ao receberem elétrons, podem ser reduzidos para formas elementares ou convertidos em complexos estáveis de baixa toxicidade (ZHAO et al., 2014). Por exemplo, o TiO₂, amplamente utilizado como fotocatalisador, pode reduzir íons de mercúrio (Hg²⁺) para mercúrio elementar (Hg⁰), removendo-o do meio aquoso (CHEN et al., 2015). De forma semelhante, íons de cromo hexavalente (Cr⁶⁺), altamente tóxicos, podem ser reduzidos a cromo trivalente (Cr³⁺), que apresenta menor toxicidade e é menos solúvel, facilitando sua remoção (PENG et al., 2018).

Além da remoção de contaminantes, a fotocatalise permite a recuperação de metais valiosos, como ouro (Au) e prata (Ag), a partir de soluções aquosas. Isso é particularmente relevante no contexto da economia circular, onde resíduos industriais ricos em metais podem ser tratados para recuperar esses recursos, contribuindo para a redução do consumo de matérias-primas e incentivando práticas de reciclagem (GUO et al., 2017).

3.2 CONTRIBUIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

A fotocatalise se alinha diretamente com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela ONU, especialmente no que tange à promoção de práticas industriais sustentáveis, à ação contra as mudanças climáticas e à preservação de recursos hídricos limpos e acessíveis (ONU, 2015). A redução de CO₂ por fotocatalise oferece uma solução renovável, uma vez que utiliza a luz solar como fonte de energia, e transforma um gás poluente em compostos químicos de alto valor, reduzindo a pegada de carbono das indústrias (CHEN et al., 2020). De maneira semelhante, a fotocatalise para a redução de metais promove a descontaminação de ambientes aquáticos, contribuindo para a segurança hídrica e a preservação dos ecossistemas (ZHAO et al., 2014).

No contexto da economia circular, a fotocatalise possibilita a remoção de poluentes e a recuperação de metais valiosos, integrando os conceitos de sustentabilidade e eficiência energética em processos industriais (GUO et al., 2017). O uso de materiais fotocatalíticos de baixo custo e alto desempenho, como o TiO₂ e outros semicondutores, torna essa tecnologia atrativa para aplicação em larga escala. A fotocatalise também minimiza a geração de resíduos perigosos, tornando-se uma ferramenta chave na transição para processos industriais mais verdes e circulares (PENG et al., 2018).

A sinergia entre a fotocatalise e os princípios da economia circular destaca sua relevância para o desenvolvimento sustentável, especialmente no que se refere ao combate às mudanças climáticas e à gestão sustentável de recursos. As aplicações da fotocatalise para a redução de CO₂ e remediação de metais pesados são essenciais para promover uma economia de baixo carbono, melhorar a qualidade ambiental e incentivar uma abordagem mais responsável e eficiente na utilização de recursos naturais.

3.3 REDUÇÃO DE CO₂ E METAIS

Muitos dos processos de fotocatalise aplicada ao abatimento e conversão de CO₂ partem de catalisadores heterogêneos, que em geral semicondutores, isoladamente ou acoplados a outros materiais. O processo de fotorredução de CO₂ foi

demonstrado pela primeira vez usando semicondutores como o TiO₂ e o ZnO que possuem um valor de band gap na região UV. Inclusive, pode-se verificar na tabela 1 as reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO₂. Ainda hoje, esses materiais são utilizados como ponto de partida para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais complexos. Catalisadores heterogêneos como os semicondutores metálicos (CuO, TiO₂, SnO₂, Nb₂O₅ entre outros) e não metálicos (grafeno, C₃N₄, etc.), apresentam em geral bom custo/benefício, são facilmente recuperados e reativados, e em princípio, podem ser ativados por radiação solar. No entanto, ainda apresentam baixa atividade e seletividade.

No processo fotocatalítico quando um fóton incide sobre um semicondutor, com uma energia maior ou igual ao seu bandgap, ocorre a absorção do fóton, resultando na transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução e geração de um buraco na banda de valência, ver figura 2. O potencial de redução de um elétron foto excitado é determinado pelo nível de energia na parte inferior da banda de condução, e o poder de oxidação do buraco é determinado pelo nível de energia superior da banda de valência. Em uma reação fotoquímica típica, os elétrons e os buracos fotogerados são separados e migram para a superfície do fotocatalisador, na qual ocorrem as reações redox. Em qualquer caso, a posição da banda de condução do semicondutor deve estar acima do potencial de redução da reação desejada. Se a posição da banda de valência estiver abaixo do potencial redox da água, ela pode ser utilizada como fonte protônica. Portanto, materiais com o alinhamento de banda adequado podem favorecer a reação redox antes que os portadores de carga sofram recombinação. Outros aspectos importantes incluem o bandgap adequado para absorver a energia solar em uma larga faixa do espectro; uma grande área de superfície ativa para a adsorção máxima de CO₂/CO₃.

Tabela 1 Reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO₂ e redução de prótons com seus correspondentes potenciais de redução

Produtos	Equação	E° (V)
Ânion radical carbonato	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-1,85
Ácido fórmico	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53

Formaldeído	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
Etileno	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,34
Etanol	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,33
Etano	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,27
Propanol	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,32

Fonte: DA SILVA,2021

3.4 NANOPARTÍCULAS

A nanociência e a nanotecnologia têm um significado especial para a inovação industrial, pois atuam como uma alternativa para o estudo dos fenômenos e manipulação de átomos, moléculas e demais partículas de ordem de grandeza nanométrica, com o objetivo de criar estruturas de materiais e, com isso, alcançar diferentes propriedades físico-químicas. Nanopartículas são materiais que apresentam dimensões nanométricas, entre 1 e 100 nm. As propriedades das nanopartículas dependem do tamanho, da distância entre as partículas, do agente de revestimento e da forma (SANTOS, 2011).

Existem vários métodos de síntese conhecidos para a obtenção de materiais em escala nanométrica e dentre os métodos químicos, os mais utilizados são aqueles baseados em reações em solução, levando à formação de nanopartículas (NPs) dispersas em um solvente adequado. Um dos grandes desafios relacionados a estes procedimentos consiste exatamente em se manter as NPs estáveis nesta faixa de tamanho, evitando a aglomeração. De modo a controlar a aglomeração destas nanopartículas utiliza-se moléculas orgânicas de cadeias longas (surfactante) na superfície das NPs é essencial para sua estabilização e posterior manipulação.

3.5 RESSONÂNCIA

O termo "plasmônico" refere-se a uma área da ciência que estuda as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas, permitindo a manipulação da luz em escala nanométrica. Essas nanopartículas podem ser excitadas por radiação eletromagnética tanto na região ultravioleta quanto na visível, resultando na absorção de energia, chamada de ressonância plasmônica superficial. Esse fenômeno ocorre devido à alta relação entre superfície e volume das nanopartículas, que provoca a oscilação coletiva dos elétrons de condução quando submetidos à excitação óptica gerada por um campo eletromagnético externo. O comprimento de onda da oscilação plasmônica depende de vários fatores, como o tamanho, a forma e o meio em que as nanopartículas estão inseridas.

