



**Ministério da Educação**  
**Universidade Federal de São Paulo**  
**Pró-Reitoria de Graduação**



**Dissertação de Mestrado**

**Título: Fotodegradação de corante orgânico em meio aquoso por fotocatalise plasmônica com uso de nanopartículas de Ag e TiO<sub>2</sub>**

**Aluno de Mestrado:** Gustavo Boniatti Helene

**Orientador:** Prof. Dr. Diogo Silva Pellosi

Diadema, SP – Brasil

2022

**Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)**

Helene, Gustavo Boniatti

Fotodegradação de corante orgânico em meio aquoso por fotocatalise plasmônica com uso de nanopartículas de Ag e TiO<sub>2</sub> / Gustavo Boniatti Helene. -- Diadema, 2022.

99 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2022.

Orientador: Diogo Silva Pellosi

1. Nanotecnologia. 2. Luz visível. 3. Fotocatalise. 4. Remediação ambiental. 5. Corantes. I. Título.

Gustavo Boniatti Helene

FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO EM MEIO AQUOSO  
POR FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA COM USO DE NANOPARTÍCULAS  
DE Ag E TiO<sub>2</sub>

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade, Instituto de Ciência Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Silva Pellosi

Diadema, SP - Brasil

2022



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Universidade Federal de São Paulo



PROGRAMA QUÍMICA-CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA SUSTENTABILIDADE

ATA DE DEFESA DISSERTAÇÃO E TESE nº 1133071/2022/PROGRAMA QUÍMICA-CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA SUSTENTABILIDADE

DIA - PPG - PROQCTS, 31 de maio de 2022.

Aos três dias do mês de junho do ano de dois mil e vinte e dois, reuniram-se através da Plataforma Google Meet às 09:00 horas, os membros da Comissão Julgadora para a DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado, solicitada por GUSTAVO BONIATTI HELENE, aluno do Programa de Pós-Graduação em Química-Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade, que apresentou dissertação sob o Título: Fotodegradação de corante orgânico em meio aquoso por fotocatalise plasmônica com uso de nanopartículas de Ag e TiO2.

A referida Comissão esteve constituída pelos Professores Doutores:

Prof. Dr. André Luiz Tessaro - Universidade Tecnológica Federal do Paraná;

Prof. Dr. Celso Molina - Universidade Federal de São Paulo;

Prof. Dr. Diogo Silva Pellosi - Universidade Federal de São Paulo.

O Presidente Prof. Dr. Diogo Silva Pellosi inicia a sessão dando a palavra ao candidato, que dispõe de um período de tempo entre trinta e cinquenta minutos, para expor sua dissertação. A seguir, dá a palavra aos Professores para a arguição. Cada examinador(a) dispõe de trinta minutos, no máximo, para arguição, bem como o candidato para as respostas. Tendo o candidato respondido todas as arguições em tempo hábil os membros da Banca Examinadora, emitiram seus Pareceres:

Prof. Dr. André Luiz Tessaro	<input checked="" type="checkbox"/> APROVADO <input type="checkbox"/> REPROVADO
Prof. Dr. Celso Molina	<input checked="" type="checkbox"/> APROVADO <input type="checkbox"/> REPROVADO
Prof. Dr. Diogo Silva Pellosi (Orientador / Presidente)	<input checked="" type="checkbox"/> APROVADO <input type="checkbox"/> REPROVADO

Em face dos referidos pareceres, a Comissão Julgadora considera o Sr. GUSTAVO BONIATTI HELENE  habilitado /  Não habilitado a receber o título de MESTRE EM CIÊNCIAS pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. E por estarem de acordo, assinam a presente ata.

Diadema, 03 de junho de 2022.

Sugestões e Observações:



Documento assinado eletronicamente por Diogo Silva Pellosi, Docente, em 03/06/2022, às 16:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Celso Molina, Docente, em 03/06/2022, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por André Luiz Tessaro, Usuário Externo, em 03/06/2022, às 16:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida [clicando aqui](#), ou pelo endereço: "https://sei.unifesp.br/sei/controlador\_externo.php?acao=documento\_conferir&id\_orgao\_acesso\_externo=0" informando o código verificador 1133071 e o código CRC BBE9AD19.

Rua São Nicolau 210 5º Andar - Bairro Centro - DIA - PPG - PROQCTS - SP CEP 09913-030 - <http://www.unifesp.br>

## DEDICATÓRIA

À minha família, pelo apoio e incentivo à continuidade nos estudos e pelo exemplo de amor e dedicação.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Fernando e Angela por todo o apoio, incentivo e dedicação na minha criação e desenvolvimento, dando as bases para que eu pudesse evoluir como pessoa e profissional, já desde criança me mostrando a importância da ciência e do conhecimento para um mundo melhor.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Diogo Silva Pellosi, sempre presente e disposto a ajudar, por toda a paciência, apoio, orientação e principalmente por todo o conhecimento que passou ao longo deste trabalho.

Agradeço também a Pedro Ono, colega de laboratório com quem dividi a carga de trabalho, permitindo dar continuidade na pesquisa mesmo durante um período de pandemia quando tudo ficou mais difícil e incerto.

À UNIFESP, pelo fornecimento da estrutura e conhecimento que a Universidade proporcionou ao longo desse tempo em que fui aluno.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, assim como com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo n° 2019/01604-3

## Sumário

RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	2
1 INTRODUÇÃO .....	3
1.1 Recursos hídricos no Brasil .....	3
1.2 A indústria têxtil e a poluição por corantes orgânicos.....	5
1.3 Alaranjado de metila como modelo de Poluente Orgânico Persistente.....	6
1.4 Processos Oxidativos Avançados .....	8
1.5 Processos fotocatalíticos heterogêneos.....	10
1.6 Mecanismos envolvidos nas reações fotocatalíticas heterogêneas.....	11
1.6.1 Processo de adsorção.....	11
1.6.2 Mecanismos da fotodegradação .....	12
1.6.3 O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH) .....	13
1.7 Dióxido de Titânio como fotocatalisador .....	15
1.8 Nanopartículas de prata (AgNP).....	17
1.9 Fotocatálise Plasmônica .....	18
1.10 Nanohíbridos TiO <sub>2</sub> /AgNP .....	20
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo principal .....	23
2.2 Objetivos específicos .....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1 Materiais .....	24
3.2 Síntese AgNP de diferentes morfologias e tamanhos.....	24
3.3 Síntese Nanohíbrido TiO <sub>2</sub> /AgNP.....	25
3.4 Caracterizações das AgNP e TiO <sub>2</sub> /AgNP .....	26
3.5 Ensaio Fotocatalítico .....	28
3.5.1 Metodologia Geral.....	28
3.5.2 Otimização do processo de fotocatalise: quimiometria.....	28

3.5.3	Análise do efeito de supressores sobre o processo de fotocatalise .....	29
3.5.4	Testes de reciclagem do fotocatalisador.....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1	Síntese das AgNP .....	31
4.2	Adsorção das AgNP sobre o TiO <sub>2</sub> .....	36
4.3	Caracterizações morfológicas do nanohíbrido TiO <sub>2</sub> /AgNP.....	37
4.3.1	Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	37
4.3.2	Difratometria de Raio X (DRX).....	38
4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão – Amostra TiO <sub>2</sub> /AgNP_Esf 10 nm .....	39
4.3.4	Determinação da energia de bandgap (E <sub>g</sub> ) .....	41
4.3.5	Fotoluminescência (FL) .....	43
4.4	Testes fotocatalíticos .....	46
4.4.1	Otimização do processo de fotocatalise: quimiometria.....	46
4.4.2	Fotocatalise: avaliação da influência do tamanho e morfologia da AgNP sobre a degradação do corante MO em água .....	50
4.4.3	Análise do efeito de supressores sobre o processo de fotocatalise .....	56
4.4.4	Testes de reciclabilidade dos fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> /AgNP.....	60
5	CONCLUSÕES.....	62
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
	ANEXO I.....	73
	ANEXO II. ....	76
	ANEXO III.....	79
	ANEXO IV.....	82
	ANEXO V.....	86



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> O ciclo da água no Brasil.) .....	4
<b>Figura 2.</b> Estrutura molecular do alaranjado de metila. ....	7
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila. ....	8
<b>Figura 4.</b> Representação do mecanismo de fotocatalise.....	10
<b>Figura 5.</b> Etapas de uma reação catalítica heterogênea. ....	11
<b>Figura 6.</b> Estrutura dos polimorfos naturais do TiO <sub>2</sub> . ....	15
<b>Figura 7.</b> Relação entre a absorção da superfície de ressonância plasmônica (a) e a forma/morfologias das nanopartículas de prata (b).....	17
<b>Figura 8.</b> Espectro de emissão solar.....	18
<b>Figura 9.</b> Esquema da interação da radiação eletromagnética com os elétrons livres da banda de condução na superfície das AgNP levando ao efeito SPR (a). Processo de absorção de luz na formação de pares elétrons/lacunas e sua relação com a fotocatalise de espécies adsorvidas (b). .....	19
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática do nanohíbrido TiO <sub>2</sub> /AgNP (considerando diferentes morfologias de AgNP adsorvidas) e o mecanismo de fotodegradação de corantes orgânicos adsorvidos.....	21
<b>Figura 11.</b> Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio. ....	22
<b>Figura 12.</b> Soluções de AgNP e espectros de absorção UV-Vis normalizados. a) nanoesferas, b) nanoprismas e c) nanorods.....	31
<b>Figura 13.</b> Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras AgNP_Esféricas.....	33
<b>Figura 14.</b> Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras AgNP_NanoPrismas. ...	34
<b>Figura 15.</b> Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras AgNP_NanoRods.....	35
<b>Figura 16.</b> a) Representação esquemática do processo de adsorção das nanopartículas de prata sobre o dióxido de titânio. Imagens das soluções de AgNP e espectros de absorção UV-Vis normalizados dos nanohíbridos de TiO <sub>2</sub> funcionalizados com b) nanoesferas, c) nanoprismas e d) nanorods.....	36
<b>Figura 17.</b> Espectros de FTIR para TiO <sub>2</sub> e nanohíbridos TiO <sub>2</sub> /AgNP. ....	38
<b>Figura 18.</b> Difratoograma de raios X para as nanopartículas de prata sintetizadas em água (0 µL), para a amostra comercial de TiO <sub>2</sub> anatase para o nanohíbrido TiO <sub>2</sub> /AgNP. ....	38
<b>Figura 19.</b> a) e b) Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão para a amostra TiO <sub>2</sub> /AgNP_Esf 10 nm. c) Espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS) nas regiões indicadas pelas setas.....	40

<b>Figura 20.</b> Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão para as amostras a) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Esf}$ 10 nm, b) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Prism}$ 120 mL e c) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Rod}$ 50 mL. Os círculos destacados nas figuras da esquerda são representados em destaque nas figuras a direita. d) Espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS) nas regiões indicadas nas em cada Figura a direita, sendo (a) = AgNP, (b) $\text{TiO}_2$ e (c) $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ .....	<b>41</b>
<b>Figura 21.</b> Plots de Tauc utilizando os parâmetros de Kubelka-Munk medidos pela reflectância difusa na região do UV-Vis para os nanohíbridos $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ a) nanoesfera, b) nanoprismas e c) nanorods. ....	<b>42</b>
<b>Figura 22.</b> Diagrama esquemático ilustrando a origem física da emissão FL nos defeitos do $\text{TiO}_2$ ( $3d \text{ Ti}^{3+}$ = estado de rede dos elétrons 3d, STE = self-trapped electrons e $V_0^*$ = vacâncias de oxigênio), a transferência de elétrons para o nível de fermi ( $E_F$ ) das AgNP e a troca de elétrons quentes ( $e^*$ ) da banda SPR das AgNP com a BC do $\text{TiO}_2$ (setas em vermelho).....	<b>44</b>
<b>Figura 23.</b> Espectros de fotoluminescência para os nanohíbridos $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ a) nanoesferas, b) nanoprismas e c) nanorods.....	<b>44</b>
<b>Figura 24.</b> Deconvolução dos espectros de emissão para o $\text{TiO}_2$ e para algumas amostras de nanohíbridos $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ . ....	<b>45</b>
<b>Figura 25.</b> Superfície de resposta para o modelo proposto pela equação 26. ....	<b>48</b>
<b>Figura 26.</b> Superfície de resposta para o modelo proposto pela equação 27. ....	<b>49</b>
<b>Figura 27.</b> Gráfico de superfícies de contorno a partir dos dados experimentais obtidos para a otimização do processo de fotocatalise. ....	<b>50</b>
<b>Figura 28.</b> a) Espectros UV-Vis e b) ajustes cinéticos obtidos pela eq. 24 para a fotodegradação do corante alaranjado de metila pelos nanohíbridos $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ esferas, nanoprismas e nanorods, respectivamente. ....	<b>51</b>
<b>Figura 29.</b> Avaliação cinética do efeito de espécies supressoras na fotocatalise do corante alaranjado de metila para as amostras a) $\text{TiO}_2$ comercial, b) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Esf}$ , c) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Prism}$ e d) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Rod}$ . ....	<b>57</b>
<b>Figura 30.</b> Diagrama esquemático do mecanismo proposto para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila a partir da irradiação de nanohíbridos $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ com luz policromática. ....	<b>59</b>
<b>Figura 31.</b> Eficiência de fotodegradação do corante alaranjado de metila nos testes de reciclabilidade para as amostras (5 ciclos) a) $\text{TiO}_2$ comercial b) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Esf}$ , c) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Prism}$ e d) $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Rod}$ . ....	<b>60</b>
<b>Figura 32.</b> AgNPs em solução aquosa após os testes de reciclabilidade .....	<b>61</b>
<b>Figura I.1.</b> Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras AgNP_Esf obtidos por medidas de espalhamento dinâmico de luz. ....	<b>73</b>

<b>Figura I.2.</b> Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras AgNP_Prism obtidos por medidas de espalhamento dinâmico de luz. ....	<b>74</b>
<b>Figura I.3.</b> Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras AgNP_Rod obtidos por medidas de espalhamento dinâmico de luz. ....	<b>75</b>
<b>Figura II.1.</b> Deconvolução dos espectros de emissão para o TiO <sub>2</sub> para os nanohíbridos TiO <sub>2</sub> /AgNP_Esf.....	<b>76</b>
<b>Figura II.2.</b> Deconvolução dos espectros de emissão para o TiO <sub>2</sub> para os nanohíbridos TiO <sub>2</sub> /AgNP_Prism.....	<b>77</b>
<b>Figura II.3.</b> Deconvolução dos espectros de emissão para o TiO <sub>2</sub> para os nanohíbridos TiO <sub>2</sub> /AgNP_Rod. ....	<b>78</b>
<b>Figura III.1.</b> Análise da soma dos resíduos para o modelo matemático ajustado pela eq. 26.	<b>80</b>
<b>Figura IV.1</b> Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila puro, na presença de AgNP_Esf 10 nm e TiO <sub>2</sub> comercial.....	<b>82</b>
<b>Figura IV.2</b> Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila pelas amostras AgNP_Esf. ....	<b>83</b>
<b>Figura IV.3</b> Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila pelas amostras AgNP_Prism. ....	<b>84</b>
<b>Figura IV.4</b> Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila pelas amostras AgNP_Rod. ....	<b>85</b>
<b>Figura V.1.</b> Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para amostra de TiO <sub>2</sub> comercial. ....	<b>86</b>
<b>Figura V.2.</b> Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para a amostra de TiO <sub>2</sub> /AgNP_Esf 10 nm.....	<b>87</b>
<b>Figura V.3.</b> Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para a amostra de TiO <sub>2</sub> /AgNP_Prism 120 µL.....	<b>88</b>
<b>Figura V.4.</b> Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para a amostra de TiO <sub>2</sub> /AgNP_Rod 50 µL.....	<b>89</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Tipos de POAs.....	<b>9</b>
<b>Tabela 2.</b> Condições experimentais para a síntese de AgNP nanoesferas.....	<b>24</b>
<b>Tabela 3.</b> Fatores e seus respectivos níveis a serem avaliados na otimização do processo de fotocatalise do corante Alaranjado de metila utilizando o nanohíbrido TiO <sub>2</sub> /AgNP_Esf_10 nm. .....	<b>29</b>
<b>Tabela 4.</b> Resultados de tamanho, índice de polidispersidade e potencial zeta para as amostras AgNP_Esferas. ....	<b>33</b>
<b>Tabela 5.</b> Resultados de tamanho, índice de polidispersidade e potencial zeta para as amostras AgNP_NanoPrismas.....	<b>34</b>
<b>Tabela 6.</b> Resultados de tamanho, índice de polidispersidade e potencial zeta para as amostras AgNP_NanoRods. ....	<b>35</b>
<b>Tabela 7.</b> Condições experimentais para otimização. ....	<b>48</b>
<b>Tabela 8.</b> Resultados das análises cinéticas e $k_{app}$ obtidas pela eq. 24 para a degradação do corante alaranjado de metila pelos nanohíbridos TiO <sub>2</sub> /AgNP sob irradiação de lâmpada de mercúrio. ....	<b>52</b>
<b>Tabela III.1.</b> Matriz de planejamento para o 1º ensaio de atividade fotocatalítica e determinação da condição otimizada para o uso dos fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> /AgNP. ....	<b>79</b>
<b>Tabela III.2.</b> Matriz de planejamento para o 2º ensaio de atividade fotocatalítica e determinação da condição otimizada para o uso dos fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> /AgNP. ....	<b>81</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
AA	Ácido Ascórbico
AgNP	Nanopartículas de Prata
ANA	Agência Nacional de Água e Saneamento Básico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
D <sub>H</sub>	Diâmetro hidrodinâmico
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DRX	Difratogramas de Raios X
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
ETAD	<i>Ecological and Toxicological Association of Dyes Manufacturers</i>
EROs	Espécies Reativas de Oxigênio
FL	Fotoluminescência
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
IP (PDI)	Índice de Polidispersidade
IQA	Índice de Qualidade das Águas
(L-H)	Langmuir-Hinshelwood
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO	<i>Alaranjado de metila</i>
NP	Nanopartícula
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PSS	Polistyrenesulfonato de Sódio
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TSC	citrato de sódio tribásico diidratado
UV-Vis	Espectro Ultravioleta-Visível

## RESUMO

Os processos industriais levam a uma grande contaminação de água para reuso e descarte. Os atuais tratamentos fotocatalíticos normalmente baseados em óxidos metálicos como o dióxido de titânio -  $\text{TiO}_2$  são pouco eficientes, além de absorverem luz apenas na região UV do espectro eletromagnético, o que torna o processo economicamente ineficiente. A fim de melhorar suas propriedades eletrônicas, propomos aqui funcionalizar o  $\text{TiO}_2$  com nanopartículas de prata (AgNP). A AgNP apresenta forte absorção de luz na faixa do visível, a qual depende de seu tamanho e morfologia, e sua superfície favorece processos foto/eletroquímicos na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Assim, AgNPs de diferentes tamanhos e formas (esferas, prismas e bastonetes) foram sintetizadas em água e então depositadas na superfície do  $\text{TiO}_2$  usando 3-MPA como agente de ligação. Os nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  possuem a vantagem de apresentar elevada absorção de luz nas regiões UV e visível do espectro, serem pouco solúveis em água (catálise heterogênea) e apresentam uma lenta recombinação elétron/lacunas, aumentando a eficácia fotocatalítica. Estes foram caracterizados através de espectrofotometria UV-Vis, Difração de Raio X (DRX), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Reflectância Difusa e Fotoluminescência (FL). A relação entre otimização estrutural do nanohíbrido  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  e seu poder fotocatalítico foi uma questão norteadora deste trabalho. A fotocatalise foi realizada com uma lâmpada policromática de Hg (emissão UV-Vis) para a degradação do corante alaranjado de metila (MO) como modelo de poluentes orgânicos persistente em água. A descrição da cinética da fotodegradação pelo mecanismo cinético de pseudo-primeira ordem Langmuir-Hinshelwood mostrou que nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  são significativamente mais eficientes que o  $\text{TiO}_2$  puro e que tanto tamanho quanto morfologia da AgNP são importantes na degradação do corante em água. Para  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  esféricas, quanto menor a AgNP, maior a eficiência fotocatalítica. Já as amostras  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  prisma e bastonetes se mostraram ainda mais eficientes que as esferas, por conta de um mecanismo de geração de elétrons quentes nas suas estruturas. Desta forma, demonstra-se que a adsorção de AgNPs anisotrópicas é uma forma eficiente de melhorar as propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  e que o design racional e controle sobre a morfologia das AgNP é um caminho para a melhor otimização do processo.

**Palavras-chave:** Nanotecnologia, luz visível, fotocatalise, remediação ambiental, corantes.

## ABSTRACT

Industrial processes lead to a large amount of water contamination for reuse and disposal. Current photocatalytic processes usually based on metallic oxides such as titanium dioxide -  $\text{TiO}_2$  are not very efficient, in addition to absorbing light only in the UV region of the electromagnetic spectrum, which makes the process economically inefficient. In order to improve its electronic properties, we propose here  $\text{TiO}_2$  functionalization with silver nanoparticles (AgNP). AgNP shows strong absorption of light in the visible range, which depends on its size and morphology. In addition, its surface favors photo/electrochemical processes on the  $\text{TiO}_2$  surface. Thus, AgNPs of different sizes and shapes (spheres, prisms and rods) were synthesized in water and then deposited on  $\text{TiO}_2$  surface using 3-MPA as a binding agent.  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  nanohybrids have the advantage of presenting high absorption of light in the UV and visible regions of the spectrum, being poorly soluble in water (heterogeneous catalysis) and a slow electron/hole recombination, which increases the photocatalytic efficiency. These were characterized by UV-Vis spectrophotometry, X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared (FTIR), Diffuse Reflectance and Photoluminescence (PL). The relationship between structural optimization of the  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  nanohybrid and its photocatalytic power was a guiding question in this work. Photocatalysis was performed with a polychromatic Hg lamp (UV-Vis emission) for the degradation of the methyl orange (MO) dye as a model of organic pollution in water. The photodegradation kinetics followed Langmuir-Hinshelwood pseudo-first order kinetic mechanism and showed that  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  nanohybrids are significantly more efficient than pure  $\text{TiO}_2$  and that both size and morphology are important in the degradation of the dye in water. For spherical  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ , the lower the AgNP, the higher the photocatalytic efficiency. The  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  prism and rods samples were even more efficient than the spheres, due to a mechanism of generation of hot electrons on the AgNP surface. Therefore, the present work demonstrated that adsorption of anisotropic AgNPs is an efficient way to improve the photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  and that the rational design and control over the morphology of AgNP can optimize the process.

**Keywords:** Nanotechnology, visible light, photocatalysis, environmental remediation, dyes.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Recursos hídricos no Brasil

O uso de recursos hídricos é cada vez maior pela atividade humana. Toda a estrutura legal e econômica que envolve a gestão dos recursos hídricos possui como objetivo primário a manutenção da qualidade e disponibilidade da água, devido à sua condição estratégica para o país. A oferta de água é determinada pela dinâmica hídrica e socioeconômica das bacias, além das condições de qualidade da água. A qualidade da água superficial e subterrânea é um fator que determina sua disponibilidade para diversos usos, tais como o abastecimento humano, recreação, produção de alimentos e uso na indústria. Tais preocupações tornam-se ainda mais críticas onde há alto potencial de poluição, como as regiões industrializadas e com grande concentração demográfica, com impactos antrópicos provenientes de fontes pontuais e fontes difusas de contaminação, como o lançamento de efluentes, o manejo dos solos, cargas contaminantes manipuladas, despejadas ou dispostas em superfície ou subsuperfície. A saúde dos ecossistemas da bacia, terrestres e aquáticos, também tem estreita relação com a qualidade da água disponível para as pessoas e os demais seres vivos (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO, 2021).