A ressonância plasmônica em metais nobres confere a esses materiais uma coloração característica, resultado da extinção da luz em determinada faixa do espectro visível. Além disso, a plasmônica tem proporcionado avanços importantes, especialmente pela capacidade das nanopartículas em concentrar a luz de forma eficiente. Uma nanopartícula metálica esférica, por exemplo, pode atuar como uma antena que captura e concentra ondas de luz. Esse comportamento também possibilita a geração de calor através da absorção de luz, um processo conhecido como aquecimento fototérmico, no qual a energia luminosa é convertida em calor, posteriormente transferido ao meio circundante. Essas nanopartículas, além de gerar calor, podem funcionar como catalisadores eficientes, utilizando a energia térmica em reações químicas a temperaturas mais baixas do que as exigidas por catalisadores convencionais. A rápida conversão da energia plasmônica absorvida em calor torna essas nanopartículas uma classe de catalisadores promissora para diversas aplicações tecnológicas (SOARES,2018).

3.6 FOTOCATALISADORES

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que tem se destacado nas últimas décadas como um dos métodos mais promissores na degradação de contaminantes, pois não possui a limitação da transferência de massa

e pode ser operada em condições ambientes com a utilização de radiação solar para uma variedade de compostos orgânicos. Esse processo é fundamentado na utilização de um catalisador semicondutor atuando como agente oxidante forte, gerando o radical hidroxila $\text{HO}\cdot$ que ao ser submetido a radiação reage com as mais diversas moléculas, degradando-as em CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos. A escolha do catalisador a ser empregado na fotocatalise heterogênea é realizada com base na sua atividade fotocatalítica que é influenciada por diversos fatores, tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna (OLIVEIRA,2016).

3.6.1 TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente utilizado como fotocatalisador devido às suas características únicas, como alta estabilidade química, fotoquímica e biológica, forte capacidade de oxidação, e seu baixo custo. Desde a descoberta da decomposição da água assistida por luz em eletrodos de TiO_2 (Fujishima e Honda, 1972), esse material tem sido extensivamente estudado para uma variedade de aplicações fotocatalíticas. Entre as aplicações mais promissoras estão o tratamento de poluentes em águas residuais, a purificação de ar e a conversão de CO_2 em combustíveis sustentáveis.

No campo da remediação ambiental, o TiO_2 tem se mostrado eficiente na degradação de compostos orgânicos tóxicos, como corantes industriais e pesticidas, através de processos de oxidação avançada, onde radicais livres são gerados na superfície do material (ZHAO et al., 2014). Além disso, devido à sua capacidade de remover metais pesados, como cádmio e chumbo, de águas contaminadas, o TiO_2 desempenha um papel crucial no tratamento de efluentes industriais (Kong et al., 2019).

Outra aplicação importante do TiO_2 é na conversão fotocatalítica de CO_2 . Nesse processo, o dióxido de carbono é reduzido a hidrocarbonetos ou álcoois, como metanol, utilizando luz como fonte de energia (Chen et al., 2020). Embora o TiO_2 seja amplamente utilizado devido à sua robustez e custo-benefício, ele possui limitações, como a necessidade de luz ultravioleta para ativação, o que restringe sua eficiência

sob luz solar visível. Isso tem incentivado o desenvolvimento de compósitos e dopagem com metais para melhorar sua resposta à luz visível.

3.6.2 TiO₂/Ag

A modificação de semicondutores com metais nobres, como a prata (Ag) e o ouro (Au), tem se tornado uma estratégia para melhorar as propriedades fotocatalíticas do TiO₂. O compósito TiO₂/Ag, em particular, tem atraído grande interesse devido ao efeito sinérgico entre o semicondutor e o metal nobre, que resulta em maior eficiência na captura de luz e na separação de pares de elétrons e lacunas (GHOSH, 2018). A introdução de nanopartículas de prata na superfície do TiO₂ proporciona diversas vantagens. A prata atua como uma armadilha de elétrons, o que reduz a taxa de recombinação de portadores de carga foto gerados, permitindo que mais elétrons estejam disponíveis para participar de reações redox (GUO et al., 2017). Essa melhoria na separação de carga aumenta significativamente a eficiência fotocatalítica, especialmente em processos como a degradação de poluentes orgânicos e a redução de CO₂ sob luz visível (CHEN et al., 2020).

Além disso, compósitos como o TiO₂/Ag têm mostrado desempenho superior na desinfecção de água, devido às propriedades bactericidas da prata. A combinação das propriedades oxidantes do TiO₂ com a atividade antimicrobiana da prata oferece um sistema altamente eficiente para o tratamento de água contaminada por patógenos e outros microrganismos perigosos (GAO et al., 2019). A modificação do TiO₂ com nanopartículas de prata também encontra aplicações em dispositivos de geração de energia limpa, como células solares. A presença da prata melhora a absorção de luz e aumenta a eficiência de conversão de energia, tornando esses dispositivos mais competitivos em relação às tecnologias tradicionais (LI et al., 2016). Essa combinação de TiO₂ com Ag é, portanto, promissora não apenas para remediação ambiental, mas também para a promoção de tecnologias sustentáveis de geração de energia.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Os precursores de Ag e Ti, AgNO_3 e TiO_2 , foram usados como recebidos. O citrato de sódio foi usado como agente redutor e os estabilizadores de hidróxido de amônio e PVP foram usados. A água utilizada foi destilada e deionizada, utilizando-se um equipamento Milli-Q.

4.2 SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA COM DOPAGEM EM TiO_2

As soluções foram formuladas utilizando água deionizada proveniente de um sistema Milli-Q. Todos os reagentes empregados neste estudo foram de qualidade analítica e empregados em seu estado original, sem requerer purificação adicional. As nanopartículas de prata foram sintetizadas por meio da redução de soluções de nitrato de prata empregando citrato de sódio, seguindo o protocolo padrão estabelecido por Turkevich (GORUP,2011). Uma solução aquosa de nitrato de prata foi aquecida e submetida a agitação suave utilizando uma haste magnética. Uma vez que a solução de nitrato de prata alcançou uma temperatura aproximada de 90°C , uma quantidade determinada de solução de citrato de sódio foi introduzida. O surgimento de uma coloração amarelada característica indicou a formação de nanopartículas de prata (NPs de Ag). Posteriormente, uma solução contendo PVP 40 e outra contendo hidróxido de amônio foram incorporadas para promover a estabilização das NPs de Ag.

Deve-se ressaltar que nas reações realizadas houve variação na quantidade de Polivinilpirrolidona (PVP) ou na quantidade de hidróxido de amônio adicionada a síntese. O momento de adição de TiO_2 recebeu uma descarga de ultrassom de 10 minutos antes de sua adição na síntese, e por meio deste método foi utilizado as seguintes proporções da tabela 2 para descrever as quantidades envolvidas nas reações de síntese. As amostras foram centrifugadas 1 dia depois da reação, o sobrenadante foi descartado e a parte sólida foi seca a 100°C em estufa. Conseqüentemente, a quantidade dos volumes adicionados para o TiO_2 foi igual para todas as reações.