O Brasil possui 12% da disponibilidade de água doce superficial do mundo, sendo este um dos grandes patrimônios do país (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO, 2012). Em média, cerca de 255 mil m<sup>3</sup>/s de água escoam pelo território brasileiro. Apesar da abundância, quase 80% desse total encontra-se na bacia Amazônica. O Brasil possui um quantitativo de 240.899 massas d'água, ocupando uma área superficial total de 173.749,56 km<sup>2</sup>. Do número total de massas d'água, 66.372 ou 27,6% são classificadas como de origem natural, e ocupam uma área de 128.165,80 km<sup>2</sup>. São 4.466 massas d'água com registros de uso principal na base de massas d'água, sendo os usos mais frequentes a irrigação (1.549), a hidroeletricidade (966), o abastecimento humano (793) e a contenção de rejeitos de mineração (442) (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO, 2020). A Figura 1 a seguir ilustra de forma simplificada o ciclo da água no Brasil.





**Figura 1.** O ciclo da água no Brasil. Fonte: Adaptado de (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO, 2017)

Muitas leis e resoluções brasileiras tratam sobre os recursos hídricos. Existem preceitos na Constituição Federal e nas Constituições Estaduais, nas leis federais, estaduais e municipais, que definem os usos e a proteção dos recursos hídricos de cada região brasileira. Da Constituição Federal vale destacar os art. 20, 21 e 22, que estabelecem que são bens da União os rios, lagos e quaisquer correntes de águas situados nos seus domínios; que compete à União instituir um sistema nacional de gerenciamento dos recursos hídricos; e que é de sua competência legislar sobre elas. A Lei nº 9.433 de 1997, conhecida como a Lei das Águas, é o marco legal da Política Nacional de Recursos Hídricos. A Agência Nacional de Águas é o órgão responsável pela implementação dessa política. Em 2020 o marco legal do saneamento básico no Brasil foi atualizado, pela Lei nº 14.026, que trouxe novas competências à ANA. A Lei de Crimes Ambientais (Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998) declarou como crime “causar poluição hídrica” em cursos de água de abastecimento público. A classificação das águas é feita através da Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Esta Resolução define a qualidade das águas doces, salobras e salinas. Com relação a lei, as indústrias devem se atentar à resolução 357 de 2005 e à sua complementação na forma da resolução 430 de 2011, ambas do CONAMA. A Lei n. 6.938/1981, que dispõe sobre a Política

Nacional do Meio Ambiente, em seu art. 3º, III, apresenta um conceito genérico de poluição, definindo-a como a “degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

A indústria é responsável pelo descarte de efluentes contendo uma grande variedade de contaminantes orgânicos em diversas concentrações que, quando não tratados corretamente, tornam-se nocivos ao ambiente onde são descartados, podendo atingir os grandes reservatórios naturais de água, como os lençóis freáticos e os aquíferos, além de rios e lagos, cuja suscetibilidade de contaminação é ainda maior. Uma fração dos efluentes industriais contém substâncias orgânicas que não podem ser tratadas por processos tradicionais de tratamento de efluentes, resistindo à degradação de suas moléculas e persistindo no meio ambiente, sendo chamados de poluentes orgânicos persistentes (POP) (BAIRD; RECIO, 2008). A Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, assim como define efluente como “o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos”. Já em seu art. 8º determina ser vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes.

## **1.2 A indústria têxtil e a poluição por corantes orgânicos**

Uma conhecida geradora de POP é a Indústria têxtil, a qual é responsável pelo descarte de efluentes contendo os corantes têxteis em água. Os corantes têxteis são produzidos para resistir à exposição ao suor, sabão, água, luz ou agentes oxidantes, porém cerca de 20 a 50% do corante usado na produção têxtil é perdido no processo de tingimento, causado pela incompleta fixação deste nas fibras têxteis durante a lavagem do tecido (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005). Estes causam grande impacto no meio ambiente por serem tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, além de serem compostos de difícil degradação (CHU, 2000). Além disso, a descarga de corantes orgânicos na hidrosfera produz cores indesejáveis e restringe a penetração da luz solar em corpos d’água, o que compromete as atividades fotoquímicas e biológicas da vida aquática. O uso de água contaminada com corantes acarreta riscos para a saúde e pode danificar os órgãos humanos, como rins, fígado, cérebro, sistema nervoso central, etc. ou pode ser alérgico à pele, razão pela qual é necessário remover/degradar estas moléculas de corantes

em solução aquosas antes de seu descarte como efluente (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005).

As principais técnicas de tratamento de efluentes envolvem processos de adsorção, floculação, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica e biodegradação. O tratamento biológico é bastante utilizado pela indústria têxtil e baseia-se na degradação do corante pela ação enzimática de microrganismos através de processos bioquímicos, porém corantes têxteis são relativamente resistentes à degradação microbiana e apenas uma parte destes acaba sendo degradada nos sistemas, já que estes corantes são projetados para resistir à degradação biológica. Metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas físicas ou físico-químicas são bastante utilizados na indústria, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). Dentre os processos físico-químicos, diversas técnicas utilizam-se do princípio de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos dissolvidos na água e na superfície de diferentes materiais como carvão ativado, resina, vermiculita e zeólitas. Esta adsorção baseia-se na adesão (adsorção) desses compostos na superfície de uma partícula sólida de alta superfície específica ou na sua retenção física junto à essa partícula. O material adsorvido pode, em tese, ser removido sempre que necessário, permitindo a reutilização da partícula regenerada (OFOMAJA; HO, 2007).

Contudo, a maioria destes processos físico-químicos concentram os poluentes, na maior parte das vezes sem degradá-los, reduzindo seu volume, porém criando o problema da disposição final. Legislações mais restritivas quanto à presença de micropoluentes em águas e efluentes aquosos, aliadas às demandas sociais quanto aos impactos dessas substâncias sobre o meio ambiente e a saúde humana, têm fomentado o desenvolvimento de tecnologias de tratamento mais eficientes.

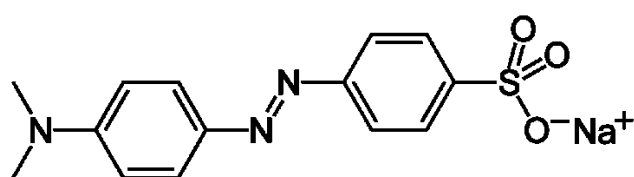
### **1.3 Alaranjado de metila como modelo de Poluente Orgânico Persistente**

Segundo a The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers (ETAD), disponível em *Colour Index™ Online*, corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz. São solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que, pelo menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes (COLOUR INDEX, [s. d.]).

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos que incorporam cor aos tecidos e materiais e são extensivamente utilizados em diversas áreas, dentre as quais podemos destacar

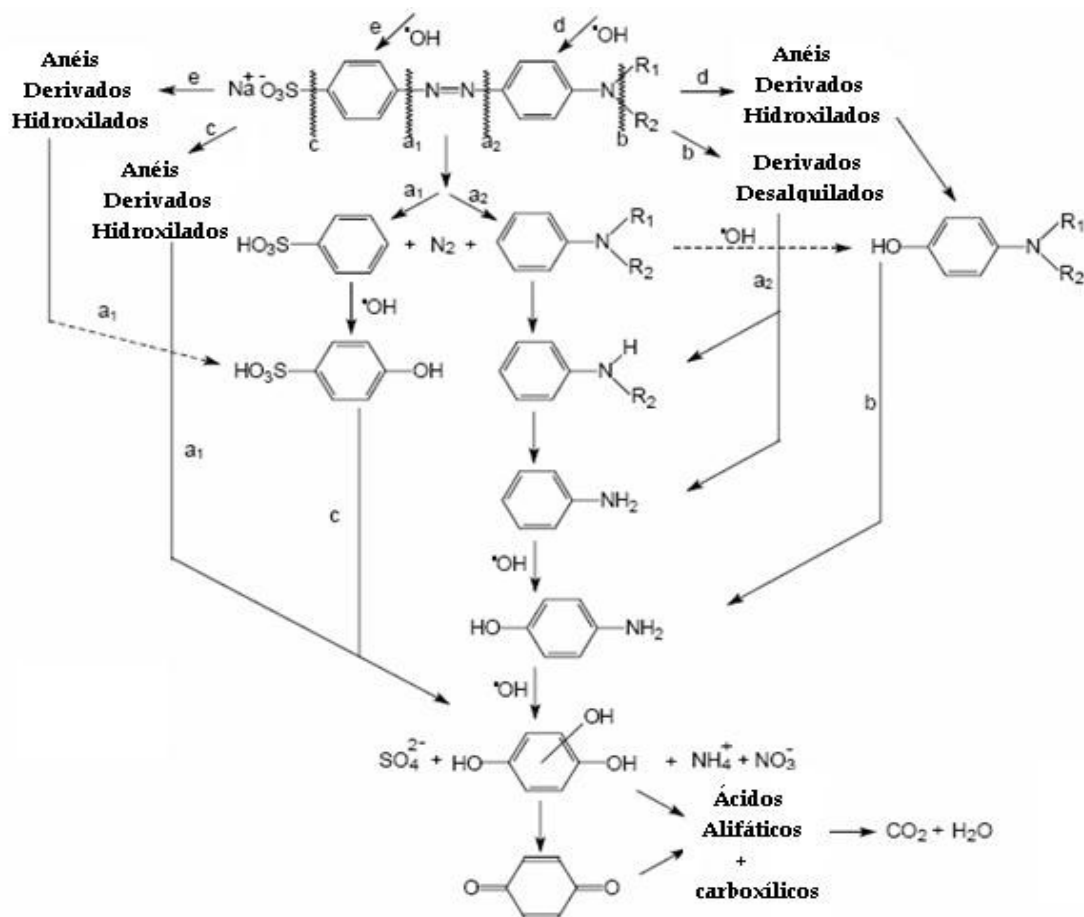
a indústria têxtil, farmacêutica, de cosméticos, de plásticos, de couros, fotográfica, automobilística, de papel e alimentícia. Estes compostos contêm centros cromóforos baseados em grupos funcionais diversificados, tais como azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno, cumarino e outros (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Os corantes sintéticos orgânicos apresentam propriedades físico-químicas diversificadas essenciais para a fixação nos diferentes tipos de fibras naturais e sintéticas, e podem ser comercialmente classificados como reativos, diretos, ácidos, à cuba, sulfurosos, dispersos, pré-metalizados, branqueadores ópticos etc. Cerca de 1% a 2% desses corantes são perdidos durante o processo de produção, que envolve sínteses complexas com até 500 etapas; aproximadamente 20% a 50% dos corantes empregados na indústria têxtil se perde devido à má fixação durante a etapa de tintura; e cerca de 70% dos corantes usados na tintura de cabelo são descartados na água de lavagem. Conseqüentemente, cerca de meia tonelada dessa classe de compostos é lançada diariamente no ambiente (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Os corantes sintéticos do grupo azo são uma importante classe de poluentes, pois apresentam em sua composição estruturas de anéis aromáticos e grupos azo funcionais que lhes conferem estabilidade e os tornam componentes de difícil remoção, se enquadrando como POP. Estes corantes apresentam um custo relativamente baixo e são utilizados principalmente para o tingimento de materiais têxteis e para conferir cor a produtos alimentícios (RECK et al., 2016). Corantes azo apresentam em sua estrutura um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo (N=N). O alaranjado de metila (Figura 2) é um corante aniônico pertencente ao grupo dos azocorantes e foi escolhido para este trabalho devido ao seu baixo custo e boa disponibilidade laboratorial.



**Figura 2.** Estrutura molecular do alaranjado de metila. Fonte: próprio autor.

Na Figura 3 é apresentado um esquema do mecanismo da fotodegradação do corante azo alaranjado de metila quando degradado (mineralizado até CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) por espécies radiculares como o radical hidroxila (•OH), um dos principais agentes oxidantes gerados nos processos oxidativos avançados (POAs) que serão melhor discutidos na próxima seção.



**Figura 3.** Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila. Fonte: adaptado de (LEE, Heon et al., 2016).

#### 1.4 Processos Oxidativos Avançados

POAs são processos limpos e não seletivos que ocorrem em temperatura e pressão ambientes, envolvendo a geração de substâncias com alto poder oxidativo (OHAMA; VAN GEMERT, 2011) e atualmente são baseados na utilização de um forte agente oxidante ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e/ou catalisador (Fe,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ), os quais, na presença ou não de fonte de irradiação, são capazes de gerar radicais livres e/ou outras espécies reativas de oxigênio (EROs) altamente reativas sendo capazes de mineralizar substâncias orgânicas refratárias presentes nos efluentes industriais. As principais espécies oxidativas geradas nestes procedimentos normalmente são os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2$ ), que são capazes de mineralizar praticamente qualquer molécula orgânica, produzindo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , e íons inorgânicos não tóxicos ou com baixa potencialidade toxicológica (MALDONADO et al., 2007). Estes radicais possuem propriedades adequadas para degradar compostos orgânicos e reagir de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápido do que oxidantes alternativos como o  $\text{O}_3$ . São radicais com alto poder oxidante, vida curta, e podem ser gerados devido à presença de oxidantes fortes como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e

O<sub>3</sub>, combinados ou não com irradiação, pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma (NASCIMENTO *et al.*, 2017).

O primeiro trabalho que reportou o uso de ozônio como desinfetante foi feito por De Meritens em 1886. Em 1972, pesquisadores descreveram a oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) gerando oxigênio e hidrogênio, dando impulso aos estudos das propriedades fotocatalíticas deste material (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Ainda na década de 70, Matsuda *et al.* publicaram um trabalho que combinava ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto, usando a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em 1983 por Pruden e Ollis (PRUDEN, 1983). A combinação de POAs utilizando-se peróxido de hidrogênio, ozônio, luz ultravioleta e TiO<sub>2</sub> tem sido testada como alternativa aos processos de tratamento estabelecidos.

POAs podem ser classificados como; homogêneos, quando o catalisador se encontra dissolvido no meio reacional, ou heterogêneos, quando o catalisador se apresenta em fase sólida mas normalmente disperso na fase líquida (OLIVEIRA *et al.*, 2012). Dentre os principais, podem-se citar os processos Fenton, fotoFenton, fotocatalise heterogênea, fotólise, eletrólise e ozonólise. Dos POAs químicos, o processo Fenton se destaca, envolvendo reações da espécie peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dissolvido na presença de íons ferrosos que atuam como catalisadores a fim de gerar radicais hidroxila (•OH). Os POAs fotoquímicos consistem em tecnologias simples e geralmente mais eficientes que os POAs químicos. A associação da radiação ultravioleta com agentes oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e catálise com dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) origina diversos tipos de POAs fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes (DE ARAÚJO *et al.*, 2016). Um resumo destes processos é apresentado na Tabela a seguir.

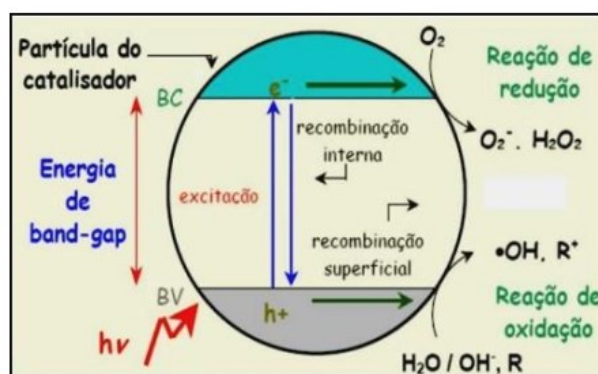
**Tabela 1.** Tipos de POAs. Fonte: Adaptado de (NASCIMENTO *et al.*, 2017)

Sistemas Homogêneos	Sem Irradiação	Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
		Ozonólise (O <sub>3</sub> )
		Sonólise (US)
	Com Irradiação	Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
		O <sub>3</sub> /UV
Sistemas Heterogêneos	Sem Irradiação	Eletrólise
		Eletro-Fenton
	Com Irradiação	Fotocatalise (TiO <sub>2</sub> /UV)
		TiO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /UV
		TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV

## 1.5 Processos fotocatalíticos heterogêneos

A fotocatalise consiste no aumento da velocidade de uma reação química através da irradiação de um catalisador, que é uma substância que acelera reações químicas sem ser consumido, utilizando uma fonte de luz (solar ou artificial) de energia igual ou maior que o *bandgap* do material e cuja função catalítica é ativada pela absorção de um fóton. Processos heterogêneos geralmente empregam como catalisadores espécies semicondutoras, normalmente um óxidos metálicos tais como TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre outros (GUSAIN *et al.*, 2019; RAIZADA *et al.*, 2021).

Na fotocatalise heterogênea utilizando estes óxidos metálicos, a energia eletromagnética é absorvida pelo semicondutor promovendo a excitação de um elétron que passa da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), como indicado na Figura 4, sendo a diferença de energia entre BV-BC chamada de energia de *bandgap* ( $E_g$ ) (NASCIMENTO *et al.*, 2017). Os elétrons da banda de condução e as lacunas da banda de valência na superfície do catalisador reagem com as espécies ali adsorvidas, catalisando reações de oxidorredução pela produção de espécies reativas de oxigênio (como  $\bullet O_2^-$  e  $\bullet OH$ ) e outros radicais ( $\bullet R$ ) altamente reativos e capazes de mineralizar substâncias orgânicas (como os corantes) presentes nos efluentes industriais (WENDERICH; MUL, 2016). Assim, a importância da fotocatalise heterogênea está relacionada principalmente à alta eficiência na degradação de substâncias orgânicas persistentes em efluentes ou outros corpos d'água (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019).

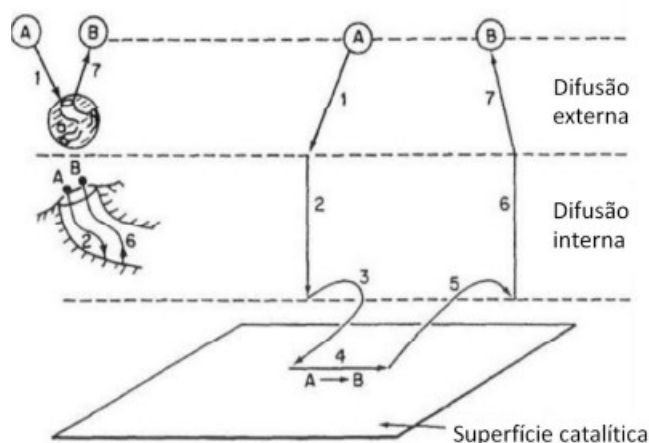


**Figura 4.** Representação do mecanismo de fotocatalise. Fonte: adaptado de (NOMAN; ASHRAF; ALI, 2019).

## 1.6 Mecanismos envolvidos nas reações fotocatalíticas heterogêneas

Os fotocatalisadores normalmente são óxidos metálicos semicondutores que são excitados ao serem irradiados em determinados comprimentos de onda, gerando pares de elétron ( $e^-$ ) na banda de condução e lacuna positiva ( $h^+$ ) na banda de valência. As reações fotocatalíticas se caracterizam pela ocorrência de duas reações simultâneas na superfície de um fotocatalisador excitado, a primeira envolvendo oxidação, através das lacunas positivas ( $h^+$ ), e a segunda envolvendo redução, a partir dos elétrons livres ( $e^-$ ). Estes dois processos devem ser equilibrados, de forma a impedir que o fotocatalisador retorne ao estado inicial, processo chamada de recombinação elétron/buraco (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2017).

As reações químicas fotocatalíticas heterogêneas ocorrem entre compostos adsorvidos na superfície do catalisador, compreendendo sete etapas básicas (ver Figura abaixo): (1) difusão externa; (2) difusão interna das substâncias reagentes sobre a partícula catalisadora; (3) adsorção da substância reagente no catalisador; (4) absorção dos fótons no fotocatalisador, seguido de geração dos pares  $e^-/h^+$  e então reações de transferência de elétrons (HERRMANN, 2010); (5) dessorção dos produtos da reação; (6) difusão dos produtos da reação na proximidade da superfície catalisador; (7) difusão externa dos produtos, das proximidades da superfície para o fluxo do ambiente (FOGLER, 2013; KANDIYOTI, 2009).



**Figura 5.** Etapas de uma reação catalítica heterogênea. Fonte: adaptado de (FOGLER, 2013).

### 1.6.1 Processo de adsorção

A adsorção de uma espécie única  $i$  pode ser expressa pela Equação (1) a seguir, onde na reação direta tem-se o coeficiente de adsorção  $k_{ads}$  e na reação reversa tem-se o coeficiente de



dessorção  $k_{des}$ , \* representa os sítios ativos vazios, e os símbolos entre colchetes representam as concentrações dos mesmos (DAVIS; DAVIS, 2003).



Logo, a razão de adsorção aparente ( $r_{ads}$ ) é dada pela Equação (2) a seguir. A condição de equilíbrio é alcançada quando as razões de adsorção e dessorção resultam numa razão de adsorção aparente nula ( $r_{ads} = 0$ ).

$$r_{ads} = k_{ads} [i][*] - k_{eds} [i^*] \quad (2)$$

Essa relação é apresentada na Equação (3), onde  $K_L$  é a constante de adsorção resultante, também chamada de constante de Langmuir (DAVIS; DAVIS, 2003).

$$K_L = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{[i^*]}{[i][*]} \quad (3)$$

A razão entre a concentração de sítios ativos ocupados pela espécie única  $i$  e a concentração total de sítios ativos da superfície, soma das concentrações dos sítios ocupados e vazios, é representada por  $\theta_i$ , ocupação da superfície, que varia entre 0 e 1, dada pela Equação (4).

$$\theta_i = \frac{[i^*]}{[i][*]} \quad (4)$$

A equação resultante do modelo de adsorção de Langmuir é dada pela associação das Equações (3) e (4), demonstrada pela Equação (5) (DAVIS; DAVIS, 2003).

$$\theta_i = \frac{K_L[i]}{1+K_L[i]} \quad (5)$$

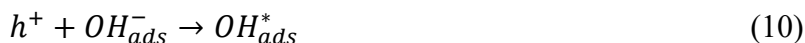
### 1.6.2 Mecanismos da fotodegradação

A reação fotocatalítica heterogênea inicia-se com a excitação do fotocatalisador heterogêneo, que resulta em um elétron livre ( $e^-$ ) e uma lacuna positiva (DE LASA; SERRANO; SALAICES, 2005), representada pela Equação (6) abaixo:



A lacuna positiva gerada na banda de valência será reduzida por um composto doador de elétrons, podendo ser o próprio composto a ser degradado, através de um íon hidroxila, gerando um radical catiônico no composto e iniciando sua degradação. Na banda de valência, elétrons pertencentes a compostos adsorvidos na superfície neutralizam a lacuna positiva. No caso de um composto orgânico, se este apresentar maior potencial redox negativo que a lacuna positiva

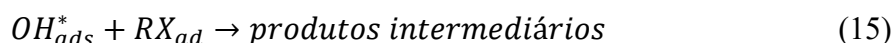
fotogerada, este estará apto a reduzir a lacuna gerando um radical catiônico do composto e dando início ao processo de degradação fotoinduzida (DE LASA; SERRANO; SALAICES, 2005; OHAMA; VAN GEMERT, 2011).



Na banda de condução, moléculas de oxigênio agem como aceptores de elétrons, formando ânions superóxidos que podem ser envolvidos em outras reações, gerando outros compostos oxidantes. A fotoconversão do peróxido de hidrogênio gera mais radicais hidroxilas (DE LASA; SERRANO; SALAICES, 2005).



Então, os radicais hidroxilas atacam as moléculas adsorvidas na superfície, transformando-as em CO<sub>2</sub>, água e outros produtos intermediários de cadeia menor (DE LASA; SERRANO; SALAICES, 2005).



Reações fotocatalíticas apresentam duas possíveis explicações: oxidação indireta por meio de hidroxilas adsorvidas (Equações (9),(10) e (15)) e oxidação direta na banda de valência (Equação (8)) (DE LASA; SERRANO; SALAICES, 2005).