Tabela 2 Descrição de quantidades utilizadas em reações

Reação	1	2
	≅ 5%	≅ 10%
AgNO₃	100mL de solução 0,005 mol/L	200mL de solução 0,005 mol/L
Citrato de Sódio	3,8 mL de solução 0,044 mol/L	7,5 mL de solução 0,044 mol/L
PVP 40	1mL de solução 3,75 mmol/L	2mL de solução 3,75 mmol/L
Hidróxido de amônio	1mL de solução 10mmol/L	2mL de solução 10mmol/L
TiO₂	50mL de solução 0,25mol/L	50mL de solução 0,25mol/L

fonte: autor

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A morfologia das NPs foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Para tanto, as amostras foram depositadas em fita de carbono fixada em suporte metálico e, em seguida, recobertas com ouro.

4.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – DRX

A cristalinidade das amostras em pó foi analisada pela difratometria de raios-X (DRX), através do difratorômetro (D2 Phaser, Bruker) com radiação CuK α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Utilizando uma faixa de varredura de 5° a 90° (2θ) com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

4.3.3 ANÁLISE DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A técnica de fotoluminescência determina a fluorescência dos elétrons foto excitados ao recombinar, em um sólido semicondutor. O espectro de fotoluminescência foi medido em temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro de fluorescência com excitação no comprimento de onda de 320 nm. O espectro de emissão foi medido no intervalo de 350 nm a 600 nm (DAL'TOÉ, 2018).

4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VISÍVEL (DRS)

As propriedades ópticas dos materiais foram analisadas pelos espectros de refletância difusa UV-Vis (DRS) com medidas de absorção na faixa de 200 a 800 nm, por espectrofotômetro UV-Vis 2600 Plus.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

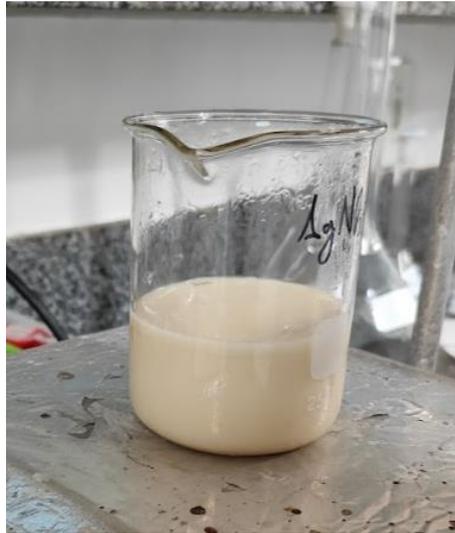
5.1 SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA COM DOPAGEM EM TiO₂

A síntese de nanopartículas de Ag/TiO₂ envolve a presença de um agente redutor, ou seja, um grupo capaz de fornecer elétrons aos cátions de prata presentes na solução Ag⁺ e convertê-los em Ag⁰. A adição rápida do agente redutor à solução de nitrato de prata forma um grande número de núcleos de nanopartículas simultaneamente, resultando em uma rápida diminuição na concentração dos cátions metálicos abaixo do limiar de formação de novos núcleos. Após essa etapa inicial, não são formados novos núcleos, e os cátions remanescentes na solução são consumidos no crescimento das partículas. Logo, verifica-se uma coloração nítida da formação de Ag⁰ que se destaca pela coloração amarelada na figura 3 e posteriormente adição dos estabilizadores e a dopagem do TiO₂ na figura 4.

Figura 3 Síntese de NPs de Ag



fonte: autor

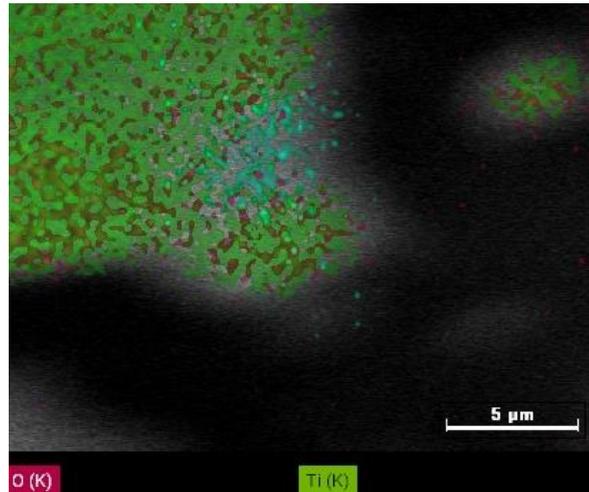
Figura 4 Reação após adição de estabilizadores e TiO₂

fonte: autor

5.2 CARACTERIZAÇÕES

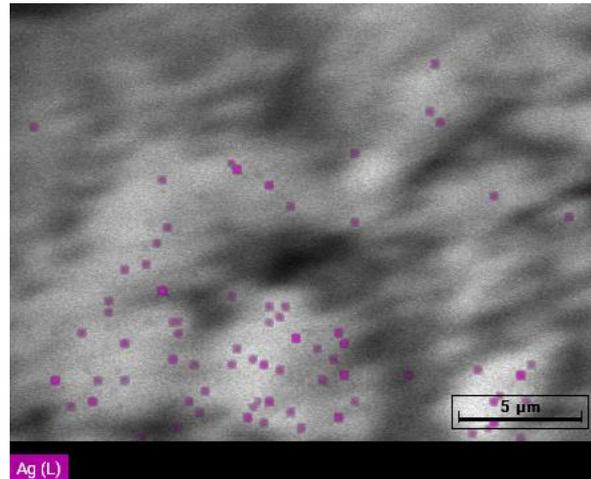
5.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

As amostras das reações foram sintetizadas na presença do PVP como surfactante e do hidróxido de amônio como moderador na reação e apresentou as seguintes imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), de modo que, a amônia atuou como moderador da reação e como agente na superfície da partícula, impedindo o choque efetivo das partículas. Esta ação da amônia possibilitou controlar o fenômeno de crescimento de Ripening de Ostwald, quando a concentração de pequenas partículas coloidais é alta, existe uma tendência a se chocarem e formam partículas maiores, segundo um mecanismo chamado de Ostwald Ripening, em ambas reações é possível verificar nas figuras 6,7,8 e 9 uma ótima dispersão da prata diante da superfície do catalisador.

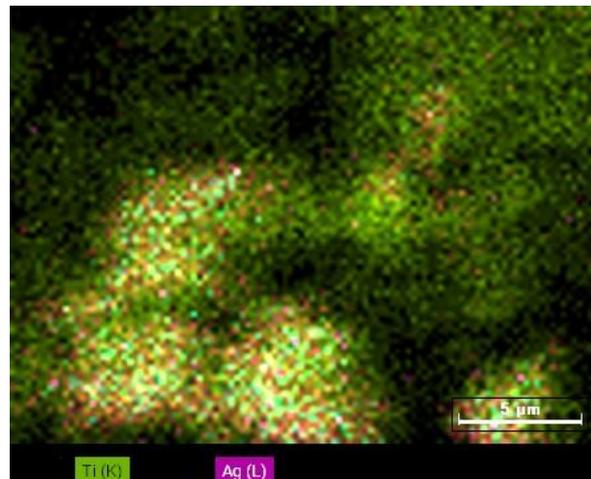
Figura 5 Imagens do MEV com EDS do TiO₂ puro

fonte: autor

A imagem de MEV da amostra mostraram uma distribuição uniforme das nanopartículas de prata (Ag) sobre a superfície do TiO₂. O tamanho das nanopartículas foi relativamente pequeno e bem disperso, o que é fundamental para melhorar as propriedades fotocatalíticas, pois a presença de Ag pode atuar como um captador de elétrons, promovendo a separação de pares elétron-buraco e reduzindo a recombinação de cargas (Li et al., 2015). Além disso, o EDS confirmou a presença de prata (Ag) de forma consistente nas áreas analisadas, corroborando a uniformidade da distribuição observada nas imagens de MEV. O EDS também mostrou que a adição da prata não alterou significativamente a composição do TiO₂, mas adicionou correspondentes ao elemento prata, confirmando sua incorporação no sistema.