### 1.6.3 O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH)

Processos de fotocatalise heterogênea são extensivamente estudados e discutidos na literatura, sendo o mecanismo cinético mais aceito aquele descrito pelo modelo de Langmuir–Hinshelwood (L-H) (NOSAKA; NOSAKA, 2018). Esse modelo leva em consideração as duas etapas que ocorrem no processo de catálise heterogênea: uma sendo a de adsorção do composto sobre o catalisador (relação que depende do quociente entre a concentração do catalisador pela

concentração do composto); outra sendo a velocidade de degradação em si (ZAINAL *et al.*, 2009).

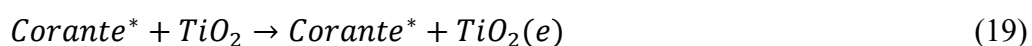
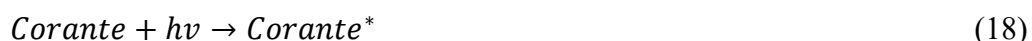
O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood propõe que a razão de degradação de um composto ( $r$ ) seja o produto de uma constante de velocidade da reação ( $k$ ) pela fração de ocupação do mesmo na superfície ( $\theta_i$ ). Logo, perante o modelo de L-H, a determinação da razão de degradação de um composto considera duas constantes: constante de velocidade da reação  $k$ , intrínseca a superfícies catalisadoras; e  $K_L$ , constante de adsorção de Langmuir (ASENJO *et al.*, 2013; DE LASA; SERRANO; SALAICES, 2005).

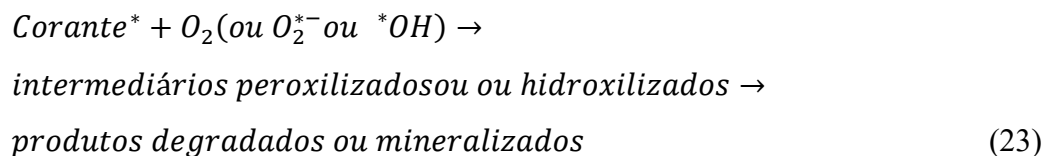
$$r = -\frac{d[i]}{dt} = k\theta_i = \frac{k_L[i]}{(1+k_L[i])} \quad (16)$$

Quando o produto da constante de Langmuir pela concentração ambiente é muito menor que 1 ( $K_L[i] \ll 1$ ), a superfície encontra-se insaturada e a razão da reação depende diretamente da concentração do composto  $[i]$ , tornando-se uma reação de primeira ordem (ASENJO *et al.*, 2013; DE LASA; SERRANO; SALAICES, 2005; HERRMANN, 2010). Por este motivo, reações que obedecem ao modelo de L-H são chamadas de reações com cinética de pseudo-primeira ordem, devido à dependência circunstancial entre a razão da reação ( $r$ ) e a concentração do composto na solução  $[i]$  (MISSEN; MIMS; SAVILLE, 1999). O produto da constante de reação  $k$  e do coeficiente de adsorção de Langmuir  $K_L$  resultarão no coeficiente de reação de primeira ordem aparente  $K_{app}$ , demonstrado pela equação 17 (ASENJO *et al.*, 2013):

$$\ln \frac{[i]_0}{[i]_t} = kK_L t = K_{app} t \quad (17)$$

O mecanismo de degradação do corante por irradiação de luz visível é descrito pelas equações a seguir.

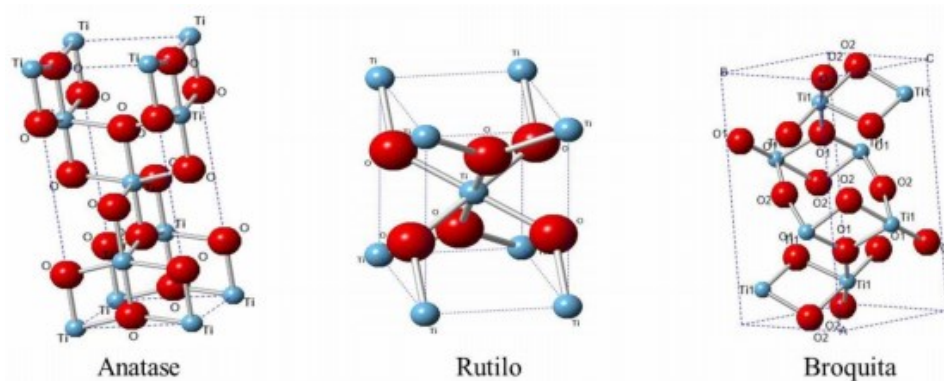




O pré-requisito para um fotocatalisador ser eficiente é que o potencial redox para a evolução de hidrogênio e oxigênio da água e para a formação de espécies reativas de oxigênio (peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila e radicais superóxido) deve estar dentro do *bandgap* do semicondutor (AHMED et al., 2010). Além disso, este deve ter um alto coeficiente de absorção de luz no comprimento de onda relativo ao seu *Bandgap*, ser química e termicamente estável, barato e facilmente disperso em água sendo recuperado ao final do processo de maneira simples e rápida (precipitação ou filtração). Neste contexto, dentre os óxidos metálicos empregados como fotocatalisador, o mais amplamente utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

### 1.7 Dióxido de Titânio como fotocatalisador

O dióxido de titânio é um semicondutor metálico com propriedades fotocatalíticas, hidrofílicas e fotovoltaicas quando ativado por irradiação eletromagnética. O  $\text{TiO}_2$  apresenta-se na natureza sob a forma de três polimorfos cristalinos (Figura 6): anatase (tetragonal; grupo espacial I4vamd; densidade  $3,89 \text{ g.cm}^{-3}$ , rutilo (tetragonal; grupo espacial P42/mnm; densidade  $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$  e broquita (ortorrômbica; grupo espacial Pbcn; densidade  $4,12 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Além disso, são conhecidos cinco polimorfos sintéticos:  $\text{TiO}_2\text{-B}$  (C2/m),  $\text{TiO}_2\text{-R}$  (Pbnm),  $\text{TiO}_2\text{-H}$  (I4/m),  $\text{TiO}_2\text{-II}$  (Pbcn), e  $\text{TiO}_2\text{-III}$  (P2i/c) (ZHAO et al., 2009).



**Figura 6.** Estrutura dos polimorfos naturais do  $\text{TiO}_2$ . Fonte: (SANTOS, 2017)

As propriedades físicas e químicas do  $\text{TiO}_2$  dependem da fase cristalina, tamanho e forma das partículas, área superficial e grau de cristalinidade. A anatase é considerada o polimorfo mais ativo para aplicações fotocatalíticas porque sua estrutura contém mais defeitos, podendo ocorrer então zonas com deficiência de oxigênio, baseadas em centros de Ti III, as

quais atuam como armadilhas de elétrons, aprisionando-os. No rutilo, a maior recombinação do par elétron-buraco ocorre porque os buracos estão muito perto da superfície e são transferidos facilmente ocorrendo a recombinação, diminuindo a resposta fotocatalítica desta fase cristalina (GUPTA e TRIPATHI, 2011). A amostra comercial mais utilizada para ensaios fotocatalíticos é a forma conhecida como Degussa P25, sendo este material constituído por cerca de 80% de forma anatásio e 20% de forma rutilo – proporção esta que otimiza as potencialidades de ação fotocatalítica entre as duas fases do TiO<sub>2</sub>. Por apresentar expressiva atividade catalítica, esse material é bastante utilizado como referência em diversos estudos (OHTANI, 2010).

O TiO<sub>2</sub> é um semicondutor do tipo n (a maioria dos portadores de carga no cristal são elétrons), com energia de *bandgap* do sólido estendido (*bulk*) na região do ultravioleta, em aproximadamente 3,20, 3,02 e 3,14 eV, respectivamente para fases anatase, rutilo e broquita (GRÄTZEL E ROTZINGER, 1985). Os orbitais 3d dos átomos de titânio contribuem quase que exclusivamente para a banda de condução (BC) do TiO<sub>2</sub>, enquanto os orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio estão predominantemente associados à banda de valência (BV) (KHAN *et al.*, 2014). Quando exposto a radiação com energia igual ou superior à energia de *bandgap*, o elétron da BV é excitado para a BC (ver Figura 2) gerando uma região com alta densidade de elétrons (e<sup>-</sup>), enquanto na BV ficam os chamados buracos (h<sup>+</sup>) (BANERJEE, Sangam *et al.*, 2006; HORA MACHADO *et al.*, 2012).

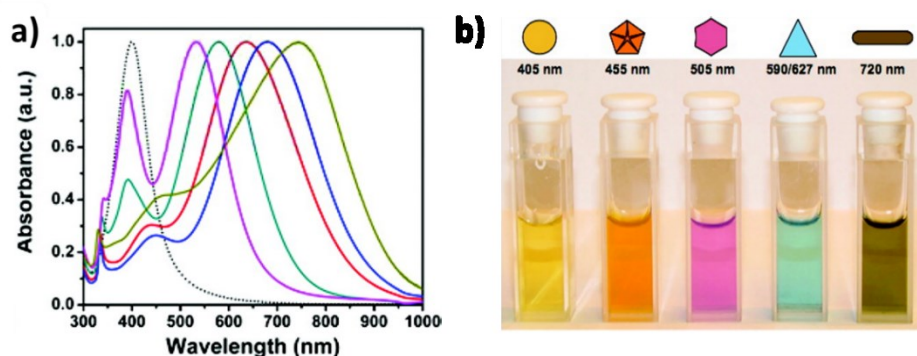
Além disso, quando o TiO<sub>2</sub> se encontra em escala manométrica, o movimento dos elétrons e buracos é regido principalmente pelo efeito de confinamento quântico, e as propriedades de transporte relacionadas aos fônons e fótons são grandemente afetadas pelo tamanho e geometria do composto (TAN; SATO; OHARA, 2015). Desta forma, trabalhar com o dióxido de titânio na forma nanoestruturada traz diversas vantagens, seja via o mecanismo de excitação e transporte de elétrons, seja via o aumento de área superficial disponível (em comparação com a mesma massa para partículas na escala “macro”) para a adsorção do poluente e posterior fotodegradação (LIU, Cheng *et al.*, 2022). A nanotecnologia é a área da ciência destinada à engenharia e manipulação da matéria em escala nanométrica, cuja elevada área superficial específica aliada à baixa coordenação dos átomos da superfície possibilita alta e específica reatividade (LIU, Cheng *et al.*, 2022).

Apesar de eficaz, o TiO<sub>2</sub> P25 apresenta algumas desvantagens para aplicações em processos fotocatalíticos. Uma delas é a necessidade de excitação com energia relativamente alta (*bandgap* do TiO<sub>2</sub> = 3,2 V), a qual corresponde a radiação na região UV do espectro eletromagnético (BAILEY, 2002). Além disso, a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna gera calor e reduz a produção e tempo de vida das espécies oxidativas de interesse. Assim, faz-se necessária a busca de estratégias que utilizem luz policromática, de preferência solar (UV +

visível), e que tornem o processo de fotocatalise mais eficiente, limpo e barato visando a fotodegradação de corantes orgânicos em água.

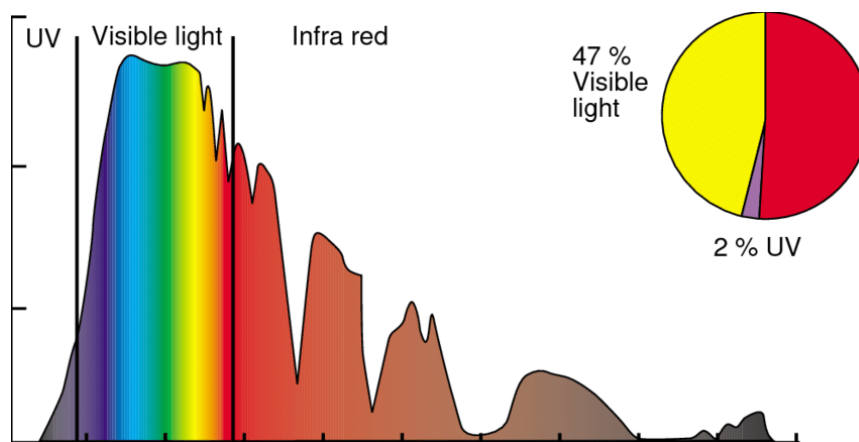
### 1.8 Nanopartículas de prata (AgNP)

Nos últimos anos, grande destaque tem sido dado ao uso de nanopartículas (NP) metálicas devido a diversos fatores, como a possibilidade de controle de tamanho e morfologia da NP e a grande variedade de metais passíveis de aplicação, o que abre muitas possibilidades para customização e otimização. NP metálicas tem sido utilizadas especialmente como condutores elétricos, na conversão de hidrogênio, dispositivos eletrônicos, nanomedicina e na (foto)catalise (JAMKHANDI *et al.*, 2019). Dentre as diferentes NP metálicas, destacam-se as nanopartículas de prata (AgNP) devido especialmente por suas características antimicrobianas e aplicações nas áreas de fotografia, cosméticos e nanomedicina (WAHAB *et al.*, 2021). Além destas, as AgNP também possuem, apesar de pouco exploradas, propriedades óticas favoráveis à sua aplicação para fotocatalise, como forte absorção e emissão de luz na região visível do espectro (Figura 7).



**Figura 7.** Relação entre a absorção da superfície de ressonância plasmônica (a) e a forma/morfologias das nanopartículas de prata (b). Fonte: adaptada de (STAMPLECOSKIE; SCAIANO, 2010)

Sabe-se que aproximadamente 43% de toda energia solar encontra-se na região visível do espectro eletromagnético enquanto apenas 2% encontra-se na região UV ), como mostra a Figura 8 a seguir.



**Figura 8.** Espectro de emissão solar. Fonte: (BOHM *et al.*, 2022)

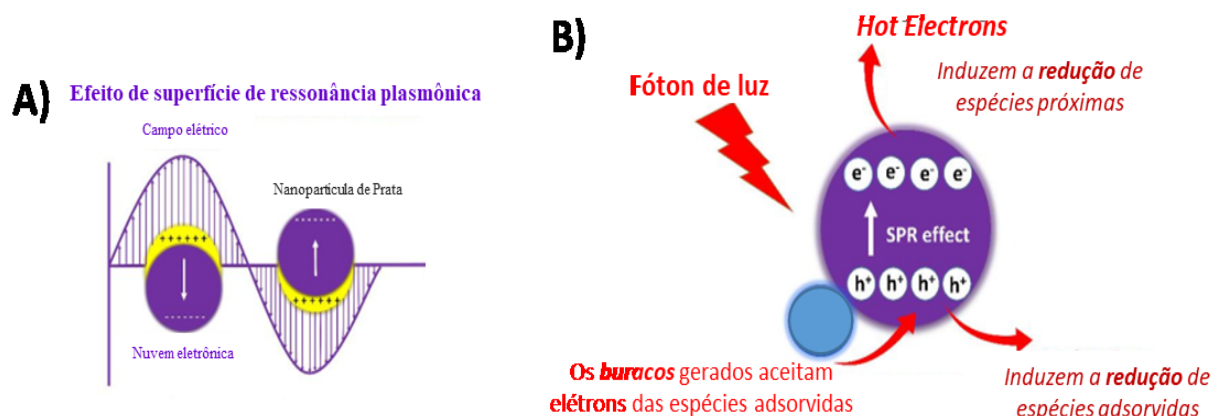
Assim, a forte absorção de luz visível é uma clara vantagem para o uso das AgNP comparada a outros fotocatalisadores clássicos como o TiO<sub>2</sub> (absorção de luz apenas na região UV) (TONG *et al.*, 2012). Além disso, nota-se na Figura 7 que diferentes estruturas/morfologias da AgNP geram bandas de absorção em regiões distintas no espectro visível. Esses efeitos de cor são consequência do confinamento quântico dessas partículas e estão relacionados com o chamado efeito de “superfície de ressonância plasmônica” (SPR, do inglês *surface plasmon resonance*) (BOERIGTER; ASLAM; LINIC, 2016). Dessa forma, o estudo com nanopartículas de prata (AgNP) se torna interessante do ponto de vista comercial, pois estas possuem uma grande área superficial específica, menor coordenação dos átomos da superfície, maior controle de tamanho e morfologia das partículas, obtendo-se melhor customização e otimização de aplicações, dentre elas a da chamada de fotocatalise plasmônica (GILEA *et al.*, 2018).

Na última década, o uso de nanopartículas para a remoção de corantes em efluentes ganhou bastante importância, devido as propriedades que são positivas para o processo de degradação via fotocatalise, e têm sido exploradas por alguns grupos de pesquisa ao redor do mundo. Nanopartículas de prata tem propriedades físicas, químicas e biológicas superiores, fator que permite a aplicação destas em várias indústrias (MARIMUTHU *et al.*, 2020).

### 1.9 Fotocatálise Plasmônica

O uso de processos fotocatalíticos mediados pela banda de ressonância plasmônica de superfície (SPR – do inglês *Surface Plasmon Resonance*) de nanopartículas de prata vem emergindo como uma nova fronteira da fotocatalise, na qual a incidência de radiação eletromagnética na região visível pode ser empregada como um *input* energético ecologicamente correto visando diferentes transformações químicas (GILEA *et al.*, 2018). Quando a radiação eletromagnética com energia (frequência) adequada incide sobre a AgNP a

formação de dipolos é induzida, promovendo por sua vez a polarização da AgNP (Figura 9a). Assim, no momento em que o campo elétrico da radiação incidente atua na AgNP, sua nuvem eletrônica sofre um deslocamento em relação aos núcleos, enquanto as cargas positivas do núcleo agem simultaneamente como uma força restauradora, fazendo com que os elétrons oscilem em ressonância e absorvendo a radiação incidente (KALE; AVANESIAN; CHRISTOPHER, 2014). O efeito SPR tem como característica um comprimento de onda de ressonância que depende do tamanho e forma da AgNP (ver Figura 7), bem como da constante dielétrica do meio (STAMPLECOSKIE; SCAIANO, 2010).



**Figura 9.** Esquema da interação da radiação eletromagnética com os elétrons livres da banda de condução na superfície das AgNP levando ao efeito SPR (a). Processo de absorção de luz na formação de pares elétrons/lacunas e sua relação com a fotocatalise de espécies adsorvidas (b). Fonte: adaptada de (WANG, Lidan; SU; YUAN, 2019).

A excitação da banda SPR também leva a formação dos pares elétron/lacunas na interface da prata (Figura 9b) (WANG, Lidan; SU; YUAN, 2019). Este elétron excitado pode ser absorvido pelo oxigênio molecular presente na água convertendo este em diferentes espécies radiculares como  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$  e  $\cdot\text{OH}_2$ , as quais podem ser responsáveis pela quebra de complexos orgânicos, levando-os a uma degradação fotoinduzida (SINGH; DHALIWAL, 2020). As cargas positivas (lacunas) geradas na banda 5sp do metal podem ser preenchidas por elétrons capturados de espécies das quais as AgNP estão adsorvidas na superfície (neste caso, AgNP atua como semiconductor do tipo p, lacunas como portadores de carga), levado assim a foto oxidação (e degradação) desta espécie (FULARZ; ALMOHAMMED; RICE, 2020). Os pares elétron/lacunas criados na superfície das AgNP não são intrinsecamente correlacionados (o que ocorre em semicondutores como o  $\text{TiO}_2$ ) e, como resultado, a relaxação de energia via recombinação elétron/lacunas é mínima (STAMPLECOSKIE; SCAIANO, 2010). Vale ainda destacar que a interação das AgNP com a luz visível é uma das mais eficientes entre partículas de mesma dimensão compostas por cromóforos orgânicos ou inorgânicos (BOERIGTER;



ASLAM; LINIC, 2016). Assim, independentemente do mecanismo (redução pelos elétrons, ou oxidação nos buracos), as AgNP apresentam grande potencial para atuarem como eficientes fotocatalisadores.

Contudo, apesar das vantagens supracitadas, o uso de nanopartículas de prata como fotocatalisadores ainda é pouco usual, dada a alta solubilidade em água das AgNP e sua alta energia superficial, o que acaba por dificultar/impedir a adsorção de outras moléculas a sua superfície – etapa fundamental para uma fotocatalise eficiente em meio aquoso (KALE; AVANESIAN; CHRISTOPHER, 2014).

### **1.10 Nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP**

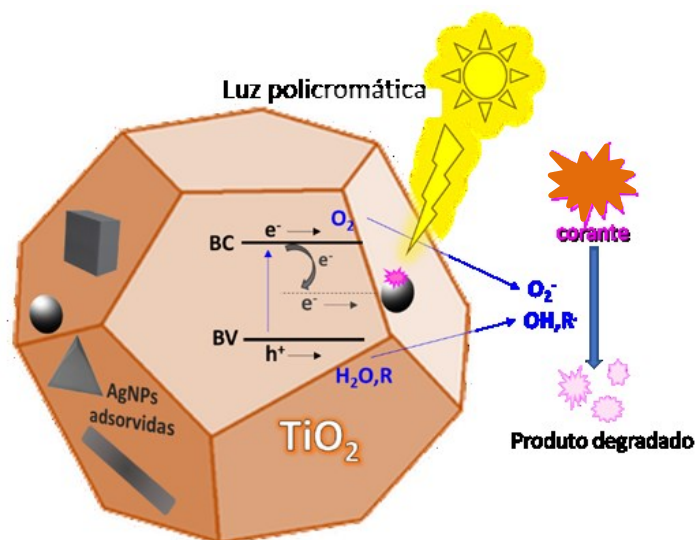
O interesse em nanoestruturas híbridas visa à exploração e ajuste das propriedades dos componentes individuais e ao desenvolvimento de novas funcionalidades (WANG, Lidan; SU; YUAN, 2019). Neste contexto, materiais nanohíbridos contendo metais nobres e semicondutores como blocos de construção são especialmente atraentes, pois oferecem a oportunidade de modular fenômenos ópticos, incluindo absorção, emissão e concentração de radiação eletromagnética (SINGH; DHALIWAL, 2020). Esses recursos são de relevância prática para a otimização de sistemas fotovoltaicos e fotocatalíticos e, também, para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e sensores.

Como previamente discutido, TiO<sub>2</sub> e AgNP possuem vantagens e desvantagens para o uso como fotocatalisadores, no entanto a sua combinação em uma estrutura nanohíbrida do tipo TiO<sub>2</sub>/AgNP tem se mostrado atraente devido à sua alta eficácia na melhoria da atividade fotocatalítica, decorrente das propriedades combinadas e interações sinérgicas dos componentes metálicos e semicondutores (VIET *et al.*, 2018). De fato, o dióxido de titânio é um sólido que pertence à classe de semicondutores intrínsecos do tipo n (os portadores de carga principais são elétrons). Este quando dopado/funcionalizado com doadores do tipo p que são em que os principais portadores de carga são os buracos/lacunas, assim como as AgNP ocorre a formação da chamada heterojunção do tipo p-n (AGUADO *et al.*, 2020). Nesta heterojunção a banda de condução (BC) do TiO<sub>2</sub> é superior ao nível de Fermi do Ag, assim os elétrons fotoexcitados na banda de condução do TiO<sub>2</sub> são transferidos para as AgNP. Isso melhora a separação da carga, reduz a taxa de recombinação  $e^-/h^+$  o que provoca um aumento na quantidade de EROs e radicais gerados, o que é benéfico para a fotocatalise (GILEA *et al.*, 2018) Desta forma, Nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP possuem a vantagem especial de ter a possibilidade de transferir portadores de carga entre o metal e o semicondutor para alcançar o equilíbrio no nível de Fermi (HE *et al.*, 2014). Além disso, a adsorção de NPs metálicas sobre

o  $\text{TiO}_2$  usualmente melhora sua estrutura cristalina para apresentar facetas ativas para rápida adsorção e migração de carga (ZADA *et al.*, 2020).

Apesar de todas estas vantagens, poucos estudos exploram a total potencialidade da interação de nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  com luz policromática (UV-Vis) para fins de fotocatalise. Isto é ainda mais percebido pela falta de estudos sistemáticos que busquem compreender a relação entre as diferentes morfologias/estruturas das AgNP com o poder fotocatalítico destes nanohíbridos. Por exemplo, estruturas anisotrópicas (nanoprismas, bastonetes etc.) possuem interessantes propriedades óticas e eletrônicas (vide Figura 7), as quais podem favorecer diversas de suas aplicações, mas este efeito praticamente não é explorado. Assim, objetivou-se neste trabalho a construção de um sistema nanohíbrido  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  com diferentes tamanhos/morfologias de AgNP adsorvidas sobre o  $\text{TiO}_2$  para o uso em fotocatalise heterogênea.

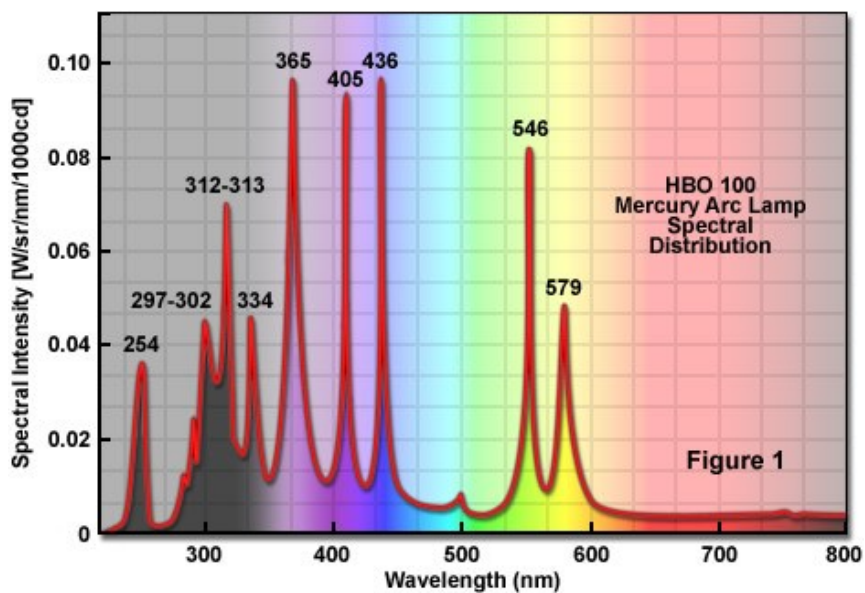
O design do nanohíbrido proposto neste trabalho é apresentado na Figura 10. Este é baseado na química supramolecular, na qual a montagem de cada “bloco” é organizada de maneira a explorar a máxima interação entre cada componente (LIU, Xueqin *et al.*, 2017).



**Figura 10.** Representação esquemática do nanohíbrido  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  (considerando diferentes morfologias de AgNP adsorvidas) e o mecanismo de fotodegradação de corantes orgânicos adsorvidos. Fonte: próprio autor.

De uma forma geral, nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  podem ser produzidos de maneira reprodutível, a baixo custo e de fácil escalonamento, favorecendo assim seu estudo para futuros desenvolvimentos tecnológicos. Dessa forma, o objetivo do presente projeto é sintetizar nanopartículas de prata de diferentes morfologias/geometrias e compreender como elas podem incrementar o poder fotocatalítico do dióxido de titânio na degradação do corante orgânico

alaranjado de metila (usado como modelo de POP) via fotocatalise heterogênea sob irradiação policromática com uma lâmpada de mercúrio (20W), cujo espectro de emissão é apresentado na Figura 11, a seguir.



**Figura 11.** Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio. Fonte: (ZEISS MICROSCOPY ONLINE CAMPUS | MERCURY ARC LAMPS, 2022)

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo principal**

O principal objetivo do presente trabalho é a preparação de nanohíbridos do tipo  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  e sua aplicação como fotocatalisador heterogêneo para a degradação do corante alaranjado de metila como modelo de poluente orgânico persistente em solução aquosa.

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste estudo foram:

- Otimizar o processo de síntese de diferentes formas/geometrias das AgNP (como nanoesferas, bastonetes e nanoprismas) e a síntese controlada de diferentes tamanhos destas AgNP;
- Produzir os nanohíbridos a partir da deposição destas AgNPs sobre o  $\text{TiO}_2$ ;
- Realizar a caracterização estrutural das AgNP e nanohíbridos produzidos;
- Compreender a dinâmica eletrônica envolvendo os processos de transferência de carga entre as diferentes AgNP e o  $\text{TiO}_2$ ;
- Avaliar e otimizar o processo de fotodegradação do corante alaranjado de metila pelos nanohíbridos excitados com luz policromática;
- Analisar tanto a influência dos diferentes tamanhos das AgNP quanto a influência das diferentes geometrias destas sobre o processo de fotocatalise.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os reagentes Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), citrato de sódio tribásico diidratado ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (TSC), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$  anatase), Ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), poli (styrenesulfonato de sódio) (PSS), ácido ascórbico (AA), Brometo de cetiltirmetilamônio (CTAB) e o corante Alaranjado de metila (MO) foram adquiridos da Sigma. Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2 = 29\% \text{ v/v}$ ) foi adquirido da Synth. A água a ser utilizada é deionizada (Milli-Q, Millipore). Todas as vidrarias eram lavadas com solução de  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$  e água Milli-Q em abundância antes do uso.

#### 3.2 Síntese AgNP de diferentes morfologias e tamanhos

*NanoEsferas*: A síntese foi adaptada da literatura (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2013) e utilizou borohidreto de sódio com redutor e citrato de sódio como segundo redutor e agente estabilizante. Para um volume total de 50 mL, o procedimento consiste na mistura de soluções de TSC e  $\text{NaBH}_4$  que são posteriormente deixadas sob agitação magnética por 20 minutos a  $60^\circ\text{C}$ . A esta solução então foi adicionada gota-a-gota diferentes volumes de uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  e, subsequentemente, a temperatura foi elevada até  $90^\circ\text{C}$ . Então, o pH da solução foi ajustado para 10,5 com o uso de um estoque concentrado de  $\text{NaOH}$ . O aquecimento foi mantido então por mais 20 minutos até uma mudança evidente na coloração da solução. A suspensão das AgNP foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e então armazenada em abrigo da luz. As condições para a obtenção de cada tamanho são mostradas na Tabela a seguir:

**Tabela 2.** Condições experimentais para a síntese de AgNP nanoesferas.

Tamanho (nm)	$\text{AgNO}_3$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	$\text{NaBH}_4$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	TSC ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	Volume dos reagentes (mL)
10	1,00	2,00	2,00	x48y2
20	1,00	1,00	3,55	x48y2
40	1,22	5,00	2,00	x45y5
63	2,00	0,50	3,55	x40y10
100	2,00	0,05	1,77	x40y10

*Nanoprismas*: A síntese foi adaptada da literatura (AHERNE *et al.*, 2008) utilizando um processo de crescimento em 2 etapas e o polímero PSS como matriz de direcionamento de

estrutura. Na primeira etapa (nucleação) as *sementes* de prata são produzidas pela combinação de citrato trissódico aquoso (5 mL, 2,5 mM), poliestirenosulfonato de sódio aquoso (PSS; 0,25 mL, 500 mg.L<sup>-1</sup>; Aldrich 1.000 kDa) e NaBH<sub>4</sub> aquoso (0,3 mL, 10 mM) seguido pela adição de AgNO<sub>3</sub> aquoso (5 mL, 0,5 mM) a uma taxa de 2 mL.min<sup>-1</sup> enquanto se agita continuamente. A segunda etapa (crescimento) os nanoprismas são produzidos pela mistura de 5 mL de água deionizada, ácido ascórbico (75 mL, 10 mM) seguida pela adição de diferentes quantidades de solução *semente* (40, 90, 120, 260 e 500 µL) seguida da adição gota-a-gota de AgNO<sub>3</sub> (3 mL, 0,5 mM). Após a síntese, TSC (0,5 mL, 25 mM) é adicionado como agente estabilizante. A síntese é terminada em cerca de 3 minutos e pode ser observada pela mudança na coloração da solução. As AgNP nanoprismas foram nomeadas de acordo com o volume da solução semente adicionada (ex: AgNP\_Prism 90 µL).

*Nanorods*: A síntese foi adaptada da literatura (REKHA; NAYAR; GOPCHANDRAN, 2018) utilizando um processo de crescimento em 2 etapas e o surfactante CTAB como matriz de direcionamento de estrutura. Na primeira etapa (nucleação) as *sementes* de prata são produzidas pela combinação de 20 mL de solução de 0,01 M de AgNO<sub>3</sub> e 80 µL de uma solução de 0,1 M de CTAB. Nesta solução foi então adicionado 0,6 mL de NaBH<sub>4</sub> 0,01 M sob forte agitação magnética. A formação de uma solução dourada/amarelada indica a formação das sementes. Esta solução foi mantida sob agitação por 1 hora para remover o excesso de H<sub>2</sub>.

Para o crescimento dos nanorods 10 mL de uma solução 0,01 M de CTAB, 0,25 mL de uma solução 0,02 M de AgNO<sub>3</sub> e 0,5 mL de uma solução de ácido ascórbico. A esta solução foi então adicionada diferentes alíquotas da solução de sementes (diferentes tamanhos de nanorods). Finalmente, 0,10 mL de uma solução 1,0M de NaOH foi adicionado e as soluções foram agitadas levemente. A cor da solução muda gradualmente para laranja, violeta ou verde dependendo da adição da solução de sementes. Para a remoção do CTAB da superfície dos nanorods, as amostras foram calcinadas a 350 °C por 2 horas, resfriadas a temperatura ambiente e armazenadas em estufa. As AgNP nanorod foram nomeadas de acordo com o volume da solução semente adicionada (ex: AgNP\_Rod 100 µL).

### 3.3 Síntese Nanohíbrido TiO<sub>2</sub>/AgNP

Para a síntese do nanohíbrido TiO<sub>2</sub>/AgNP, primeiramente foi realizado um pré-tratamento do óxido a fim de aumentar a hidrofobicidade da sua superfície (KUHN *et al.*, 2019) sendo assim, 1g do semicondutor TiO<sub>2</sub> foi adicionado em 50 mL de solução de NaOH 0,05 M, sonificado por 3 minutos e, então, a solução foi deixada sob leve agitação magnética a

temperatura ambiente por 3 horas. Então a solução foi centrifugada a 4400 rpm por 10 min e seu sólido seco, lavado com água Milli-Q e colocado em estufa a 60 °C por 12 horas.

A deposição das AgNP sobre o óxido de titânio foi realizada pelo método de troca de ligante utilizando o ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA) como agente ligante (LIU, Bing *et al.*, 2018), 100 mg do TiO<sub>2</sub> tratado na etapa anterior foi dissolvido em 25 mL de uma solução aquosa contendo 50 µL de NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (28% v/v) e 50 µL de 3-MPA. Esta solução foi sonicada por 5 minutos, deixada sob agitação magnética em temperatura ambiente por 12 horas e então centrifugada (4400 rpm por 10 minutos). O excesso de reagentes foi retirado por lavagem com água/centrifugação. O sólido obtido foi deixado na estufa a 60 °C por 12 horas.

Para a produção dos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP, 9,5 mg de TiO<sub>2</sub> modificado com 3-MPA (etapa anterior) foram dissolvidos em 20 mL das soluções de AgNP (total de 0,5 mg de Ag neste volume) caracterizando um *Ag loading* teórico de 5% m/m sobre o dióxido de titânio. A solução foi sonicada por 10 minutos e deixada sob agitação magnética por 2 horas para a adsorção das AgNP. Após este procedimento, a solução foi colocada sob refrigeração para favorecer a precipitação e foi então centrifugada (4000 rpm por 10 minutos). O sólido obtido foi seco em estufa primeiramente 60 °C por 12 horas e posteriormente aquecida a 120 °C por 2 horas para a eliminação do 3-MPA (processo de anelamento) e aumento do contato elétrico entre TiO<sub>2</sub>-AgNP (JIANG *et al.*, 2016).

### 3.4 Caracterizações das AgNP e TiO<sub>2</sub>/AgNP

As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas experimentais:

*Espectrofotometria UV-Vis:* A absorção de luz foi mensurada pela espectrofotometria UV-Vis (Cary 60, Agilent Technologies) na faixa de 200 a 1000 nm em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

*Espalhamento dinâmico de luz:* O diâmetro hidrodinâmico (D<sub>H</sub>) e o índice de polidispersidade (IP) das soluções das nanopartículas de prata e nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP em solução aquosa foram determinados através de espectroscopia de correlação de fótons no equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK) a 25,0 °C em um ângulo de 90°. As formulações foram diluídas em água Milli-Q a fim de evitar o fenômeno de multiespalhamento. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da USP em colaboração com o prof. Dr. Henrique Toma.

*Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM):* A morfologia das AgNP e dos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP foi avaliada através da microscopia eletrônica de transmissão (JEOL JEM-1400 Electron Microscope, Jeol Ltd, Tóquio, Japão) na central analítica do instituto de química da USP/SP. Uma grade de cobre (300 mesh) com filme de carbono foi utilizada como porta amostra. Uma gota das soluções contendo as nanopartículas foi adicionada sobre a grade e, em seguida, esta foi deixada para secar à temperatura ambiente antes das análises. Foram adquiridas imagens da dispersão das nanopartículas, difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *selected area electron diffraction*) e espectrometria de Energia dispersiva de Raios X (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray spectrometry*).

*Análise no infravermelho com transformada de Fourier:* Análise de infravermelho (FTIR) das amostras foram realizadas em um espectrômetro IR Prestige-21 (Shimadzu, Japão) utilizando o modo refletância para amostras sólidas de TiO<sub>2</sub> e nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP a temperatura ambiente e com faixa de leitura entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>.

*Difratogramas de raios X:* Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras foram obtidos na central analítica do instituto de química da USP/SP em um difratômetro Bruker D8 *Advanced AXS diffractometer* utilizando a radiação K<sub>α</sub> do cobre (1.5418 Å) na configuração 2θ no intervalo de 20-80° com um incremento de 0.02° a cada 15 segundos. As amostras de AgNP foram preparadas pela formação de um filme de prata depositado na superfície de uma lâmina. Para o TiO<sub>2</sub> e nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP utilizou-se da difração da amostra em pó.

*Reflectância difusa:* Medidas por espectroscopia de reflectância difusa das amostras sólidas na região do UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro Ocean Optics 4000 com o objetivo de estimar o valor da energia do *bandgap* (E<sub>g</sub>) das amostras sintetizadas. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente, no intervalo de 200 a 800 nm e convertidos para expressar a relação entre a função Kubelka-Munk e a energia incidente e subsequente determinação do E<sub>g</sub> (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018a).

*Fotoluminescência:* Ensaio de fotoluminescência (FL) das amostras sólidas de TiO<sub>2</sub> e nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP foram realizadas em um espectrofluorímetro Fluorolog-3 modelo FL3C-22 (Horiba, Tóquio, Japão) utilizando suporte específico para amostras em pó e medidas de reflectância no modo *front-face*. A excitação das amostras foi feita em 325 nm e a leitura realizada entre 350 e 600 nm. A análise das estruturas eletrônicas de superfície dos nanohíbridos



(defeitos, vacância de O<sub>2</sub> etc.) foi avaliada pela deconvolução dos espectros FL utilizando o modelo de soma de gaussianas no software Origin Lab 2016<sup>®</sup>. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Híbridos da UNIFESP, campus Diadema.

### 3.5 Ensaios Fotocatalíticos

#### 3.5.1 Metodologia Geral

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em um fotorreator constituído de uma lâmpada policromática de mercúrio (20 W), sistema de ventilação e agitação magnética. Para realização dos ensaios foram pesados 10 mg do fotocatalisador o qual foi diluído em 50 mL de água deionizada, deixando 5 minutos no sonicador para tornar a mistura homogênea, resultando em uma concentração de 0,2 mg/mL de fotocatalisador. A esta solução, foram adicionados 250 µL do corante *Alaranjado de metila* para atingir uma concentração de 5 µg/mL. Esta solução foi deixada sob agitação magnética por 30 minutos no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção do corante sobre o fotocatalisador.

As lâmpadas foram então ligadas e alíquotas de 2,0 mL foram coletadas em diferentes tempos de irradiação, colocadas em tubos tipo *ependorf* e centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos. Após a centrifugação, o sobrenadante foi retirado e medidas de absorvância do sobrenadante foram feitas num espectrofotômetro Cary 60 (faixa de leitura 200 – 800 nm). Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (controlada por ar-condicionado ~25 °C) e monitoradas até a completa degradação do corante.

A cinética de degradação do corante foi monitorada pela diminuição de sua banda de absorção UV-Vis (MO  $\lambda_{\text{max abs}} = 464 \text{ nm}$ ) e então a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem foi obtida através da simplificação modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H), representada pela equação 17. A constante de velocidade aparente ( $k_{\text{app}}$ ) pode ser diretamente determinada das análises de absorção de luz do corante ( $\lambda = 464 \text{ nm}$ ). A razão de degradação do corante é dada pela eq. 24:

$$\ln \frac{Abs_0}{Abs} = k_{app} \cdot t \quad (24)$$

#### 3.5.2 Otimização do processo de fotocatalise: quimiometria

Visando a otimização do processo de fotocatalise e a busca pela melhor relação custo-benefício, dada pelo uso da menor quantidade de fotocatalisador para obter o melhor efeito de fotodegradação foi utilizado a ferramenta estatística/quimiométrica de planejamento fatorial

(BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Os fatores analisados foram: i) pH da solução, ii) *Ag loading* (%) sobre o TiO<sub>2</sub> e iii) a relação entre a concentração do fotocatalisador e do corante *Alaranjado de metila* em solução ([CAT]/[MO]). As condições para os experimentos e a variação de nível em cada fator são mostradas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Fatores e seus respectivos níveis a serem avaliados na otimização do processo de fotocatalise do corante Alaranjado de metila utilizando o nanohíbrido TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Esf\_10 nm.

Fator	<i>Ag loading</i> *	pH	[cat]/[MO]**
+1	7	9.0	60
0	5	7.0	40
-1	3	5.0	20
+1.41	7,82	9.82	68.2
-1.41	2.18	4.18	11.8

Esta linha representa o ponto central.

\* *Ag loading* foi ajustado no processo de preparo do fotocatalisador (*seção 3.3*).

\*\* a relação entre [cat]/[MO] foi ajustada pela variação da concentração de corante mantendo a concentração de catalisador [cat] = 0.2 mg/mL.

Foi utilizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> em estrela ( $\sqrt{2} = 1.41$ ) e com triplicata no ponto central (18 pontos experimentais – Matriz de planejamento mostrada no Anexo III). As análises cinéticas foram realizadas conforme descrito na *seção 3.5.1* utilizando a amostra TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Esf 10 nm como padrão para todas as demais. A resposta experimental foi a constante de velocidade ( $k_{app}$ , Eq. 24) sendo que quanto mais veloz a degradação (maior  $k_{app}$ ) melhor a condição da fotocatalise. Todos os ajustes utilizaram o modelo quadrático e foram realizados no software Design Expert®.

### 3.5.3 Análise do efeito de supressores sobre o processo de fotocatalise

A fim de verificar quais as principais espécies reativas (*i.e.*, buracos, elétrons, EROs, etc.) envolvidas no processo de fotocatalise do corante MO pelos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP em água o processo de fotodegradação foi realizado conforme descrito na *seção 3.5.1* incluindo a adição das seguintes espécies em solução: metanol (1:15 v/v), iodeto de potássio (1 mM), benzoquinona (1mM) e nitrato de sódio (1 mM) que são conhecidos supressores para radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), buracos ( $\text{h}^+$ ), radical superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e elétrons ( $\text{e}^-$ ), respectivamente (HONG *et al.*, 2016). Após a análise da velocidade do processo na ausência e presença dos supressores

foi possível determinar quais as espécies reativas mais relevantes em cada caso e o mecanismo de ação dos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP avaliados.

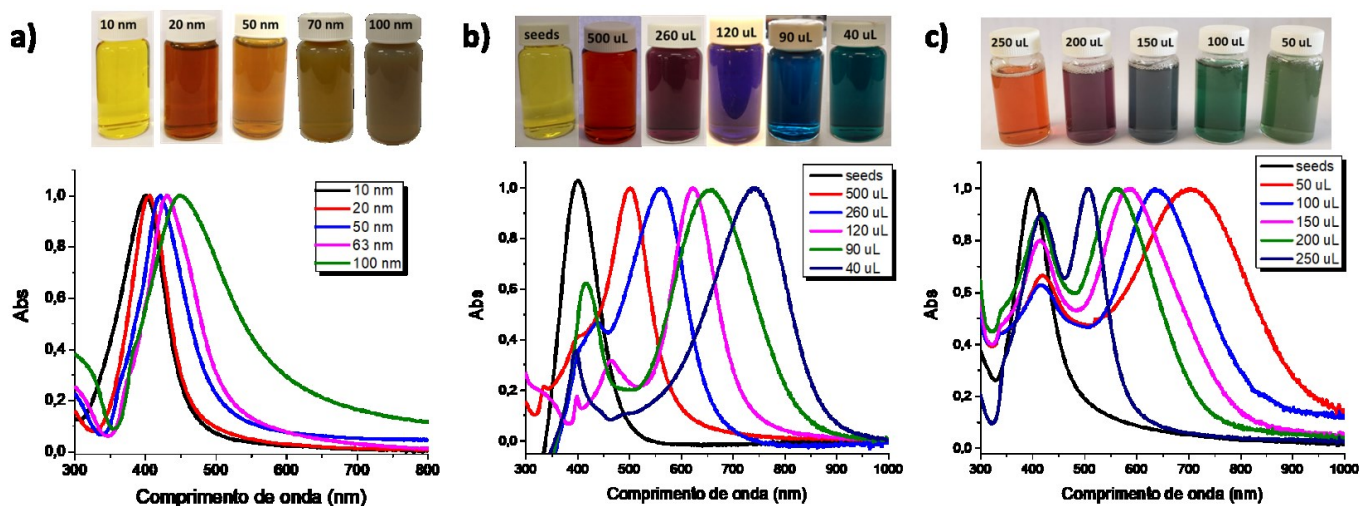
#### *3.5.4 Testes de reciclagem do fotocatalisador*

O teste de reciclagem para o fotocatalisador foi realizado com procedimento igual aquele descrito na seção 3.5.1 por repetidas vezes, brevemente: vários ciclos de fotocátalise foram realizados com o mesmo material (nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP), para isso o sólido recolhido do 1º processo fotocatalítico foi separado, centrifugado, seco em estufa a 80 °C e armazenado em dessecadores. Após este processo este mesmo sólido era reutilizado num processo de fotocátalise subsequente sendo então novamente reaproveitado. Este processo avaliou 5 ciclos de reuso do mesmo fotocatalisador. Em cada ciclo a constante de velocidade (Eq. 24) e o tempo necessário para a degradação do corante MO foram avaliados, o que permitiu determinar a eficiência do fotocatalisador mesmo após vários ciclos de uso.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese das AgNP

As sínteses foram realizadas visando obter AgNPs de diferentes tamanhos/morfologia sendo obtidas soluções com diferentes perfis de absorção de luz na região visível (Figura 12).