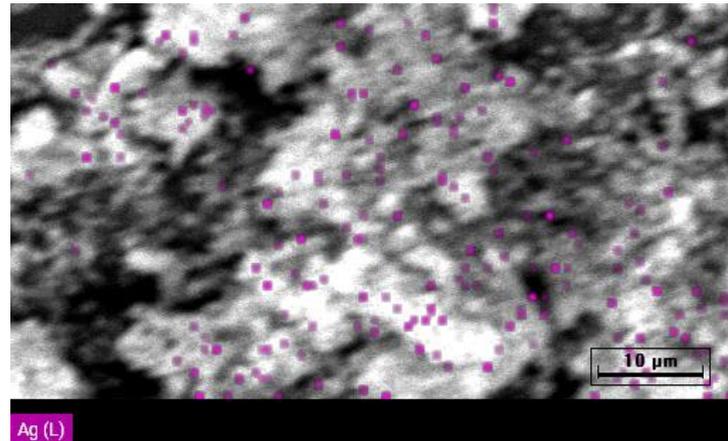
Figura 6 Imagens de MEV da amostra de TiO₂/5%Ag com destaque na Ag

fonte: autor

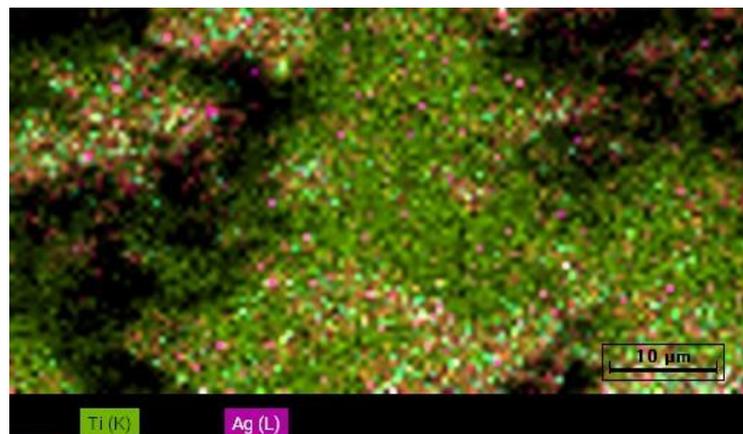
Figura 7 Imagens de MEV da amostra de TiO₂/5%Ag

fonte: autor

A distribuição uniforme das nanopartículas de prata é um fator crucial, pois garante uma maior área de contato entre o TiO₂ e a prata, melhorando a eficiência fotocatalítica. Estudos mostram que uma dispersão homogênea de nanopartículas de prata em TiO₂ pode ampliar a absorção de luz visível, além de atuar como um ponto de carga que facilita a transferência de elétrons, promovendo reações fotocatalíticas mais eficazes além de menor dispersão. Isto pode aumentar a tamanho médio das partículas de prata e, portanto, diminuir seu efeito plasmônico.

Figura 8 Imagens de MEV da amostra de TiO₂/10%Ag

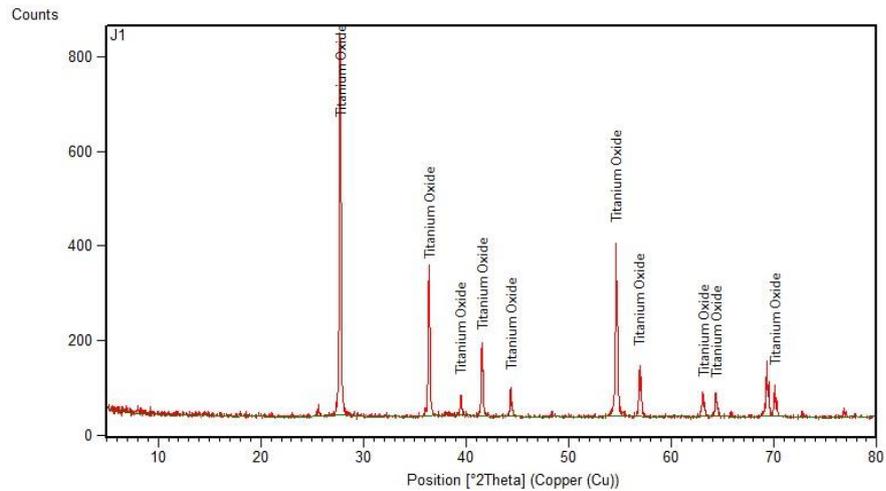
fonte: autor

Figura 9 Imagens de MEV da amostra de TiO₂/10%NPAg

fonte: autor

5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X – DRX

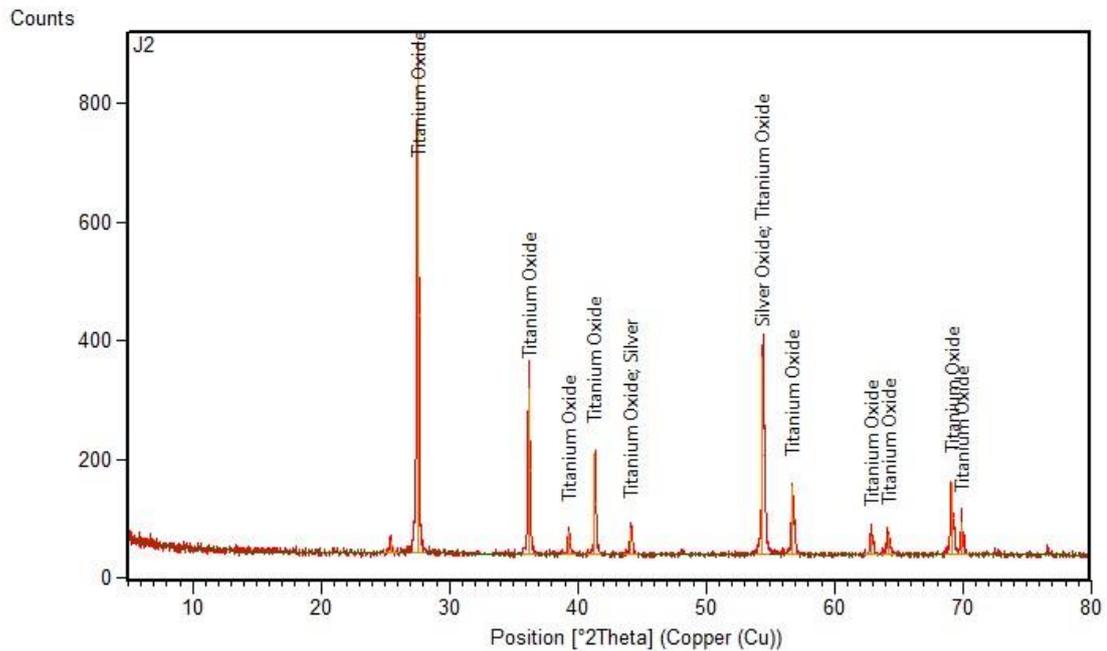
O difratograma J1 exibe picos típicos do TiO₂ na fase rutilo, com os picos mais intensos em 27,4° e outros menores em 36,1°, 41,2°, 54,3°, entre outros. Esses picos são associados à estrutura cristalina do rutilo (CHENG et al., 1995; BICKLEY et al., 1991), caracterizada por sua maior estabilidade térmica em comparação com a fase anatase, sendo muitas vezes favorecida por tratamentos térmicos.