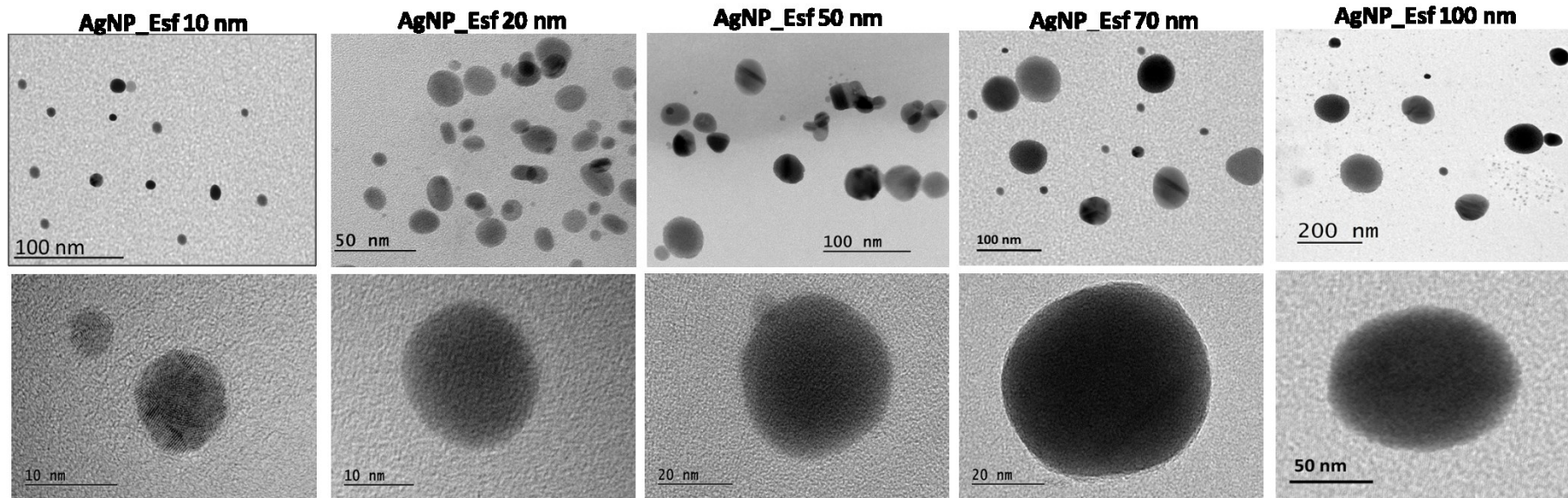
**Figura 12.** Soluções de AgNP e espectros de absorção UV-Vis normalizados. a) nanoesferas, b) nanoprismas e c) nanorods.

É sabido que para nanopartículas plasmônicas, como as AgNP, a coloração da solução e – consequentemente – a posição das suas bandas de absorção dependem da ressonância de plasmon de superfície localizado (ou SPR) (MUNIZ *et al.*, 2016). Nanopartículas esféricas são caracterizadas pela banda com máximo em aproximadamente 400 nm, como demonstrado na Figura 12a. Já para as AgNP anisotrópicas como prismas e rods há duas contribuições para a formação do seu espectro SPR: a ressonância de dipolo, esta similar à das esferas gerando uma banda de menor intensidade na região próxima a 400 nm (similar às esferas), e outra devido a ressonância de quadrupolo (no eixo longitudinal destas AgNP), responsável pela banda SPR com maior intensidade em comprimentos de onda maiores que 500 nm. Esta última é especialmente sensível ao tamanho e forma da nanopartícula e, usualmente, se desloca para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico) com o aumento da NP (PATIL; CHOUGALE, 2021). Contudo, apesar da alta sensibilidade da banda SPR com tamanho e geometria das AgNP, a predição destes parâmetros apenas com base no espectro UV-Vis ainda é muito falha – especialmente para AgNPs anisotrópicas – mesmo após recentes avanços em modelagens teóricas baseadas na teoria de Mie (AMIRJANI; FIROUZI; HAGHSHENAS, 2020). Assim, o uso de técnicas complementares como a microscopia eletrônica de transmissão

(TEM – *transmission electron microscopy*) e espalhamento dinâmico de luz (DLS – *dynamic light scattering*) é fundamental na caracterização destas nanopartículas.

Para as amostras esféricas as imagens de TEM (Figura 13) confirmam a geometria esférica destas, tamanho crescente e sua cristalinidade e natureza química (SAED e espectro EDS, respectivamente – *não mostrados*). Medidas de DLS (Tabela 4) mostraram um tamanho (dado pelo raio hidrodinâmico) coerente com aquele esperado pela síntese, baixa polidispersidade e um potencial zeta ligeiramente negativo, típico de nanopartículas de prata estabilizadas por citrato de sódio em meio aquoso neutro. Para os nanoprismas e nanorods o uso do polímero PSS ou surfactante CTAB como agentes de direcionamento de estrutura e um processo de dois passos mediado pelas sementes de Ag possibilitou a criação de defeitos na superfície do metal permitindo assim o crescimento controlado de estruturas anisotrópicas (AHERNE *et al.*, 2008; REKHA; NAYAR; GOPCHANDRAN, 2018). Para os nanoprismas, observa-se pelas imagens TEM (Figura 14) o crescimento dos prismas desde a sementes (AgNPs menores que 3 nm) passando por “prismas arredondados” até a formação de prismas grandes e cantos truncados (*truncated corners*). Para as amostras maiores também foi possível observar uma leve agregação dos nanoprismas que ocorreu provavelmente durante o processo de secagem no grid de análise MET. Para nanorods também foi observado um aumento constante em seu tamanho levando a nanobastonetes (rods) mais alongados (maior *aspect ratio*) e com comprimentos de até 500 nm.

Tanto para prismas quanto para nanorods observou-se um aumento no raio hidrodinâmico (Tabela 5 e 6) com o aumento das NPs, baixa dispersidade e um potencial zeta altamente negativo (prismas – polímero PSS) ou positivo (rods - surfactante CTAB). No entanto, medidas de tamanho por DLS usam um modelo de partícula esférica e por isso possuem muita acurácia na determinação do tamanho de partículas de outras geometrias sendo que, normalmente, estas superestimam o tamanho de nanoprismas e subestimam o tamanho de nanorods (LEVIN; SHMYTKOVA; KHLEBTSOV, 2017). Vale ainda destacar que os histogramas de distribuição de tamanho obtidos no DLS se encontram no Anexo I. Por fim, pode-se afirmar que os procedimentos de síntese das AgNPs com diferentes tamanhos e geometrias foi um sucesso.



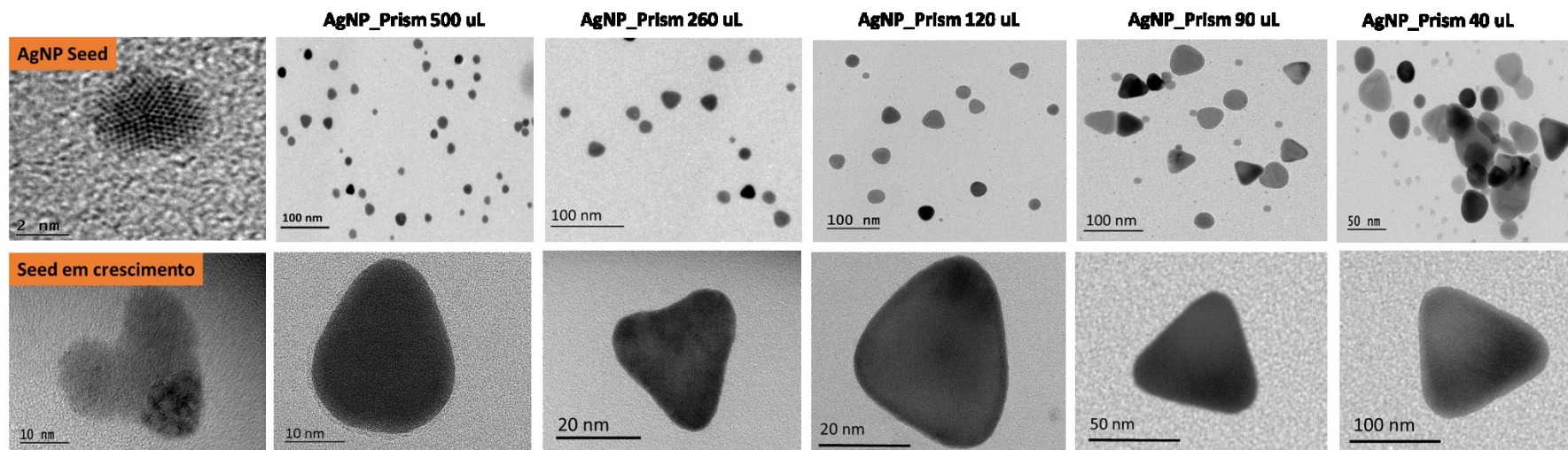
**Figura 13.** Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras AgNP\_Esféricas.

**Tabela 4.** Resultados de tamanho, índice de polidispersidade e potencial zeta para as amostras AgNP\_Esféricas.

Amostra	Tamanho (nm)	PDI*	Potencial Zeta (mV)
AgNP_Esf 10 nm	9,8 ± 2,6	0,28	-12,22 ± 2,04
AgNP_Esf 20 nm	20,7 ± 2,3	0,36	-9,00 ± 1,89
AgNP_Esf 40 nm	42,1 ± 4,3	0,44	-11,23 ± 3,71
AgNP_Esf 70 nm	9,8 ± 3,4 (6,1%)	0,55	-11,34 ± 1,07
	68,8 ± 3,1 (93,9%)		
AgNP_Esf 100 nm	8,7 ± 1,1 (10,3%)	0,61	-9,89 ± 2,18
	102,6 ± 6,2 (89,7%)		

\*Índice de polidispersidade



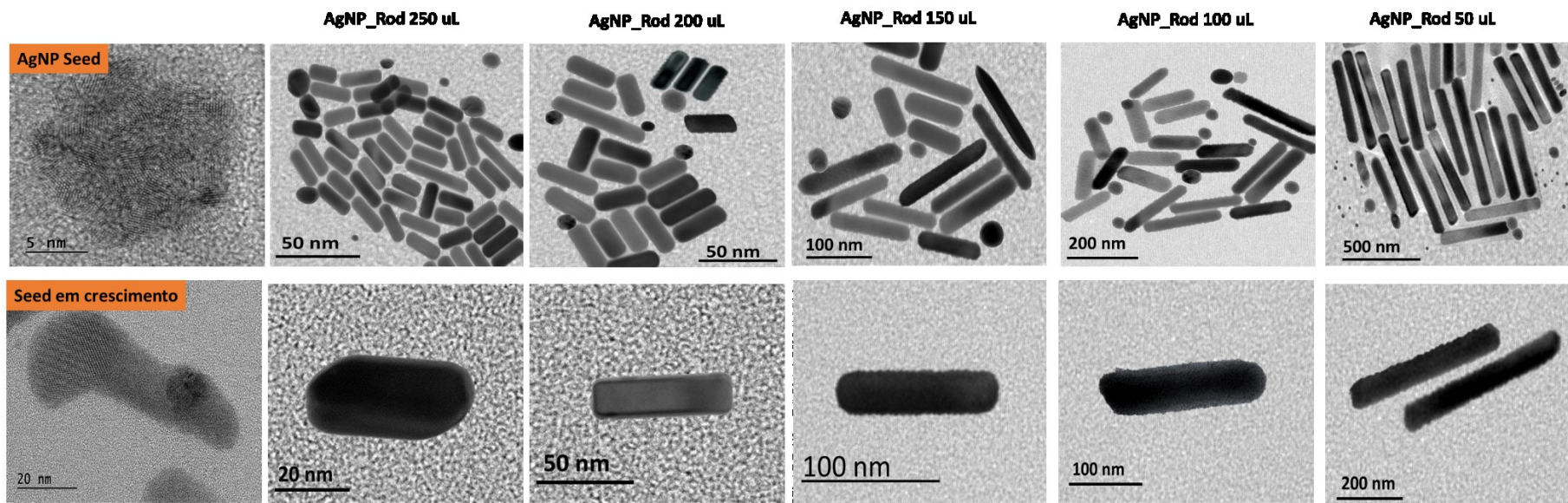


**Figura 14.** Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras AgNP\_NanoPrismas.

**Tabela 5.** Resultados de tamanho, índice de polidispersidade e potencial zeta para as amostras AgNP\_NanoPrismas.

Amostra	Tamanho (nm)*	PDI**	Potencial Zeta (mV)
AgNP_Prism 500 $\mu$ L	23,3 $\pm$ 4,0	0,33	-42,2 $\pm$ 2,04
AgNP_Prism 260 $\mu$ L	30,8 $\pm$ 5,1	0,42	-45,0 $\pm$ 3,88
AgNP_Prism 120 $\mu$ L	55,1 $\pm$ 3,6	0,35	-40,6 $\pm$ 3,65
AgNP_Prism 90 $\mu$ L	5,4 $\pm$ 0,4 (8,7%)	0,51	-49,5 $\pm$ 6,12
	75,8 $\pm$ 9,1 (84,3%)		
	132,8 $\pm$ 11,1 (7,0%)		
AgNP_Prism 40 $\mu$ L	7,1 $\pm$ 0,9 (6,1%)	0,62	-37,8 $\pm$ 5,52
	112,5 $\pm$ 10,1 (78,2%)		
	342,8 $\pm$ 29,0 (15,7%)		

\*Tamanho equivalente a raio esférico. \*\*Índice de polidispersidade



**Figura 15.** Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras AgNP\_NanoRods.

**Tabela 6.** Resultados de tamanho, índice de polidispersidade e potencial zeta para as amostras AgNP\_NanoRods.

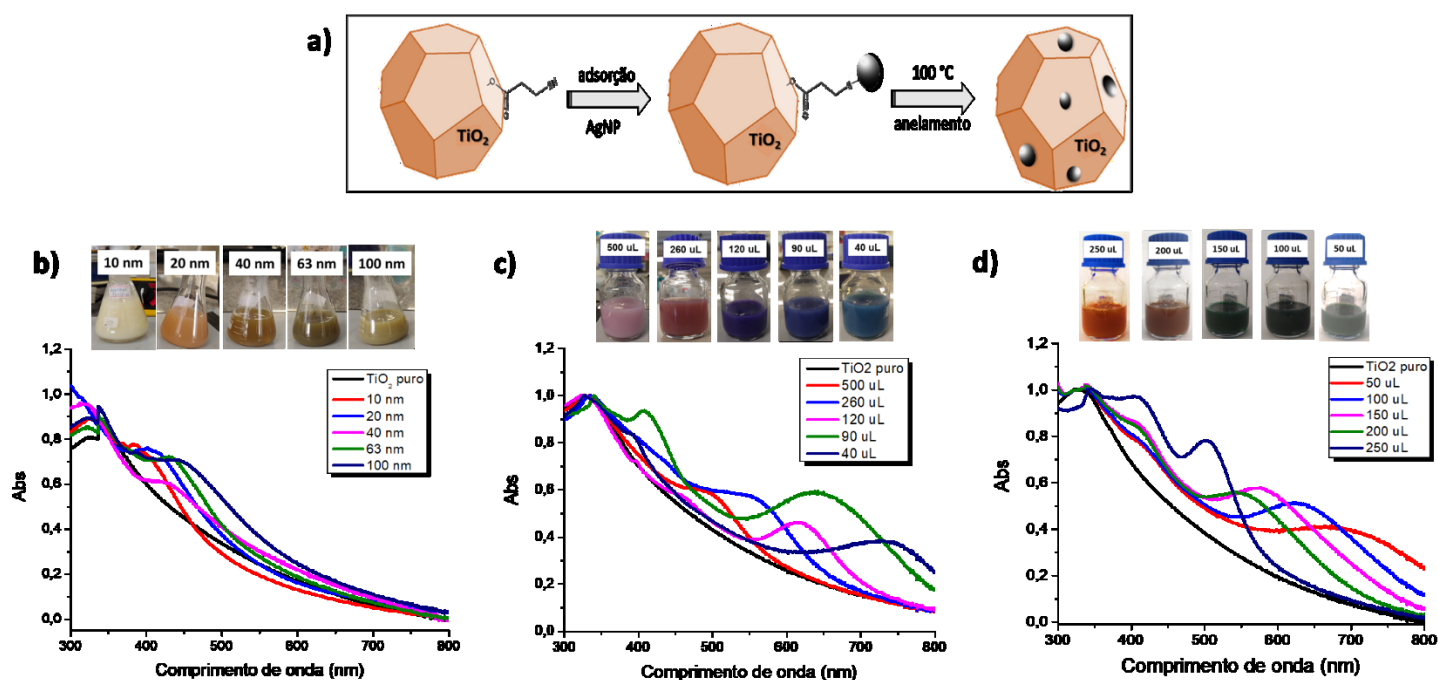
Amostra	Tamanho (nm)*	PDI**	Potencial Zeta (mV)
AgNP_Rod 200 µL	9,1 ± 0,8 (6,6%)	0,39	30,4 ± 2,78
	62,0 ± 7,2 (93,4%)		
AgNP_Rod 150 µL	12,0 ± 1,0 (12,2%)	0,55	33,3 ± 3,01
	164,8 ± 7,2 (87,8%)		
AgNP_Prism 100 µL	13,5 ± 1,4 (7,7%)	0,61	31,9 ± 4,15
	318,0 ± 14,6 (92,3%)		
AgNP_Prism 50 µL	23,2 ± 2,8 (12,0%)	0,59	28,8 ± 2,98
	401,3 ± 14,6 (88,0%)		

\*Tamanho equivalente a raio esférico. \*\*Índice de polidispersidade



## 4.2 Adsorção das AgNP sobre o TiO<sub>2</sub>

O processo de adsorção das nanopartículas de prata sobre o dióxido de titânio é uma etapa crucial para a produção dos fotocatalisadores nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP. No entanto, a incompatibilidade nos parâmetros de rede e a falta de interação química entre as interfaces de óxidos e metal frequentemente resultam em uma elevada energia interfacial, o que impede ou dificulta a adsorção e a criação da heterojunção TiO<sub>2</sub>-Ag (KUHN *et al.*, 2019). De fato, nossas tentativas de adsorver diretamente a prata sobre o TiO<sub>2</sub> falharam (*dados não mostrados*). No entanto, o uso de um ligante adequado, como o 3-MPA, o qual pode se ligar em ambas partículas fazendo uma “ponte” entre estas (Figura 16A), permitiu a adsorção das AgNP sobre o TiO<sub>2</sub>. O grupo carboxilato se liga fortemente à superfície catiônica da TiO<sub>2</sub> em pH básicos deixando exposto um átomo de enxofre, o qual possui grande afinidade por nanopartículas de prata favorecendo assim sua ligação (ZHANG, Qiao *et al.*, 2011). Por fim o sistema é levado para altas temperaturas e o anelamento elimina as moléculas de 3-MPA favorecendo o contato elétrico entre óxido de titânio e nanopartícula de prata (LIU, Bing *et al.*, 2018), o que é fundamental para o funcionamento do fotocatalisador.



**Figura 16.** a) Representação esquemática do processo de adsorção das nanopartículas de prata sobre o dióxido de titânio. Imagens das soluções de AgNP e espectros de absorção UV-Vis normalizados dos nanohíbridos de TiO<sub>2</sub> funcionalizados com b) nanoesferas, c) nanoprismas e d) nanorods.

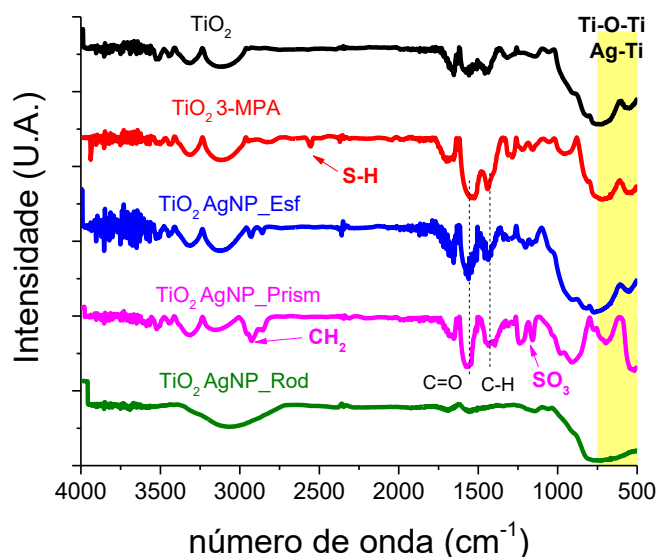
Dispersões aquosas contendo TiO<sub>2</sub> são turvas (espalhamento de luz dada sua baixa solubilidade neste meio). Com a adsorção das diferentes amostras de AgNP sobre o TiO<sub>2</sub>

observa-se o aumento da absorção de luz na região visível, especialmente na região entre 400-800 nm (Figura 16), coincidindo com máximo de absorção para as amostras AgNP sintetizadas. Os sólidos recuperados por centrifugação mantiveram a coloração muito próxima da sua solução, indicando assim que as AgNPs não foram degradadas e que o processo de adsorção e formação dos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP foi um sucesso para todas as amostras avaliadas. Esta maior absorção na região visível do espectro graças a banda plasmônica da AgNP é fundamental para o sucesso dos processos catalíticos ativados por luz policromática.

### **4.3 Caracterizações morfológicas do nanohíbrido TiO<sub>2</sub>/AgNP**

#### *4.3.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)*

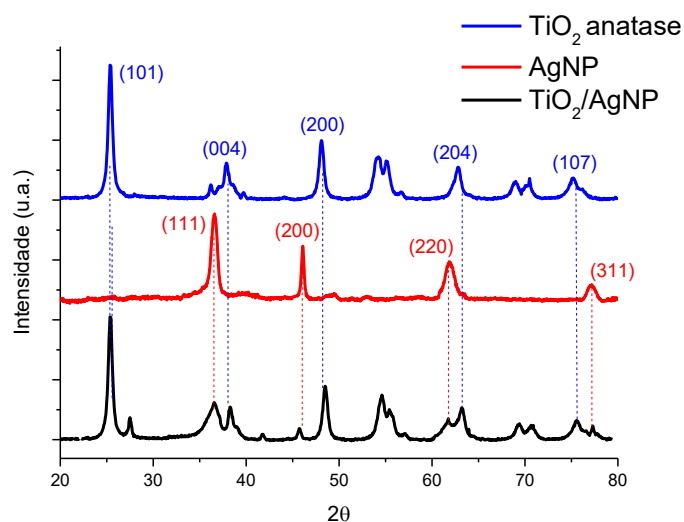
As análises de FTIR permitem o reconhecimento de grupos funcionais importantes nas amostras preparadas. No entanto, as vibrações Ag-Ag, Ti-O-Ti e Ag-Ti não apresentam sinais significativos e distintos na região do infravermelho, ficando estas sobrepostas na região próximo a 500 cm<sup>-1</sup>, como destacado em amarelo na Figura 17. Já as bandas alargadas na região entre 3500-3000 cm<sup>-1</sup> referem-se à água adsorvida sobre as amostras. A funcionalização do TiO<sub>2</sub> com o agente ligante 3-MPA, como sugerida na Figura 16a, é comprovada pelo aparecimento de picos relacionados à esta molécula, especialmente ao estiramento S-H observado em 2650 cm<sup>-1</sup>. Para as amostras de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas com as AgNP observa-se o desaparecimento deste sinal do estiramento S-H, confirmando assim que o processo de anelamento elimina o agente ligante e favorece o contato elétrico TiO<sub>2</sub>-Ag (LIU, Bing et al., 2018). A presença de ligantes orgânicos (C-H 1430 cm<sup>-1</sup>) e (C=O 1560 cm<sup>-1</sup>) para as amostras dos nanohíbridos devem-se a presença de citrato como agente estabilizante das AgNP. A presença do polímero PSS nas amostras também é confirmada pelos sinais em 1040 cm<sup>-1</sup> (vibração simétrica) e em 1182 cm<sup>-1</sup> (vibração assimétrica) do grupo SO<sub>3</sub> (WANG, Yansong *et al.*, 2006). Por fim, a ausência de sinais de hidrocarbonetos para a amostra TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Rod confirma a eliminação do excesso do surfactante catiônico CTAB da superfície dos nanohíbridos após o processo de calcinação (curva verde – Figura 17).



**Figura 17.** Espectros de FTIR para  $\text{TiO}_2$  e nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ .

#### 4.3.2 Difractometria de Raio X (DRX)

A Figura 18 apresenta o padrão da difração de raios X para as nanopartículas de prata (amostra  $\text{AgNP\_Esf}$  10 nm). Vale destacar que tal amostra é representativa para todas as demais amostras de  $\text{AgNP}$ , uma vez que não é esperada mudanças significativas na estrutura cristalina de nanopartículas de prata com a variação de sua geometria e/ou tamanho (TANG, Yunhui *et al.*, 2020). O difratograma demonstra os planos cristalinos nos ângulos  $2\theta$  em  $36,5^\circ$ ,  $46,1^\circ$ ,  $61,9^\circ$  e  $77,1^\circ$ , correspondentes, respectivamente, aos principais planos de estrutura cristalina cúbica de face centrada da prata metálica: (111), (200), (220) e (311) - n° arquivo JCPDS 04-0783 (KANEKO, 2019).

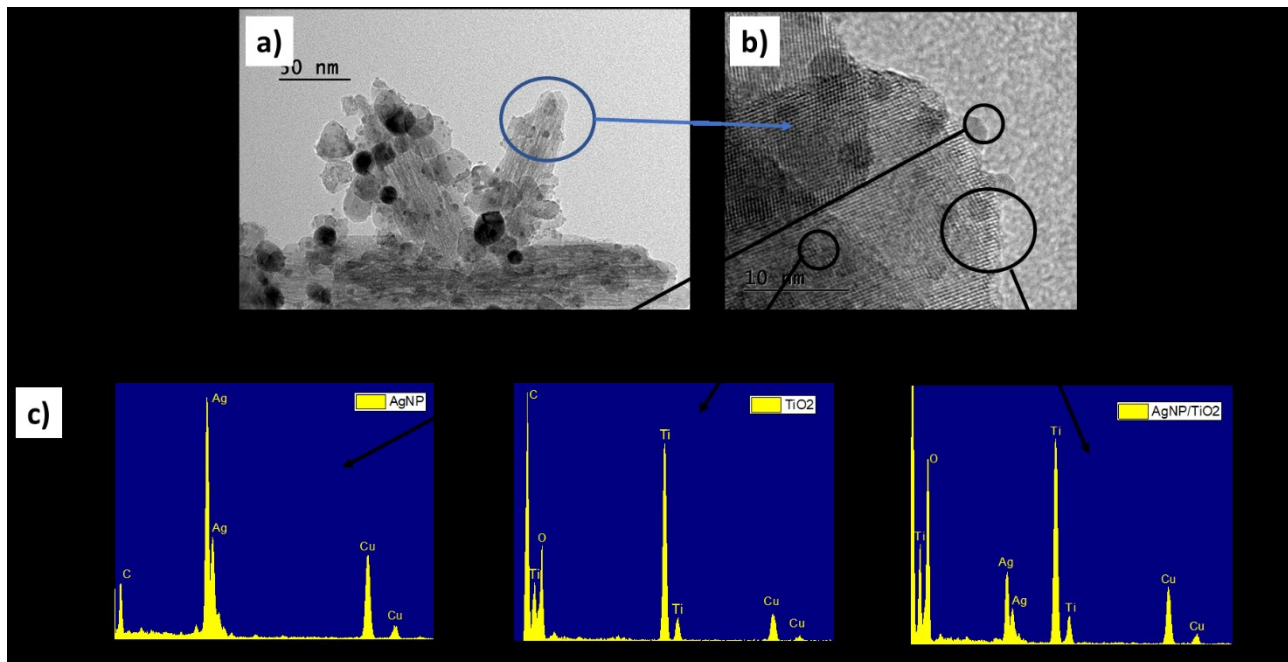


**Figura 18.** Difratograma de raios X para as nanopartículas de prata sintetizadas em água (0  $\mu\text{L}$ ), para a amostra comercial de  $\text{TiO}_2$  anatase para o nanohíbrido  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ .

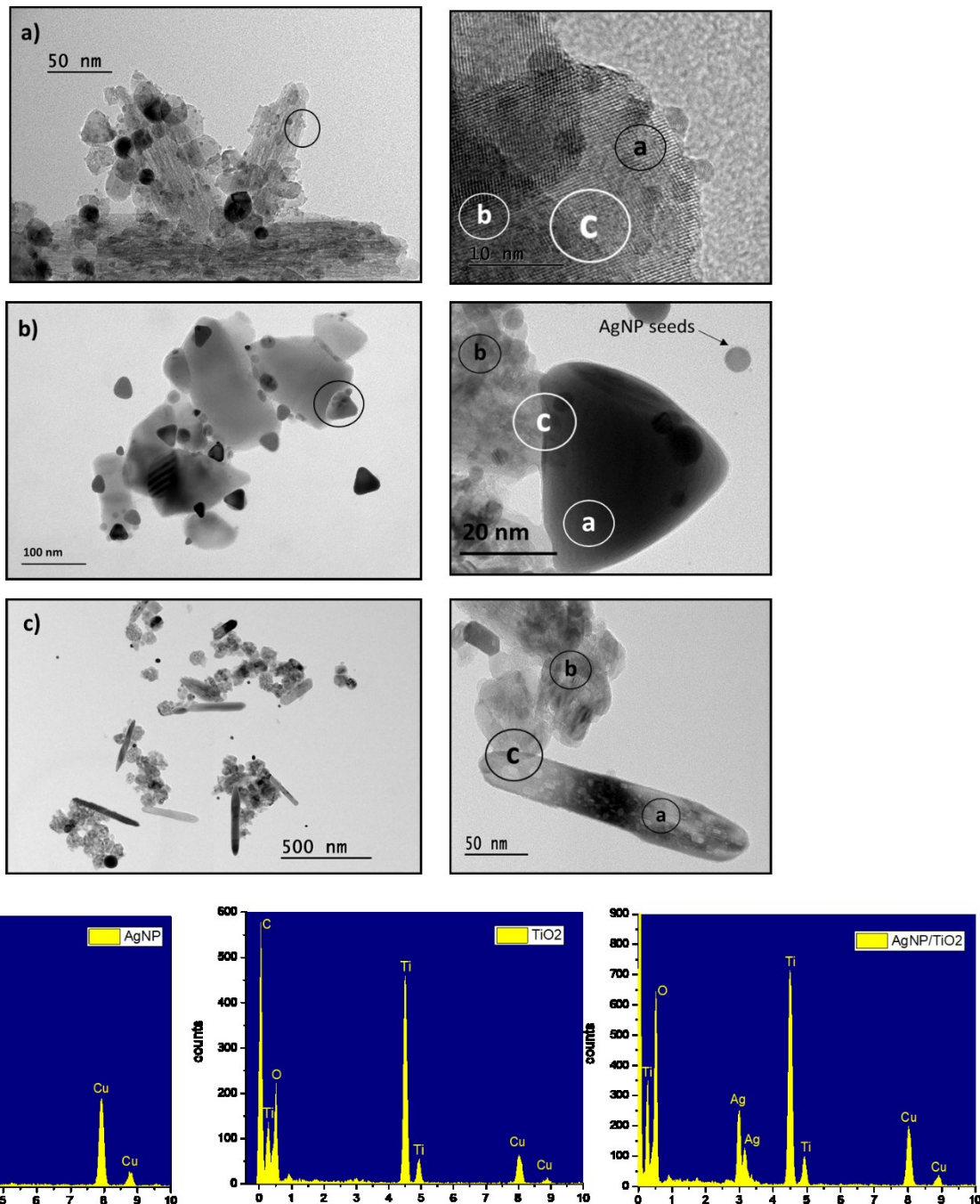
As fortes difrações em  $2\theta = 24.4^\circ$  e  $48^\circ$  observadas no padrão de difração de raios X para o  $\text{TiO}_2$  comercial (Figura 18) estão de acordo com o padrão de difração para a forma anatase - arquivo JCPDS 21-1272 (MONDAL; SHARMA, 2016a). A ausência de picos interferentes demonstra a pureza da amostra comercial. O nanohíbrido  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  (linha preta – Figura 18) apresenta ambos os picos de dióxido de titânio e prata confirmando a formação da estrutura nanohíbrida. O pequeno deslocamento nos ângulos  $2\theta$  indica que não há alteração significativa das propriedades cristalinas do  $\text{TiO}_2$  e AgNP após o processo de adsorção, sugerindo a formação de heterojunções na interface entre as duas espécies (MARCHIONI *et al.*, 2020), assim como ilustrado na Figura 16a.

#### 4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão – Amostra $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Esf}$ 10 nm

As imagens obtidas por TEM para o  $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Esf}$  10 nm estão apresentadas na Figura 19 e Figura 20a, assim como na Figura 20b para as amostras  $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Prism}$  120 mL e Figura 20c para as amostras  $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Rod}$  50 mL. É possível observar uma estrutura maior (atribuída ao  $\text{TiO}_2$ ) ligadas com partículas *quase*-esféricas menores e mais escuras, o que indica maior densidade eletrônica, sendo atribuídas então às AgNP. A análise elementar destas diferentes regiões obtidas na micrografia de alta resolução (Figura 19b) realizada por Espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS) – Figura 19c – confirma que as pequenas esferas são nanopartículas de prata (Ag) que estão depositadas (fundidas) sobre o dióxido de titânio. Tal organização é favorável para as aplicações de fotocatalise plasmônica uma vez que as pequenas AgNP não recobrem todo o  $\text{TiO}_2$  que é um sítio preferencial para a adsorção de moléculas orgânicas (ZHANG, Xi-Feng *et al.*, 2016) mas estão em concentração suficiente para aumentar a absorção de luz visível do nanohíbrido proposto (ver Figura 16) e favorecer a transferência de carga entre o metal e o semiconductor pela formação de uma heterojunção Ag- $\text{TiO}_2$  (HE *et al.*, 2014).



**Figura 19.** a) e b) Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão para a amostra  $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Esf}$  10 nm. c) Espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS) nas regiões indicadas pelas setas.

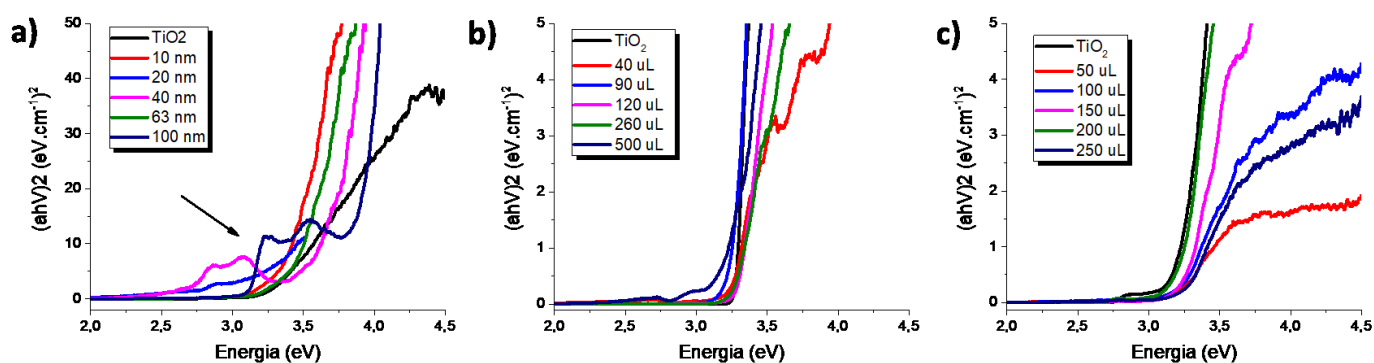


**Figura 20.** Micrografia da microscopia eletrônica de transmissão para as amostras a)  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}_{\text{Esf}}$  10 nm, b)  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}_{\text{Prism}}$  120 mL e c)  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}_{\text{Rod}}$  50 mL. Os círculos destacados nas figuras da esquerda são representados em destaque nas figuras a direita. d) Espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS) nas regiões indicadas nas em cada Figura a direita, sendo (a) = AgNP, (b)  $\text{TiO}_2$  e (c)  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ .

#### 4.3.4 Determinação da energia de bandgap ( $E_g$ )

Para a determinação do *bandgap* ( $E_g$ ) dos nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  registrou-se o espectro de refletância difusa na região do UV-Vis (Figura 21). O espectro do  $\text{TiO}_2$  anatase é

mostrado para comparação. O *bandgap* é a energia mínima necessária para excitar um elétron da banda de valência para a de condução. Quando um semicondutor absorve fótons de energia maiores do que o seu *gap* (ou lacuna) ocorre um abrupto aumento da absorção do material em um comprimento de onda específico. No caso do TiO<sub>2</sub>, este apresenta absorção na região do ultravioleta, característica das transições de transferência de carga da banda de valência formada majoritariamente por orbitais 2p dos ânions óxidos com os orbitais 3d t<sub>2g</sub> dos orbitais do cátion Ti<sup>4+</sup>, sendo o *bandgap* reportado para a fase anatase igual a 3,30 eV ( $\lambda_{\text{abs}} \approx 325 \text{ nm}$ ) (BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).



**Figura 21.** Plots de Tauc utilizando os parâmetros de Kubelka-Munk medidos pela reflectância difusa na região do UV-Vis para os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP a) nanoesfera, b) nanoprismas e c) nanorods.

A partir da curva obtida no gráfico da função da reflectância  $F(R_{\infty})$  utilizando os parâmetros de Kubelka-Munk (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018b) versus energia do fóton expressa em elétrons-volt (eV) foi realizado um ajuste linear com base na extrapolação de uma reta que tangencia a curva. Desta forma, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas (energia do fóton) indica o valor de  $E_g$ , sendo o valor encontrado para TiO<sub>2</sub> anatase igual a 3,26 eV, o que está coerente com a literatura (BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

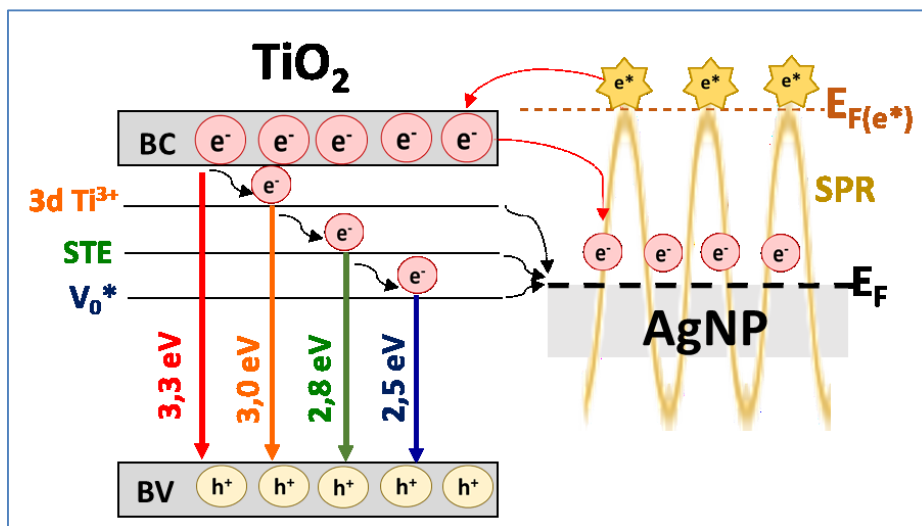
Já para amostras de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas com AgNP a correta determinação do *bandgap* é dificultada, pois o elevado coeficiente de absorção/reflexão da luz pelas AgNP na região do visível próximo a 400 nm pode causar variações na inclinação e perfil do Plot de Tauc (SOBANA; MURUGANADHAM; SWAMINATHAN, 2006), como destacado principalmente na Figura 21a. Contudo, uma análise criteriosa dos Plots de Tauc da Figura 21 demonstra que não há variações significativas no perfil espectral e valor do *bandgap* para a maioria das amostras. Este resultado deve-se ao fato de a deposição das AgNP ocorrer apenas na superfície do TiO<sub>2</sub>, o que não altera sua estrutura cristalina em si e, portanto, pouco altera seu perfil de absorção de luz como esperado no caso em que há uma dopagem de um metal no retículo

cristalino de semicondutores como o  $\text{TiO}_2$  (FONSECA-CERVANTES *et al.*, 2020). Assim, a adsorção superficial das AgNP não altera de modo significativo o *bandgap* da estrutura nanohíbrida  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  mas cria uma heterojunção de Schottky do tipo p-n, a qual pode ser benéfica para processos fotocatalíticos devido alta eficiência no transporte de cargas na interface metal-semicondutor (TEMEROV *et al.*, 2020).

#### 4.3.5 Fotoluminescência (FL)

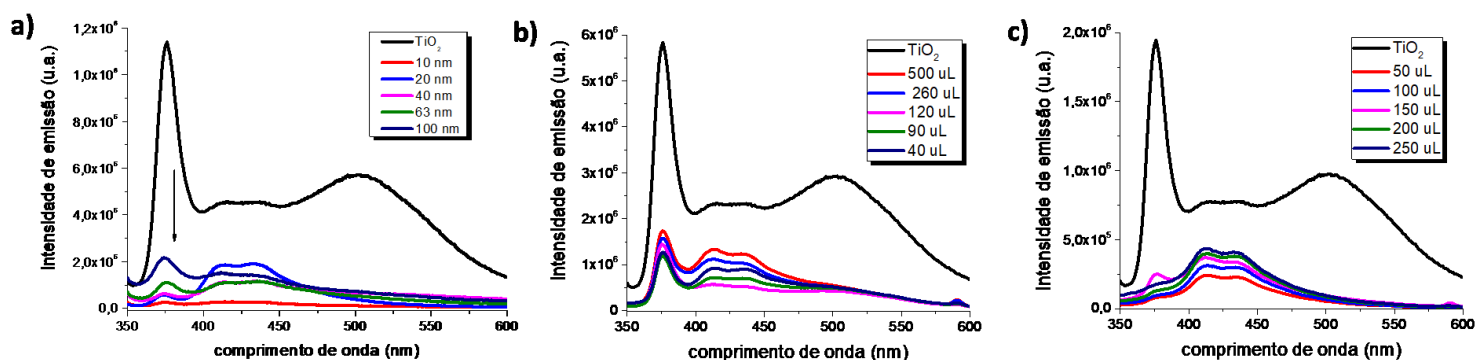
A emissão de fotoluminescência por óxidos semicondutores é amplamente utilizada a fim de entender o comportamento da recombinação dos pares  $e^-/h^+$  através da transferência de cargas entre as bandas de condução e valência ( $BC \rightarrow BV$ ). Assim, o espectro de emissão FL tem sido amplamente utilizado para investigar a eficiência do aprisionamento de portadores de carga, migração e transferência de carga e a existência de defeitos na superfície de semicondutores. Portanto, medidas de FL ajudam a compreender a natureza do comportamento do *gap* em semicondutores (CHETIBI *et al.*, 2017; KOMARAIHAH *et al.*, 2020). A emissão da fotoluminescência do  $\text{TiO}_2$  não se deve apenas a transição direta ente  $BC \rightarrow BV$  pois não se trata de apenas 1 tipo de emissão. Sabe-se que o perfil de emissão a partir do  $\text{TiO}_2$  deve-se também a defeitos superficiais e estruturas correlacionadas, as quais apresentam níveis intermediários de energia, que são inferiores ao do *bandgap* (TARIQ *et al.*, 2020). Os níveis de energia mais comuns e suas transições são: I) o nível NBE (*near-band edge*), o qual corresponde a energia de *bandgap* (3.3 eV para o  $\text{TiO}_2$ ); II) a desexcitação de níveis inferiores nos estados 3d do  $\text{Ti}^{3+}$  da rede de  $\text{TiO}_2$  (energia  $\approx 3,0$  eV); III) o decaimento de elétrons excitados auto-aprisionados (STE - *self-trapped excitons*) localizados em octaedros de  $\text{TiO}_6$  (energia  $\approx 2.8$  eV) e IV) o decaimento a partir de vacâncias de oxigênio ( $V_0^*$ ) presentes na superfície do cristal de  $\text{TiO}_2$  (energia  $\approx 2.5$  eV) (CHETIBI *et al.*, 2017; TARIQ *et al.*, 2020). Um esquema representativo destas transições é mostrado na Figura 22.





**Figura 22.** Diagrama esquemático ilustrando a origem física da emissão FL nos defeitos do  $\text{TiO}_2$  ( $3d \text{Ti}^{3+}$  = estado de rede dos elétrons  $3d$ , STE = self-trapped electrons e  $\text{V}_0^*$  = vacâncias de oxigênio), a transferência de elétrons para o nível de Fermi ( $E_F$ ) das AgNP e a troca de elétrons quentes ( $e^*$ ) da banda SPR das AgNP com a BC do  $\text{TiO}_2$  (setas em vermelho).

Todos estes estados intermediários presentes na estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$  são tipos de defeitos intrínsecos e atuam como pares fotoinduzidos para a recombinação de  $e^-/h^+$ , o que pode ser observado por uma forte emissão de fotoluminescência. Assim, altas taxas de emissão de fotoluminescência estão relacionadas a uma eficiente e rápida volta dos elétrons excitados para a BV no semiconductor (CHETIBI *et al.*, 2017). Os espectros de fotoluminescência para o  $\text{TiO}_2$  e nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  são mostrados na Figura 23 a seguir.

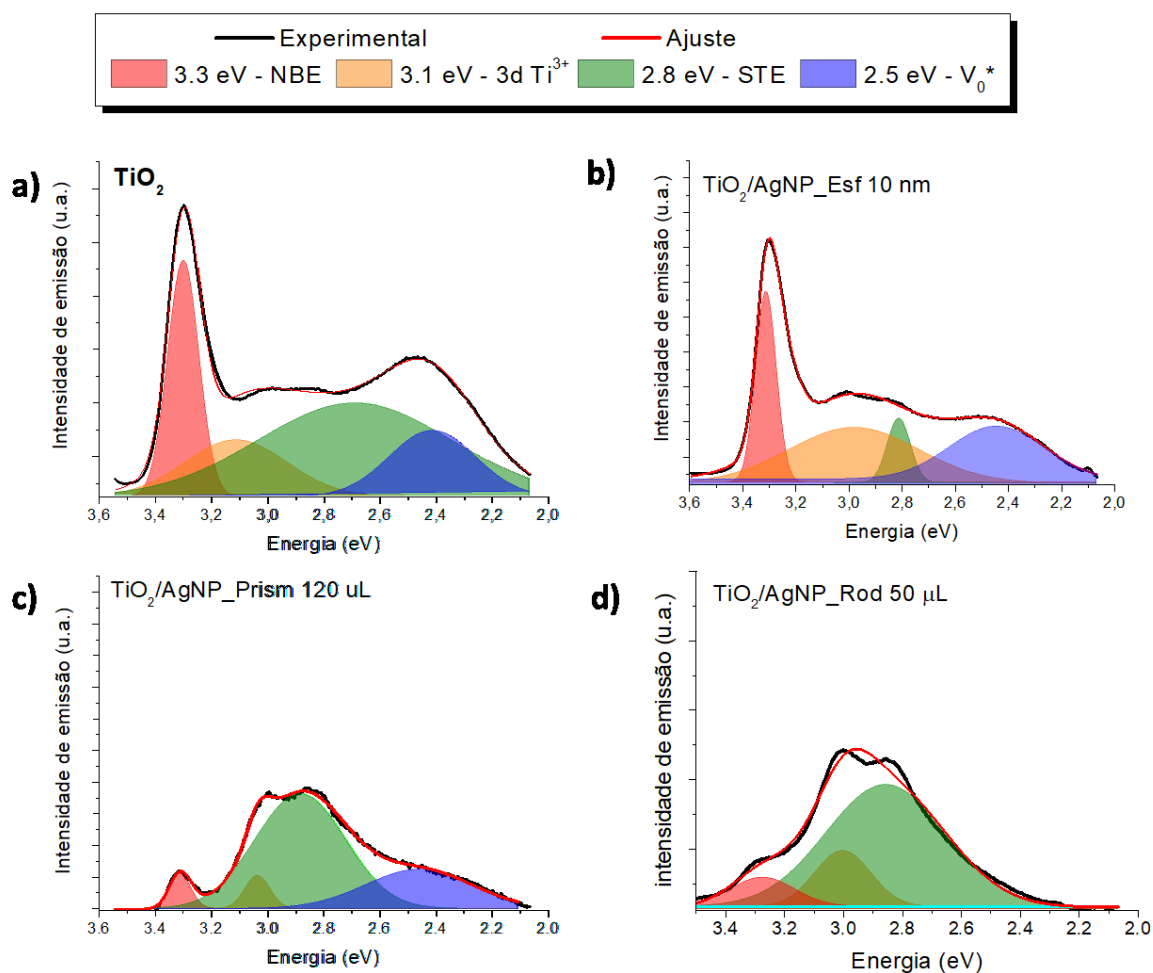


**Figura 23.** Espectros de fotoluminescência para os nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  a) nanoesferas, b) nanoprismas e c) nanorods.