Figura 10 Difratoograma do TiO₂ puro

fonte: autor

Na figura 11, além dos picos de TiO₂, observados no gráfico J1, aparecem novos picos que correspondem a prata (Ag) em torno de 38° e 44°, sugerindo a incorporação de nanopartículas de prata no material. A presença desses picos indica a formação de uma heteroestrutura com TiO₂. No difratograma J2, além dos picos de rutilo observados em J1, aparecem picos adicionais em 38° e 44°, correspondentes à prata metálica (Ag), e em 55°, que podem ser atribuídos ao óxido de prata (Ag₂O) (Li et al., 2015; Yu et al., 2002). A incorporação de prata, tanto em sua forma metálica quanto como óxido, é conhecida por aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO₂, melhorando a separação de cargas e promovendo maior absorção na região do espectro visível (Khan et al., 2002).

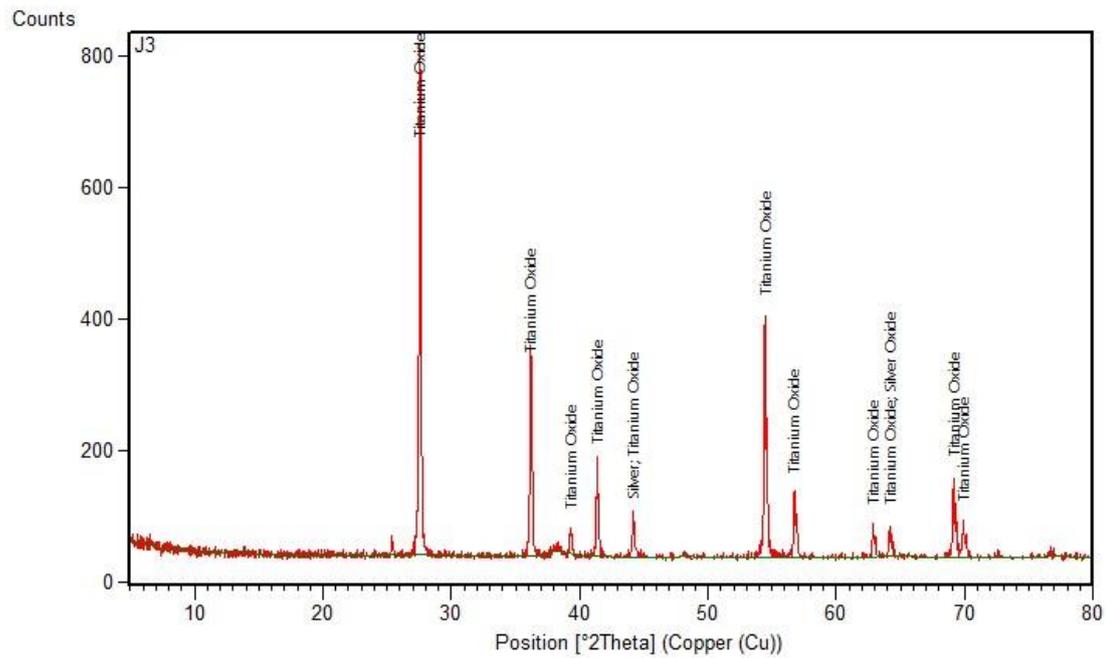
Figura 11 Difratograma do TiO₂ dopado com 5%NPAg.



fonte: autor

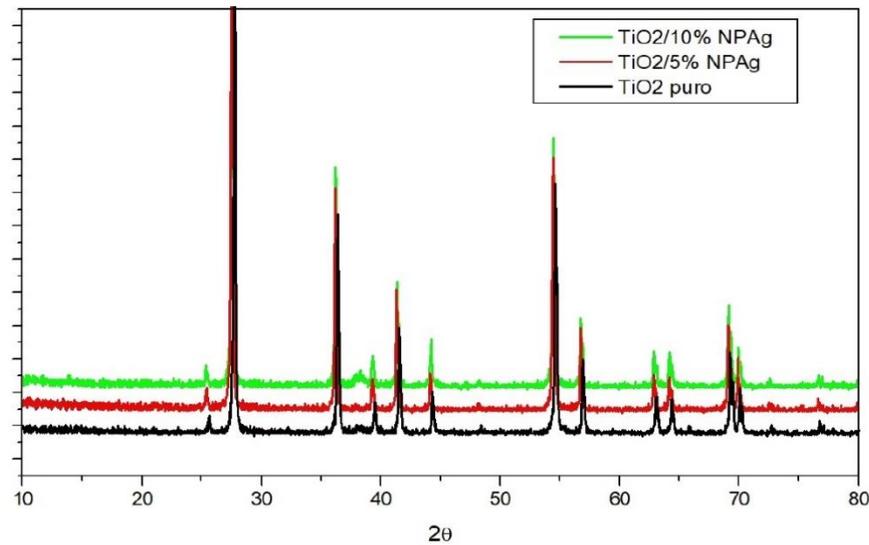
O difratograma J3 mostra intensidades aumentadas nos picos referentes à prata metálica e óxido de prata, além da estrutura do TiO₂ na fase rutilo. Isso sugere uma maior incorporação desses materiais no TiO₂, formando uma heteroestrutura que pode melhorar o desempenho em aplicações fotocatalíticas. A combinação de rutilo, Ag e Ag₂O é uma solução promissora, uma vez que essas fases podem funcionar de forma sinérgica para aumentar a eficiência do material, especialmente na separação de pares elétron-buraco (Li et al., 2015; Yu et al., 2002).

Figura 12 Difratoograma do TiO₂ dopado com 10%NPAg.



fonte: autor

Uma possibilidade é que a prata não substitua diretamente o titânio na estrutura do TiO₂, mas sim forme nanopartículas de prata metálica ou óxidos de prata (Ag₂O) na superfície do TiO₂. Nesse caso, o deslocamento de picos pode ocorrer devido à tensão de rede criada pelas interações entre as fases diferentes (TiO₂ e Ag ou Ag₂O), observa-se um leve deslocamento na figura 13 e diante da verificação, foi constatado pela posição que está na tabela 3.

Figura 13 Difratoograma do TiO₂, TiO₂/5%NPAg e TiO₂/10%NPAg para mostrar deslocamento de pico

fonte: autor

Tabela 3 Posição dos picos

Amostras	Posição (2θ)
TiO ₂ puro (J1)	27,738
TiO ₂ /5%NPAg (J2)	27,5362
TiO ₂ /10%NPAg (J3)	27,5600

fonte: autor

A mistura de rutilo e anatase em materiais de TiO₂ tem sido amplamente investigada devido ao seu impacto nas propriedades fotocatalíticas. A fase anatase apresenta uma maior atividade fotocatalítica devido à sua estrutura cristalina, que facilita a geração de pares elétron-buraco e minimiza a recombinação (CHEN & MAO, 2007). Por outro lado, a fase rutilo é mais estável termicamente, mas apresenta menor atividade fotocatalítica isoladamente (BICKLEY et al., 1991).