A análise dos espectros FL na Figura 23 deixa evidente que há uma grande diminuição no processo de emissão de luz para os nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  quando comparados com o semiconductor puro. Sabe-se que a presença de defeitos na superfície do  $\text{TiO}_2$  aumenta a intensidade do espectro de FL, devido a maior ocorrência dos processos de recombinação  $e^-/h^+$ , processo não favorável à fotocatalise. No entanto, argumenta-se que estes mesmos defeitos

podem contribuir para a transferência dos portadores de carga para espécies adsorvidas na superfície do semiconductor, diminuindo assim a fotoluminescência devido a menor taxa de recombinação  $e^-/h^+$  (como observado para  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  - Figura 23), processo este favorável a fotocatalise (KOMARAI AH *et al.*, 2020).

Uma vez que na estrutura nanohíbrida proposta neste trabalho (ver Figura 10) a energia do nível de Fermi ( $E_F$ ) das AgNP é inferior à energia da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  (KOMARAI AH *et al.*, 2020), as nanopartículas prata atuam como uma espécie que aprisiona os elétrons foto gerados na superfície/defeitos do  $\text{TiO}_2$  pela transferência destas através da heterojunção p-n, aumentando o tempo de vida dos portadores de carga (CHETIBI *et al.*, 2017). O melhor entendimento de como cada nível de energia nos defeitos superficiais do  $\text{TiO}_2$  influencia no espectro FL pode ser feito pela deconvolução destes espectros com funções gaussianas, como mostrado para algumas amostras na Figura 24. A deconvolução dos espectros de FL das demais amostras está disponível no Anexo II.



**Figura 24.** Deconvolução dos espectros de emissão para o  $\text{TiO}_2$  e para algumas amostras de nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ .

Na Figura 24 é possível observar que, além da significativa diminuição na intensidade da fotoluminescência (Figura 23) há também alterações importantes no perfil de emissão de cada uma das bandas mostradas. Para o TiO<sub>2</sub> puro as transições mais significativas são aquelas relacionadas ao *bandgap* (banda NBE) e a banda STE (Figura 24a) mostrando que estes são os estados em que os elétrons fotoexcitados possuem menor afinidade e, conseqüentemente, menor tempo de vida (TARIQ *et al.*, 2020). Já para os nanohíbridos, a supressão da emissão afeta todas as bandas, mas com características diferentes entre cada morfologia de AgNP. Para as nanoesferas há uma supressão significativa da banda STE em relação às demais, o que leva a crer no melhor alinhamento desta banda com a energia do nível de Fermi da AgNP esférica. Já para as amostras de nanoprismas e nanorods o que se observa é uma forte diminuição da emissão da banda NBE frente às outras bandas e a supressão da emissão por vacâncias de oxigênio nos nanorods (Figura 24 e Anexo II). Da literatura é discutido que em amostras anisotrópicas de AgNP (as quais, usualmente, absorvem luz em comprimentos de onda maiores que 500 nm) os elétrons quentes (e\*) fotogerados na banda SPR do metal possuem energia do nível de Fermi (E<sub>Fe\*</sub>) ligeiramente superior à da banda de condução do semicondutor (TANG, Haibin *et al.*, 2020; ZADA *et al.*, 2020). Assim, os elétrons quentes fotogerados na superfície das AgNPs anisotrópicas podem ser transferidos para a banda de condução do TiO<sub>2</sub> deixando lacunas que podem então ser preenchidas pelos elétrons provenientes da própria banda de condução do semicondutor (ver seta vermelha na Figura 22). Este ciclo se retroalimenta aumentando de forma muito eficiente o tempo de vida e separação dos portadores de carga e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, diminuindo a emissão de fotoluminescência, especialmente a partir da banda NBE (HA *et al.*, 2021).

Em resumo, as medidas de fotoluminescência mostraram uma grande diminuição da intensidade de emissão para as amostras dos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP quando comparadas ao TiO<sub>2</sub> devido a migração dos elétrons da superfície do semicondutor para às nanopartículas metálicas através da junção p-n. Este efeito, associado a retroalimentação dos elétrons quentes para as amostras de nanoprismas e nanorods suprime a recombinação e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, o que deve favorecer os processos de fotocatalise para os nanohíbridos, especialmente para as amostras dopadas com as AgNP anisotrópicas.

#### **4.4 Testes fotocatalíticos**

##### *4.4.1 Otimização do processo de fotocatalise: quimiometria*

Uma vez otimizado o processo de adsorção e a completa caracterização dos nanohíbridos, realizou-se a otimização das condições experimentais através de ensaios com

análise multivariada (quimiometria). Utilizando os resultados expostos na matriz de planejamento (Tabela III.1, Anexo III), o modelo matemático sugerido para o ajuste após os testes fotocatalíticos utilizando a amostra TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Esf 10 nm como padrão para todos os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP e os fatores descritos na Tabela 3 (*seção 3.5.2*) em termos codificados para a resposta  $k_{app}$  foi:

$$k_{app} (\text{min}^{-1}) = +6.82 + 0.34*A - 0.031*B + 0.66*C - 0.020*A*B - 0.26*A*C + 1.61 \times 10^{-3}*B*C - 0.52 *A^2 - 0.16*B^2 - 0.41*C^2 \quad (25)$$

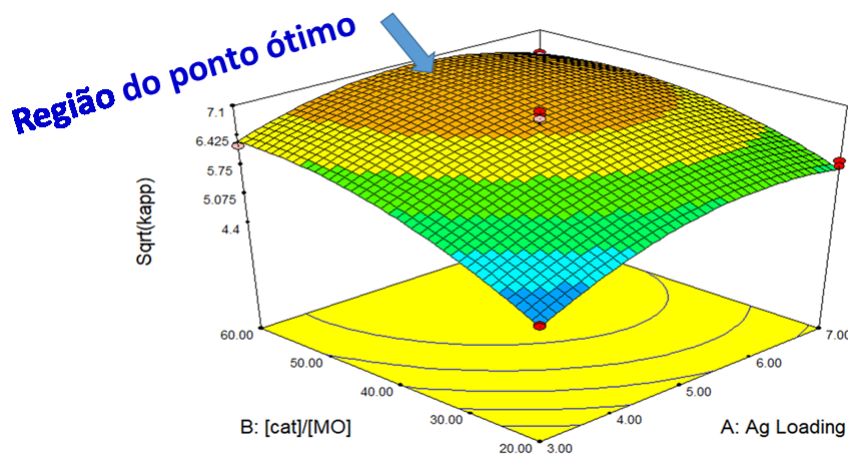
sendo:  $A = \text{Ag loading}$ ;  $B = \text{pH}$  e  $C = [\text{Cat}]/[\text{MO}]$

O ajuste matemático dos dados utilizando um modelo quadrático chegou ao melhor ajuste dos resíduos, tendo um coeficiente de correlação ( $r^2$ ) = 0.9796. Comparando os valores do modelo com seu respectivo erro (*valores não mostrados*) chega-se à conclusão de que os fatores “Ag loading” e “[Cat]/[MO]” são significativos e positivos (ou seja, aumentando estes, aumenta os valores de  $k_{app}$ ) dentro do modelo. Já o fator “pH” não foi significativo. Levando isso em consideração e visando uma maior robustez estatística a partir dos dados obtidos passaremos a utilizar o mesmo conjunto de dados, mas em um planejamento 2<sup>2</sup> com duplicatas em cada ponto, ponto central e pontos axiais considerando apenas os fatores “Ag loading” e “[Cat]/[MO]”. O modelo matemático para o ajuste da equação para os mesmos dados experimentais em termos codificados foi:

$$k_{app} (\text{min}^{-1}) = + 6.82 + 0.37*A + 0.69*B - 0.26*A*B - 0.62*A^2 - 0.48*B^2 \quad (26)$$

sendo:  $A = \text{Ag loading}$ ;  $B = [\text{Cat}]/[\text{MO}]$

Os dados novamente foram bem ajustados ( $r^2 = 0.9746$ ) como mostrado na análise de resíduos (Figura III.1 – Anexo III). Novamente ambos os fatores “Ag loading” e “[Cat]/[MO]” foram significativos e positivos dentro do modelo. Entretanto, nota-se que a interação entre eles (AB) é significativa, mas com coeficiente negativo, ou seja, o modelo nos mostra que aumentar os dois fatores simultaneamente diminuiu a efetividade do catalisador. Analisando a superfície de resposta (Figura 25) é possível entender melhor o sistema.



**Figura 25.** Superfície de resposta para o modelo proposto pela equação 26.

Na superfície de resposta (Figura 25) observa-se o nível inferior (*Ag loading* = 3% e  $[cat]/[MO] = 20$ ) realmente é menos eficaz na degradação do corante Alaranjado de metila (menor  $k_{app}$ ). No entanto, não é claro exatamente onde se encontra o ponto de eficiência máxima, tendendo este a se deslocar para valores intermediários de *Ag loading* (próximo a 5%) e valores maiores do fator  $[cat]/[MO]$ , região indicada pela seta azul. Sendo assim, decidiu-se realizar um novo planejamento  $2^2$ , utilizando o ponto *Ag loading* = 5% e  $[cat]/[MO] = 40$  como nível inferior (-1, -1) e avaliar maiores concentrações de *Ag loading* e da relação  $[Cat]/[MO]$  utilizando novamente um planejamento fatorial  $2^2$  em estrela ( $\sqrt{2}=1,41$ ) com ponto central (o pH da solução foi mantido neutro). As condições para os experimentos são mostradas na Tabela a seguir e a matriz de planejamento com as respostas experimentais ( $k_{app}$ ) na Tabela III.2 no anexo III.

**Tabela 7.** Condições experimentais para otimização.

Fator	<i>Ag loading</i>	$[cat]/[MO]$
+1	9	80
0*	7	60
-1	5	40
+1.41	9.83	88.28
-1.41	4.17	31.72

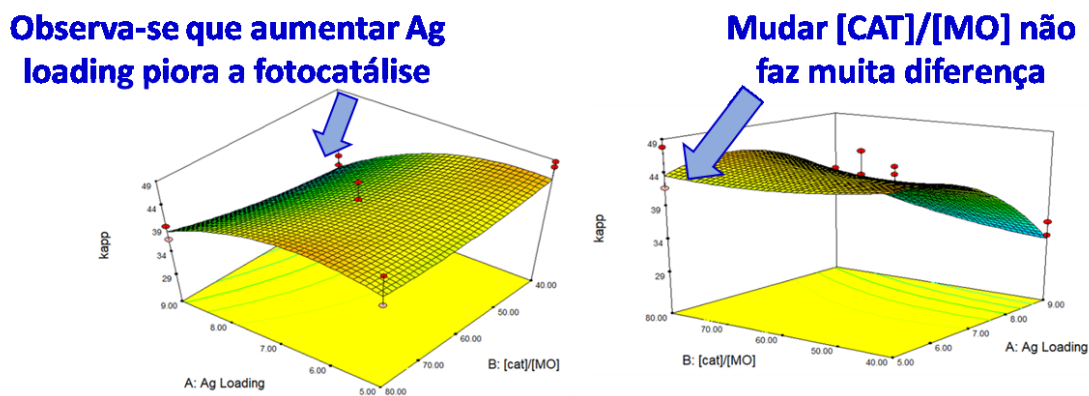
\*Ponto central

O modelo matemático para o ajuste ( $r^2 = 0,9309$ ) da equação em termos codificados foi:

$$k_{app} (\text{min}^{-1}) = +42.95 - 4.46*A + 1.14*B + 1.95*A*B - 4.00*A^2 + 1.04*B^2 \quad (27)$$

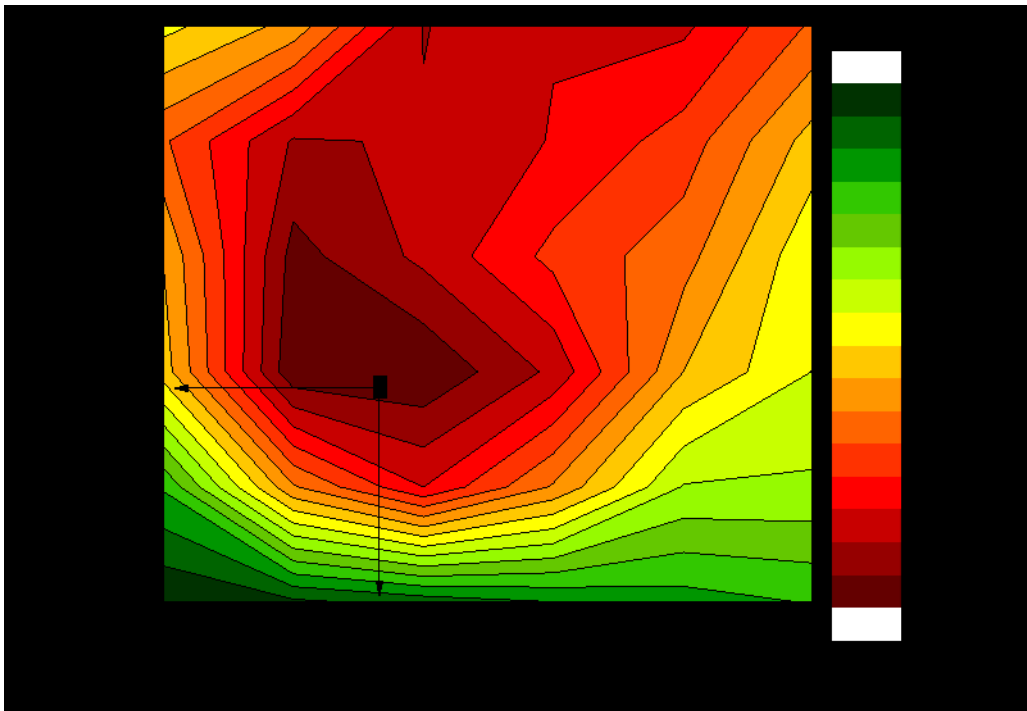
sendo:  $A = \text{Ag loading}$ ;  $B = [Cat]/[MO]$

Novamente o fator “*Ag loading*” foi dado como significativo. No entanto, diferentemente das outras vezes, este apresentou uma interação negativa, ou seja, ao aumentar o *Ag loading* de 5% para 9% observa-se que há uma diminuição da constante de velocidade da fotodegradação do corante alaranjado de metila. Acredita-se que o excesso de prata diminuí a área superficial do TiO<sub>2</sub> exposta e assim, há menor adsorção do corante sobre o dióxido de titânio – um dos sítios das reações fotocatalíticas (SHIRAI *et al.*, 2018). Por outro lado, o fator “[Cat]/[MO]” mostrou-se levemente positivo, mas pouco significativo (muito próximo a margem de erro). Este resultado mostra que já há o suficiente de catalisador em excesso na solução e o aumento da sua concentração frente ao poluente não traz significativa melhora no poder fotocatalítico do sistema. Este resultado fica ainda mais claro quando se avalia a interação “AB” ou “B<sup>2</sup>” as quais não foram significativas. A superfície de resposta mostra bem este comportamento (Figura 26).



**Figura 26.** Superfície de resposta para o modelo proposto pela equação 27.

Com os resultados obtidos até aqui nota-se que há uma região ótima de concentração de prata na amostra (dada pelo *Ag loading*) e um efeito máximo da concentração do catalisador (relação [cat]/[MO]). Assim, visando encontrar este ponto ótimo um gráfico de superfícies de contorno com todas as condições experimentais utilizadas foi proposto.



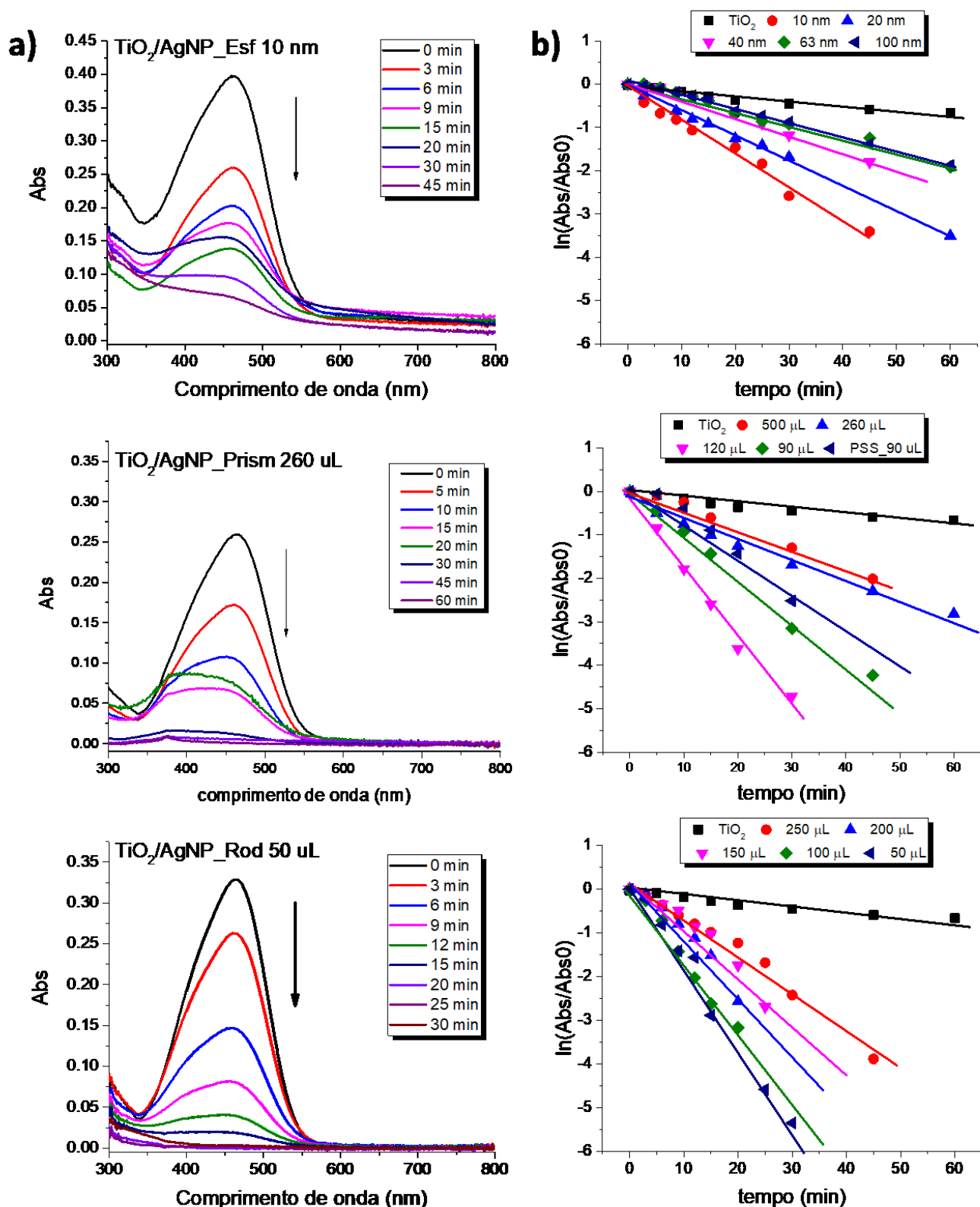
**Figura 27.** Gráfico de superfícies de contorno a partir dos dados experimentais obtidos para a otimização do processo de fotocatalise.

Nota-se que o ponto ótimo das condições experimentais se encontra nesta região central da Figura 27 (maior  $k_{app}$ ). O ponto experimental escolhido é aquele marcado em preto que se refere ao ponto dentro da região ótima com menor *Ag loading* e  $[CAT]/[MO]$ , pois assim consegue-se maximizar a resposta fotocatalítica com a menor quantidade de material e, conseqüentemente, menores custos. Essa condição experimental é: *Ag loading* = 5% e  $[CAT]/[MO] = 40$ , a qual foi utilizada nos demais ensaios fotocatalíticos apresentados neste trabalho.

#### *4.4.2 Fotocatálise: avaliação da influência do tamanho e morfologia da AgNP sobre a degradação do corante MO em água*

Uma vez otimizada a condição experimental para a fotocatalise (seção 4.4.1) avaliou-se o efeito da adsorção de nanopartículas de prata de diferentes tamanhos e morfologias (nanoesferas, nanoprismas e nanorods) depositadas no  $TiO_2$  sobre a degradação fotocatalítica do corante MO utilizado como modelo de poluente. O perfil espectral da degradação dos corantes para 3 amostras representativas e as cinéticas obtidas (eq. 24) são mostradas na Figura 28. Os valores de  $k_{app}$  para cada amostra estão apresentados na Tabela 8. Ensaios controle da degradação apenas do corante em água, na presença de  $TiO_2$  ou apenas na presença das AgNP (AgNP\_Esf\_10 nm usadas como modelo) estão apresentadas na Figura IV.1 no anexo IV. Os

demais espectros de degradação do MO não apresentados na Figura 27 também se encontram no anexo IV.



**Figura 28.** a) Espectros UV-Vis e b) ajustes cinéticos obtidos pela eq. 24 para a fotodegradação do corante alaranjado de metila pelos nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  esferas, nanoprismas e nanorods, respectivamente.



**Tabela 8.** Resultados das análises cinéticas e  $k_{app}$  obtidas pela eq. 24 para a degradação do corante alaranjado de metila pelos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP sob irradiação de lâmpada de mercúrio.