Estudos demonstram que a combinação das fases anatase e rutilo em uma proporção ideal pode melhorar a eficiência fotocatalítica por meio da formação de junções heterofásicas. Essas junções permitem a transferência de elétrons da fase anatase para a fase rutilo, reduzindo a recombinação de pares elétron-buraco e prolongando a vida útil dos portadores de carga (BICKLEY et al., 1991; CHENG et al., 1995). Além disso, a fase rutilo, ao absorver mais luz na região visível, contribui para

uma resposta fotocatalítica mais ampla, especialmente em aplicações que envolvem luz solar (Chen & Mao, 2007).

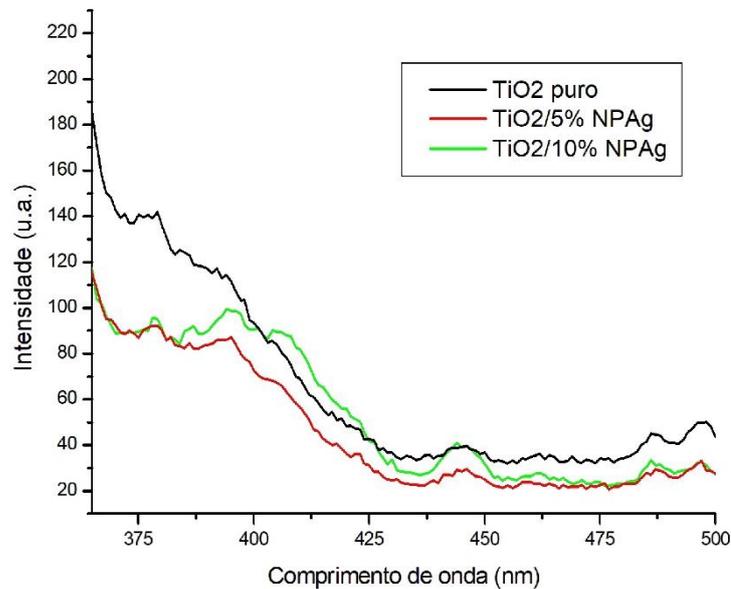
A presença de anatase pode ser identificada pelos picos em $25,3^\circ$ e outros menores em $37,8^\circ$, $48,0^\circ$ e $62,6^\circ$, enquanto o rutilo é caracterizado pelos picos em $27,4^\circ$, $36,1^\circ$ e $54,3^\circ$. A coexistência de picos nessas posições indica uma mistura de fases (Yu et al., 2002; Khan et al., 2002). Dessa forma, a combinação dessas duas fases em materiais fotocatalíticos resulta em um sistema com maior eficiência, aproveitando as características complementares de cada uma das fases.

5.2.1 ANÁLISE DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Diante do objetivo de diminuir a recombinação eletrônica das cargas foto geradas, uma maneira de avaliar este efeito é submeter as amostras à análise de fotoluminescência (PL), cujo resultado é apresentado na Figura 6. A amostra $\text{TiO}_2/5\%\text{NPAg}$ apresenta as menores intensidades de PL, indicando que, de fato, a presença da prata diminuiu a recombinação eletrônica ao longo de todo o espectro de emissão, além do mais a influência dos estabilizadores se mostrou eficaz de forma que se apresentou menores intensidades quando relacionadas com o TiO_2 puro.

O aumento da atividade fotocatalítica de materiais TiO_2/Ag na presença simultânea de radiação UV e visível tem sido relatada na literatura (LIU et al., 2014; LEE et al., 2017). Liu et al. (2014) aplicaram fotocatalisadores Ag/TiO_2 , obtidos a partir da redução química de AgNO_3 assistida por ultrassom, na redução do CO_2 para produção de metanol (DAL'TOÉ, 2018).

Figura 14 Análise comparativa de fotoluminescência de TiO₂ puro e adição de Ag.



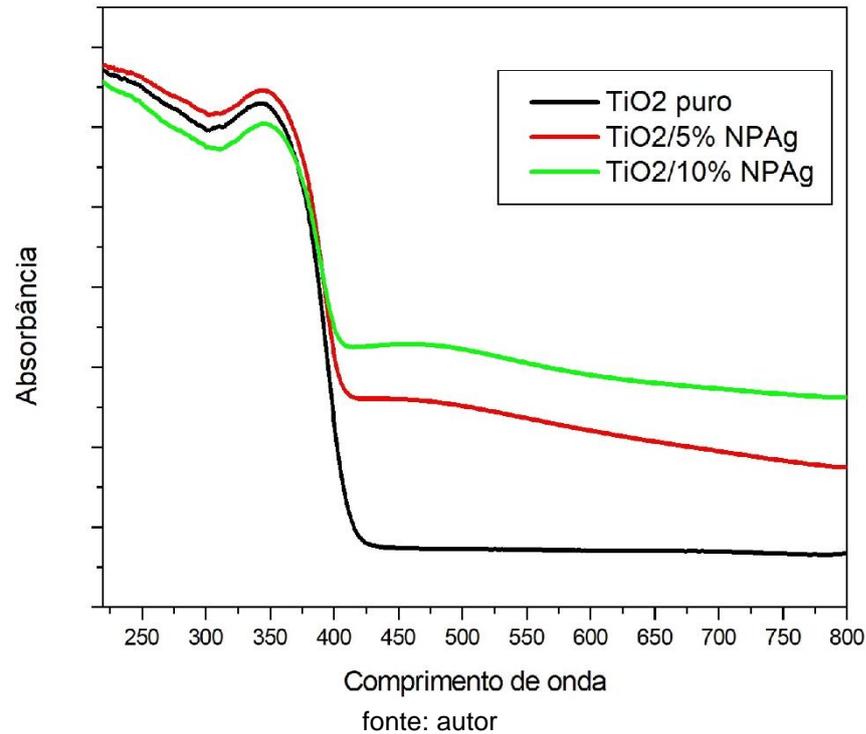
fonte: autor

5.2.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VISÍVEL (DRS)

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis e os gráficos derivados revelam informações cruciais sobre o comportamento óptico das amostras de TiO₂ puro e modificados com nanopartículas de prata (NPAg), evidenciando as modificações na absorção de luz e na largura do band gap causadas pela presença das nanopartículas.

A análise do gráfico de absorbância (Figura 15) mostra um deslocamento significativo da banda de absorção das amostras dopadas com NPAg, em comparação com o TiO₂ puro. No TiO₂ puro, a banda de absorção ocorre em torno de 400 nm, o que é esperado, correspondendo a um band gap próximo de 3,00 eV. Entretanto, nas amostras com 5% e 10% de NPAg, observa-se um deslocamento para comprimentos de onda maiores, o que é indicativo de uma redução no band gap.

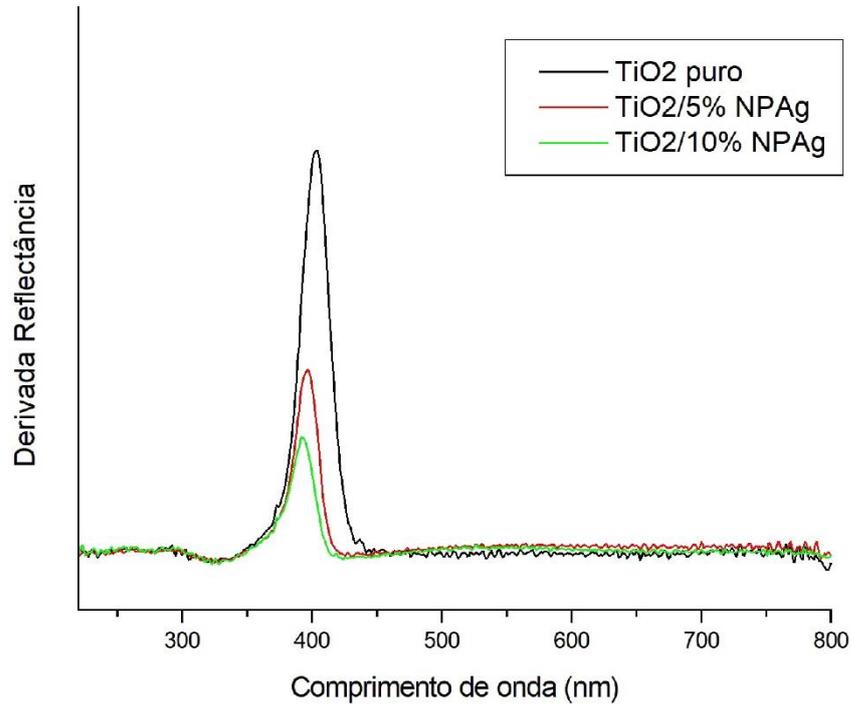
Este deslocamento para o vermelho pode ser atribuído à formação de novos estados eletrônicos intermediários entre as bandas de condução e valência do TiO₂, introduzidos pela presença das nanopartículas de prata. Tais estados intermediários facilitam a absorção de fótons com menor energia, promovendo a excitação de elétrons sob luz visível (ZHANG et al., 2021; LIU et al., 2020). Esse fenômeno é particularmente relevante para aplicações fotocatalíticas, uma vez que adição com prata amplia a resposta do TiO₂ para a região do visível. (ZHANG et al., 2019).

Figura 15 Absorbância de TiO₂, TiO₂/5%NPAg e TiO₂/10%NPAg

Os resultados da derivada da reflectância apresentados na Figura 16 mostram a absorção de luz no comprimento de onda, específico, do TiO₂. No TiO₂ puro, a posição do pico de reflectância ocorre em torno de 390 nm. Já nas amostras modificadas, observa-se um deslocamento do pico para maiores comprimento de onda (menor energia), confirmando a modificação no band gap causada pela adição com prata.

Essa mudança pode ser explicada pela interação entre o TiO₂ e as nanopartículas de prata, criando um acoplamento entre os estados eletrônicos da prata e do TiO₂, permitindo uma maior transferência de elétrons e reduzindo a energia de excitação necessária (TIWARI et al., 2022). A presença de prata, mesmo em pequenas quantidades (5% e 10%), reduz o band gap do material, promovendo uma maior absorção de luz visível e, conseqüentemente, uma melhora na eficiência fotocatalítica (ZHANG et al., 2020).

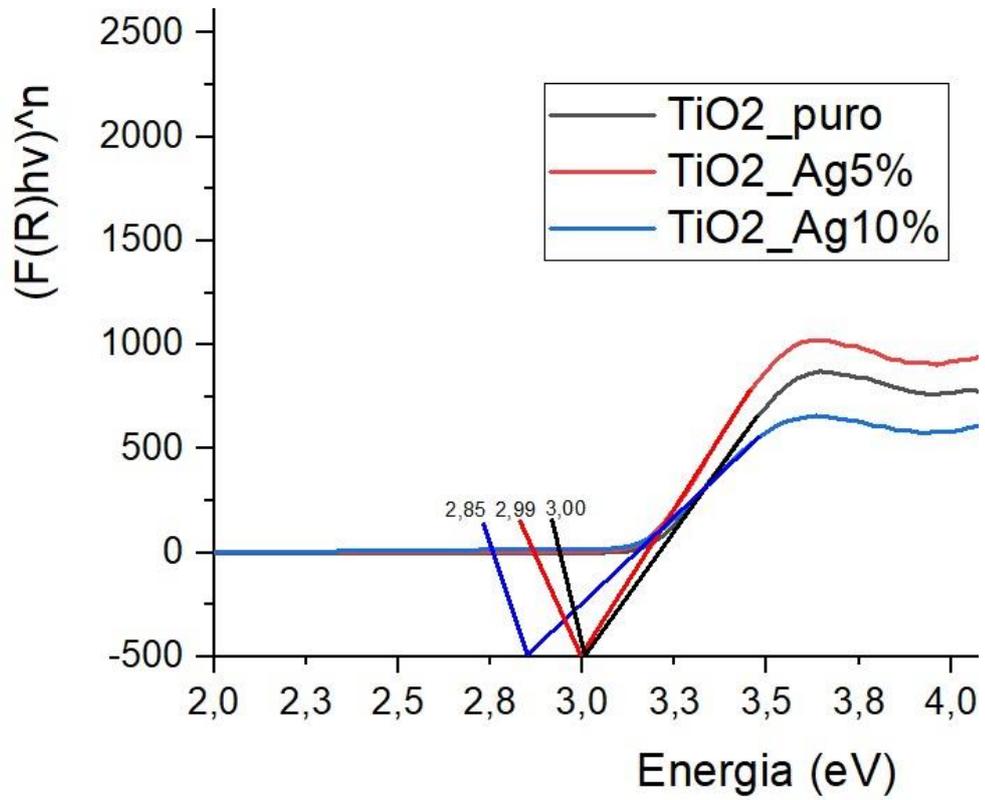
Figura 16 Derivada da reflectância dos materiais TiO₂, TiO₂/5%NPAg e TiO₂/10%NPAg



fonte: autor

O método do Tauc (MAKUŁA, 2018) corresponde a Figura 17, o qual foi utilizado para estimar o valor do band gap das amostras de TiO₂ puro e TiO₂/Puro. Os valores de band gap obtidos para o TiO₂ puro, TiO₂/5% e TiO₂/10% NPAg foram de 3,00 eV, 2,99 eV e 2,85 eV, respectivamente. Esses resultados demonstram que a dopagem com prata é eficaz na modificação do band gap do TiO₂, tornando-o mais adequado para absorção de luz visível, o que está em concordância com outros estudos na literatura (TIWARI et al., 2021; GARCIA et al., 2023).

A redução observada no band gap com o aumento da concentração de NPAg pode ser explicada pelo efeito de acoplamento plasmônico, em que a prata, devido à sua capacidade de formar ressonância plasmônica, aumenta a intensidade de absorção de luz e favorece a formação de pares elétron-buraco. Além disso, as nanopartículas de prata também podem atuar como “bomba de elétrons”, evitando a recombinação e prolongando o tempo de vida dos portadores de carga, o que é benéfico para a fotocatalise (CHEN et al. modificado, 2020).

Figura 17 Band Gap dos materiais TiO₂, TiO₂/5%NPAg e TiO₂/10%NPAg

fonte: autor

6.CONCLUSÃO

A pesquisa realizada sobre a síntese e caracterização de nanopartículas de prata modificadas com TiO₂ evidenciou resultados promissores para aplicações fotocatalíticas. A síntese das NPsAg, mediada pela presença de um agente redutor e estabilizadores, resultou em nanopartículas bem dispersas, essenciais para aproveitar o efeito plasmônico de superfície da Ag, além de maximizar a área de contato entre a prata e o dióxido de titânio. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raio X (DRX) confirmaram a incorporação uniforme das nanopartículas de prata na matriz de TiO₂, revelando uma heteroestrutura que potencializa a eficiência fotocatalítica por meio da redução da recombinação de cargas.

A avaliação das propriedades ópticas, através de espectroscopia de reflectância difusa UV-visível, mostrou um significativo deslocamento no comprimento de onda da absorção de luz, indicando a redução do band gap com a adição de prata. Esse fenômeno é particularmente relevante, pois permite que o material absorva luz na região visível do espectro, aumentando sua aplicabilidade em processos que utilizam luz solar. Além disso, a análise de fotoluminescência corroborou a eficiência do TiO₂/Ag em diminuir a recombinação eletrônica, um dos principais desafios na utilização de fotocatalisadores.

Esses resultados sugerem que a combinação de TiO₂ com nanopartículas de prata não apenas melhora a atividade fotocatalítica, mas também estabelece uma nova abordagem para o desenvolvimento de materiais com eficiência otimizada. A sinergia entre as fases anatase e rutilo do TiO₂, juntamente com a dopagem em prata, abre novas perspectivas para a aplicação em processos de degradação de poluentes e na conversão de energia. Portanto, a continuação das investigações sobre a modulação das propriedades de materiais híbridos à base de TiO₂ e prata é essencial para a inovação em tecnologias sustentáveis.

7.REFERÊNCIAS

- BATHLA, Aadil et al. *Materials Today Chemistry*. *Materials Today*, v. 24, p. 100870, 2022.
- Bickley, R. I., Gonzalez-Carreño, T., Lees, J. S., Palmisano, L., & Tilley, R. J. (1991). A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid-State Chemistry*, 92(1), 178-190.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959.
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2015). Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, 115(12), 6882-6900.
- Chen, Z., Zhang, X., & Dong, F. (2020). Efficient Photocatalysts for Solar Fuel Generation: CO₂ Photoreduction and Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 268, 118388.
- Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., & Qi, L. (1995). Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chemistry of Materials*, 7(4), 663-671.
- CHEN, X. et al. Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ by Doping with Metal Nanoparticles: A Review. *Applied Surface Science*, 2020.
- DA SILVA, Gelson TST et al. Redução de CO₂ em hidrocarbonetos e oxigenados: Fundamentos, estratégias e desafios. *Química Nova*, 44, 963-981, 2021.
- DAL'TOÉ, Adrieli Teresinha Odorcik et al. Dióxido de titânio dopado com lantânio e recoberto com nanopartículas de prata para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. 2018.
- DE OLYVEIRA, Gabriel Molina; DE CARVALHO, Antonio José Felix; PESSAN, Luiz Antonio. Obtenção de nanopartículas de prata/dióxido de titânio pelo método Turkevich para aplicações antimicrobianas em matrizes poliméricas. *Anais do*, 10, 2009.
- FUJISHIMA, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.

- GAO, J., Zhang, F., Wang, L., & Zhang, X. (2019). Photocatalytic Reduction of Heavy Metal Ions by Semiconductor Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 1-15.
- GARCIA, C. et al. Plasmonic Effects in Ag-Doped TiO₂: A Pathway for Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023.
- GHOSH, S. (2018). *Nanomaterials for Photocatalysis and Photoconversion*. Springer.
- GHOSH, S. *Visible-Light-Active Photocatalysis*. [s.l.] John Wiley & Sons, 2018.
- GORUP, Luiz F. et al. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2), 355-358, 2011.
- GUO, W., Zhang, X., Xiao, S., & Zhang, Z. (2017). Photocatalytic Recovery of Precious Metals from Industrial Wastes: A Review. *Environmental Science: Nano*, 4(2), 289-307.
- INOUE, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature*, 277, 637-638.
- Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., & Ingler, W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 297(5590), 2243-2245.
- Kong, D., Hu, W., & Shi, J. (2019). Recent Advances in Photocatalytic Remediation of Heavy Metal Contaminants in Water: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(19), 11527-11541.
- Lee, J. E., Bera, S., Choi, Y. S., & Lee, W. I. (2017). Size-dependent plasmonic effects of M and MSiO₂ (M = Au or Ag) deposited on TiO₂ in photocatalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 214, 15-22.
- Li, X., Yu, J., Low, J., Fang, Y., Xiao, J., & Chen, X. (2016). Engineering Heterogeneous Semiconductors for Photocatalysis: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14), 4829-4851.
- Li, Y., Zhang, W., Niu, J., & Chen, Y. (2015). Mechanism of photogenerated electron transfer for TiO₂ decorated with Ag nanoparticles. *Applied Surface Science*, 332, 172-179.

LIU, Y. et al. Silver-Doped TiO₂ Photocatalyst for Enhanced Solar Light Photocatalytic Activity: A Review of Mechanisms. *Catalysis Today*, 2020.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The journal of physical chemistry letters*, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.

Liu, E., Kang, L., Wu, F., Sun, T., Hu, X., Yang, Y., Liu, H., & Fan, J. (2014). Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol over Ag/TiO₂ nanocomposites enhanced by surface plasmon resonance. *Plasmonics*, 9, 61-70.

OLIVEIRA, P. L. et al. Análise de difração de raios X do dióxido de titânio (TiO₂) sintetizado pelo método Pechini para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea, 2016.

Organização das Nações Unidas (ONU). (2015). *Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável*.

Peng, T., Liu, L., & Li, X. (2018). Advances in Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium. *Chemosphere*, 197, 116-130.

SANTANA, Suelanio Viegas de et al. Nanopartículas de prata e Ag/ZnO nanoestruturados como agentes antimicrobianos obtidos por processo hidrotermal de micro-ondas, 2012.

TIWARI, A. et al. Band Gap Engineering in Silver-Doped TiO₂: Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021.

TIWARI, A. et al. Plasmonic Effects in Ag-TiO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Applications. *Materials Science & Engineering B*, 2022.

Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Zhang, L., & Chan, C. Y. (2002). Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania. *Journal of Catalysis*, 217(1), 69-78.

ZHANG, Q. et al. Photocatalytic Reduction of CO₂ on Ag/TiO₂ Catalysts: Effects of Silver Nanoparticles. *Catalysis Today*, 2019.

ZHANG, Y. et al. Plasmon-Enhanced Visible Light Photocatalysis by Ag-TiO₂ Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020.

ZHANG, Y. et al. Visible-Light-Driven Photocatalysis with Ag-TiO₂ Nanocomposites: Mechanisms and Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021.

Zhao, Y., Bai, H., Liu, L., & Zhang, M. (2014). Photocatalytic Reduction of Heavy Metals Using Modified TiO₂ Nanomaterials: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 553-563.