Amostra			$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$
MO puro			2,8	0,984
AgNP_Esf 10 nm			3,4	0,991
TiO <sub>2</sub> comercial			10,4	0,967

Amostra TiO <sub>2</sub> /nanoesfera	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	Amostra TiO <sub>2</sub> /nanoprisma	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	Amostra TiO <sub>2</sub> /nanorod	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$
10 nm	67,6 ± 4,0	0,972	500 mL	91,9 ± 13,3	0,972	50 mL	197,7 ± 14,5	0,973
20 nm	54,6 ± 2,2	0,988	260 mL	95,2 ± 14,1	0,989	100 mL	189,6 ± 10,7	0,979
40 nm	40,4 ± 2,8	0,962	120 mL	174,4 ± 13,8	0,996	150 mL	103,4 ± 10,5	0,931
63 nm	40,4 ± 2,0	0,987	90 mL	145,6 ± 10,8	0,986	200 mL	126,5 ± 11,7	0,950
100 nm	32,2 ± 0,7	0,994	40 mL	118,2 ± 24,4	0,996	250 mL	75,9 ± 4,6	0,971

Analisando a Tabela 8, pode-se perceber que tanto com a irradiação direta apenas do corante alaranjado de metila em água ou na presença de nanopartículas de prata na ausência do semicondutor (utilizando a amostra AgNP\_Esf 10 nm no teste) não foi possível obter uma fotodegradação significativa. Já na presença do TiO<sub>2</sub> a degradação ocorreu de maneira muito mais acelerada (maior  $k_{app}$ ). Isto se deve a excitação dos elétrons da banda de valência do semicondutor até a sua banda de condução e consequentemente a separação  $e^-/h^+$ . Os elétrons excitados na banda de condução podem interagir com o oxigênio molecular da água levando a geração de radicais superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) e, em seguida, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e por fim radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ). Além disso, as lacunas positivas (ou buracos) são sítios em que espécies orgânicas adsorvidas podem ser reduzidas diretamente ou ainda podem também levar a formação de  $\bullet OH$ . As reações mais comuns na formação destas espécies radicalares é mostrada no esquema a seguir:



Todos estes mecanismos de formação de espécies altamente reativas levam a degradação de espécies orgânicas adsorvidas na superfície do fotocatalisador (HA *et al.*, 2021; KALE; AVANESIAN; CHRISTOPHER, 2014). No entanto, a rápida recombinação  $e^-/h^+$  na superfície do TiO<sub>2</sub> (como melhor discutida na *seção 4.3.5*) minimiza a eficiência fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, a qual pode ser melhorada pela funcionalização com metais nobres receptores de elétrons (acceptor tipo-p) como as AgNP (KOMARAIHA *et al.*, 2020). Essa afirmação se mostrou verdadeira pois todas as amostras funcionalizadas com as nanopartículas de prata tiveram um aumento significativo na constância de velocidade de fotodegradação do corante quando se compara com o TiO<sub>2</sub> puro (mais de 15 vezes maior em algumas amostras de nanoprismas e nanorods) – Tabela 8. Na realidade, tem-se demonstrado que o uso de nanopartículas plasmônicas depositadas sobre óxidos metálicos é muito favorável aos processos de fotocatalise. Quando Ag está em contato com TiO<sub>2</sub>, o nível de Fermi destes tende a se equilibrar um com o outro, semelhante ao que acontece com a junção p-n, levando a formação de uma região espacial de carga conhecida como a barreira de Schottky

(LEONG *et al.*, 2018; ZHANG, Xi-Feng *et al.*, 2016) que é formada na interface metal/semicondutor, levando a formação de estados eletrônicos favoráveis à separação dos elétrons e buracos, como demonstrado na Figura 22, seção 4.3.5 (WODKA *et al.*, 2010).

De fato, a adsorção das AgNP promove diversos efeitos positivos no sistema nanohíbrido, como i) aumento de absorção de luz visível; ii) favorece a separação dos pares  $e^-/h^+$  prolongando o tempo de vida das espécies portadoras de carga; iii) efeito de aquecimento local e IV) aumento local do campo elétrico próximo a sua superfície (MONDAL; SHARMA, 2016b). Adicionalmente, sabe-se que dentre as diferentes nanopartículas plasmônicas, as AgNP são os agentes dopantes tipo p mais adequado para materiais como  $TiO_2$  e ZnO por causa de seu maior tamanho iônico, alta solubilidade e energia orbital mínima (AWAZU *et al.*, 2008).

Comparando-se as amostras  $TiO_2/AgNP\_Esf$  percebe-se que quanto menor a nanopartícula, mais eficiente ela é, sendo a nanoesfera de tamanho 10 nm aquela que apresenta maior  $k_{app}$  dentre as analisadas. Os valores de  $k_{app}$  obtidos seguiram exatamente a ordem inversa do tamanho das nanoesferas e são coerentes com os resultados da diminuição da fotoluminescência (ver Figura 23). Na literatura, resultados similares são observados sendo discutido que proporcionalmente em relação a sua massa as nanoesferas menores possuem uma maior área superficial e assim, um número maior de esferas menores é depositada sobre a mesma área de  $TiO_2$ , aumentando a área total da interface  $TiO_2/AgNP$  favorecendo a troca de elétrons entre estas espécies e, conseqüentemente, melhorando a sua eficácia fotocatalítica (LEONG *et al.*, 2018).

Já para as amostras  $TiO_2/AgNP\_Prism$  e  $TiO_2/AgNP\_Rod$  observou-se um aumento significativo da atividade fotocatalítica em comparação com as nanoesferas. Como observado pelas medidas de DLS e MET (Figuras 11 e Tabelas 4 – seção 4.1) as AgNP anisotrópicas são, em sua maioria, maiores do que as nanoesferas e, portanto, por um efeito de área superficial seria esperado que sua atividade fosse menor do que para as esferas, o que não foi o caso. Na realidade observou-se um significativo aumento da atividade fotocatalítica para as formas anisotrópicas, o qual deve-se principalmente a 2 fatores: o primeiro é o aumento de absorção de luz próxima a 600 nm do espectro eletromagnético (ver Figura 16), região na qual há uma forte emissão de luz pela lâmpada de Hg utilizada, o que provoca um significativo aumento do número de fótons absorvidos pelo nanohíbrido e um aumento da atividade catalítica (ZADA *et al.*, 2020). Outro fator é que a excitação da banda SPR das AgNP altera a distribuição Fermi-Dirac de elétrons dentro da Ag produzindo os elétrons quentes ( $e^*$ ). Em AgNPs anisotrópicas este efeito promove um aumento

muito significativo no campo elétrico (de até  $10^5$  vezes para nanoprismas e até maior para nanorods) próximo às extremidades destas nanopartículas devido defeitos na estrutura cristalina nas bordas e cantos (*corners*) do cristal de prata. Isto leva a uma maior densidade de elétrons quentes fotogerados nestes *corners*, o que favorece todos os fenômenos baseados na banda SPR (LEE, Ti *et al.*, 2017; LEONG *et al.*, 2018). Estes elétrons quentes possuem energia do nível de Fermi ligeiramente superior à energia de *bandgap* do semiconductor, favorecendo uma intensa troca destes elétrons quentes para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  aumentando ainda mais a separação  $e^-/h^+$  como já discutido na *Seção 4.3.5* (ZADA *et al.*, 2020). Apesar deste efeito ocorrer também nas nanoesferas, ele é muito menos significativo devido ao menor campo elétrico gerado ao redor destas NPs isotrópicas (LEONG *et al.*, 2018).

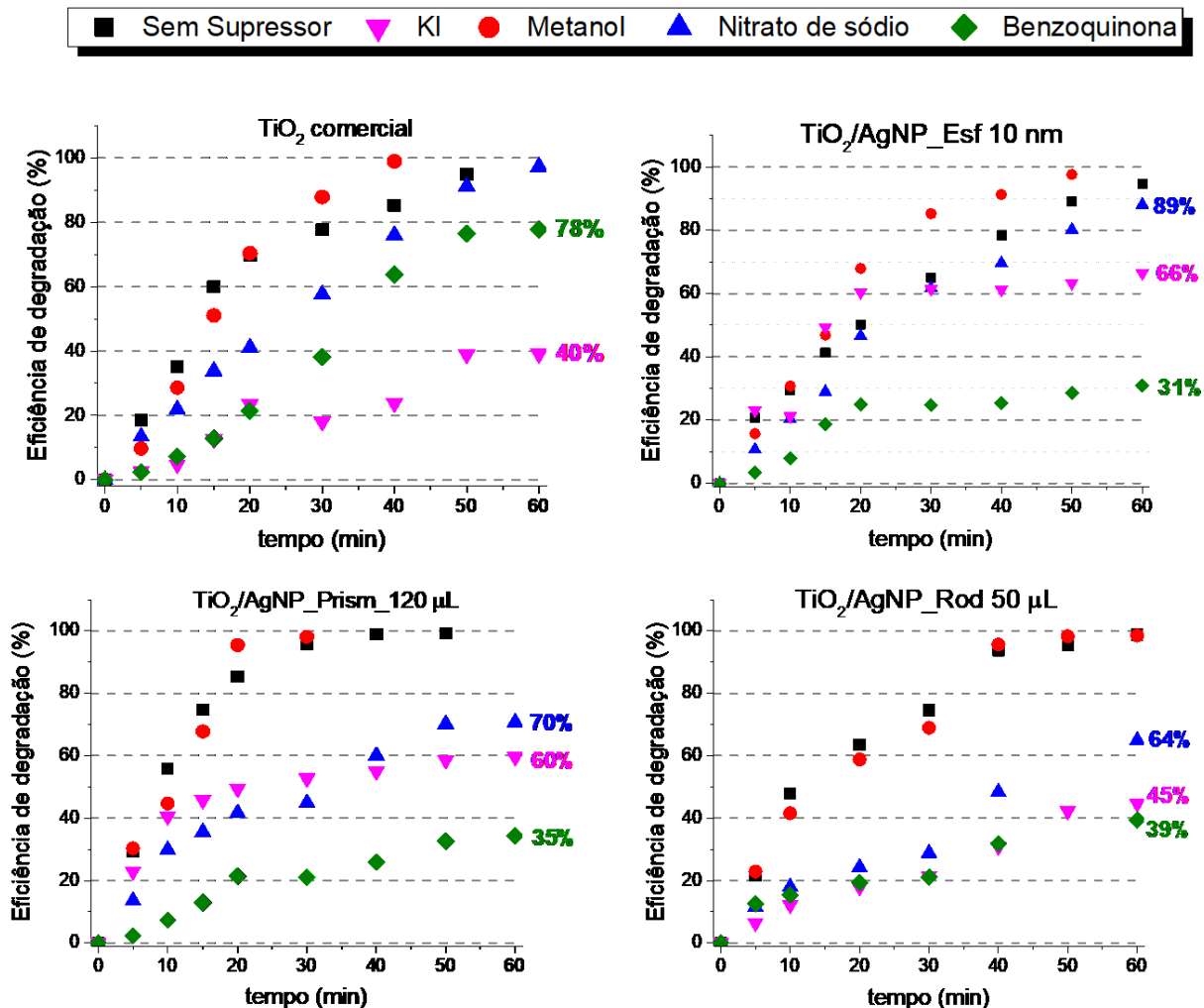
Um recente estudo teórico demonstrou que este aumento de campo elétrico em nanopartículas de ouro segue a ordem esfera  $\ll$  prisma  $<$  rod devido ao maior número de defeitos na rede cristalina da superfície de estruturas alongadas do tipo bastonete (rods) (PRIECEL *et al.*, 2016), o que no nosso caso justifica a maior atividade fotocatalítica (em média) dos nanorods em comparação com nanoprismas (Tabela 8). Assim, quando irradiada com uma luz policromática (UV-Vis), ambos nanometal plasmônico e semiconductor são excitados e interações dipolo-dipolo devido ao aumento do campo elétrico local favorecem que o fluxo de elétrons ocorra de forma bidirecional, especialmente nas AgNP anisotrópicas, o que traz uma melhora sinérgica na fotoconversão da luz em energia que irá favorecer os processos redox na fotocatalise (HA *et al.*, 2021; LEONG *et al.*, 2018; TANG, Haibin *et al.*, 2020).

No presente estudo, quanto menor a adição das sementes na síntese (menor volume em  $\mu\text{L}$ ), maior o nanoprisma ou nanorod. Analisando-se os resultados da Tabela 8 nota-se que a amostra “ $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Prism } 120 \mu\text{L}$ ” e “ $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Rod } 50 \mu\text{L}$ ” são aquelas que possuem a maior eficiência de fotodegradação do MO. Estas amostras possuem forte absorção de luz um pouco acima de 600 nm (Figura 16), região de forte emissão da lâmpada de Hg, o que favorece o efeito da banda SPR no aumento da fotocatalise plasmônica. No entanto, este não deve ser o único efeito presente pois, ao compararmos com os resultados obtidos para outras amostras como “ $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Prism } 260 \mu\text{L}$ ” ou “ $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Rod } 150 \mu\text{L}$ ” (maior absorção em 580 nm) nota-se uma forte discrepância dos resultados. Dessa forma imagina-se que com o aumento do nanoprisma ou nanorod pode-se aumentar a área interfacial entre  $\text{TiO}_2$  e os *corners* destas AgNP, o que favorece a troca de elétrons quentes e, conseqüentemente, os processos fotocatalíticos. Esta afirmação é

válida para os nanorods (aumento da atividade com aumento de tamanho da NP), já para os nanoprismas este efeito parece se maximizar na amostra “120  $\mu\text{L}$ ” o que é corroborado pelo ensaio de fotoluminescência (Figura 23), o qual mostra que a melhor separação  $e^-/h^+$  ocorre nesta amostra. O melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de fotocatalise pode ser realizado entendendo quais espécies estão diretamente envolvidas no processo de oxirredução do corante na fase aquosa, como apresentado na próxima seção.

#### *4.4.3 Análise do efeito de supressores sobre o processo de fotocatalise*

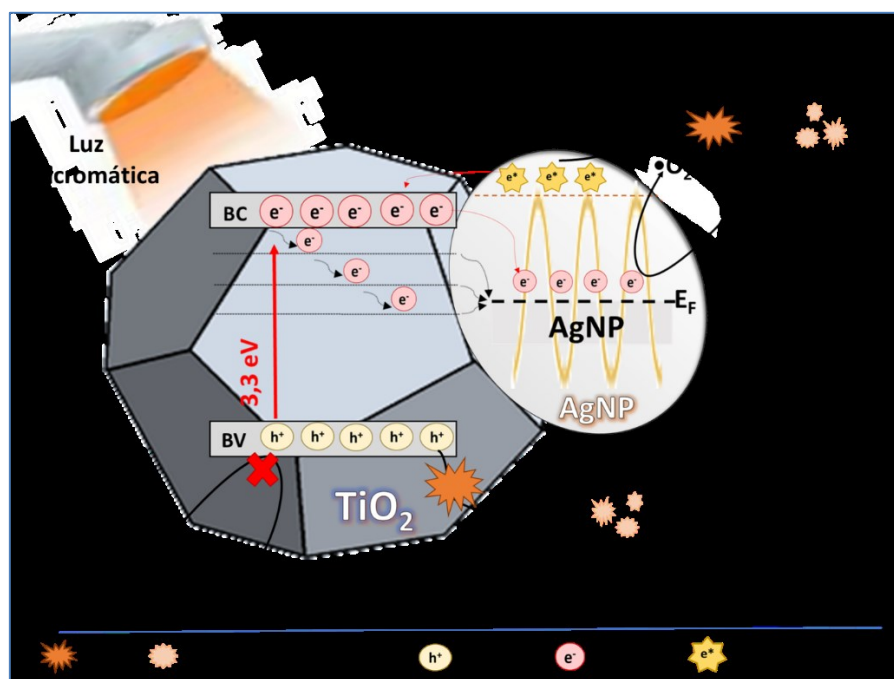
A fim de elucidar quais são as espécies responsáveis pelo mecanismo de fotodegradação do corante MO pelo  $\text{TiO}_2$  e nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  realizaram-se os ensaios de fotocatalise na presença de espécies supressoras destes agentes reativos. As espécies supressoras utilizadas foram solução de metanol (1:15 v/v), iodeto de potássio, benzoquinona e nitrato de sódio que são agentes supressores de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) buracos ( $h^+$ ) radical ânion superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e elétrons ( $e^-$ ), respectivamente (HU *et al.*, 2017). Os espectros de fotodegradação do corante MO na presença de cada supressor estão mostrados no Anexo V e as cinéticas com a eficiência fotocatalítica em cada caso apresentadas na Figura 29. Vale destacar aqui que as análises para  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  utilizou-se apenas aquelas amostras com maior poder fotocatalítico para cada geometria de AgNP (ver Tabela 8).



**Figura 29.** Avaliação cinética do efeito de espécies supressoras na fotocatalise do corante alaranjado de metila para as amostras a) TiO<sub>2</sub> comercial, b) TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Esf, c) TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Prism e d) TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Rod.

Analisando a Figura 29 é possível notar que o metanol como supressor de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) não apresentou nenhum efeito relevante. Já os demais supressores de alguma forma interferiram no processo de fotocatalise, mas com uma notável diferença entre TiO<sub>2</sub> e os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP. No caso do TiO<sub>2</sub> (Figura 29a) nota-se a espécie responsável pelo maior efeito de supressão é o iodeto de potássio, o qual é conhecido supressor de buracos ( $\text{h}^+$ ) (SCHNEIDER *et al.*, 2020). De fato, sabe-se que para o TiO<sub>2</sub> anatase a redução direta (via  $\text{h}^+$ ) de espécies orgânicas adsorvida na sua superfície é o principal mecanismo de degradação fotoinduzida (SHIRAI *et al.*, 2018).

Para as amostras TiO<sub>2</sub>/AgNP este mecanismo continua importante, mas menos significativo (Figura 29). Na realidade, observa-se que o agente supressor com maior influência é a benzoquinona e, conseqüentemente, a espécie envolvida é o radical ânion superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), que é formada pela oxidação do oxigênio molecular pelos elétrons excitados na banda de valência do semiconductor (ver eq. 30). Este resultado demonstra que com a menor exposição direta da superfície do TiO<sub>2</sub> (parcialmente recoberta pelas AgNP) e, principalmente, menor efeito da recombinação  $e^-/h^+$  devido a passagem dos elétrons fotoexcitados do TiO<sub>2</sub> para a prata (Figura 22), estes elétrons podem oxidar o O<sub>2</sub> dissolvido em água e formar a espécie  $\bullet\text{O}_2^-$  a qual acaba oxidando o corante MO (CHAKHTOUNA *et al.*, 2021). Além disso, diferentemente do que foi observado para o TiO<sub>2</sub> no caso dos nanohíbridos, a redução direta pelos elétrons foi também significativa (Figura 29). Da literatura já é conhecido que os elétrons quentes gerados na superfície de nanopartículas plasmônicas possuem alto poder redutor, sendo utilizados em diversas reações fotoquímicas e na fotocatalise plasmônica (LEE, Seung-Hoon *et al.*, 2018) (HARTLAND *et al.*, 2017). Assim, corroborando com os resultados da fotoluminescência (seção 4.3.5) e fotocatalise (seção 4.4.2), os ensaios de fotodegradação na presença dos supressores demonstram claramente que não apenas os elétrons quentes são sim parte fundamental do processo, bem como a ordem nanorod > nanoprisma > nanoesfera foi novamente obedecida. Portanto, com base nos resultados obtidos neste trabalho é possível propor um diagrama que mostra os mecanismos envolvidos no processo de fotocatalise para os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP (Figura 30).



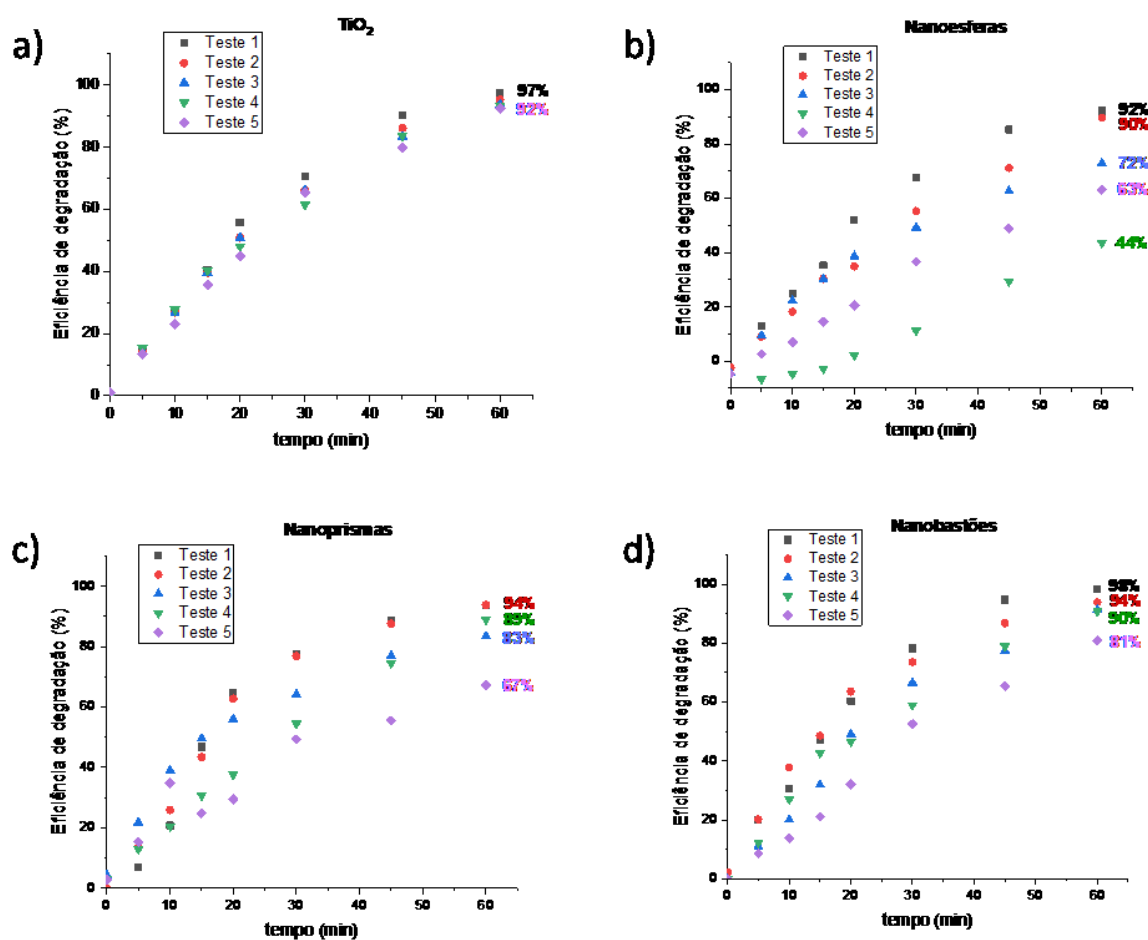
**Figura 30.** Diagrama esquemático do mecanismo proposto para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila a partir da irradiação de nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  com luz policromática.

O diagrama na Figura 30 resume o mecanismo proposto para a degradação fotoinduzida do corante alaranjado de metila pelos nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$ . O mecanismo proposto a partir dos resultados experimentais mostra que os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) não participam da degradação pois os buracos ( $\text{h}^+$ ) agem diretamente na redução do corante adsorvido, sendo esta a principal via de ação do  $\text{TiO}_2$  puro. Além disso, os elétrons fotoexcitados do  $\text{TiO}_2$  e sua posterior ação na redução de  $\text{O}_2$  para superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) também atuam de forma relevante, especialmente nos nanohíbridos devido a transferência destes elétrons para o metal. Por fim, os elétrons quentes na superfície das AgNP atuam diretamente como agentes redutores do corante (fotocatálise plasmônica), efeito especialmente percebido nas amostras de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas com AgNPs anisotrópicas. Por fim, pode-se afirmar que o design racional utilizado na construção dos nanohíbridos permitiu a integração destes diferentes mecanismos de ação de forma sinérgica em um único nanomaterial capaz de degradar de forma muito eficiente (até 18x melhor que  $\text{TiO}_2$  puro) um modelo de poluente orgânico persistente em meio aquoso.



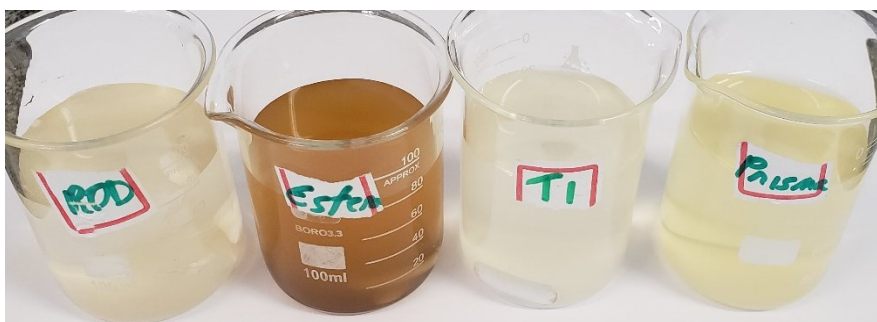
#### 4.4.4 Testes de reciclabilidade dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$

Foram realizados testes de reciclabilidade para avaliar a capacidade de reutilização dos nanohíbridos em fotocatalises consecutivas, realizadas com a mesma fração de nanohíbridos em cinco testes consecutivos. Novamente, para as análises de  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$  utilizou-se apenas aquelas amostras com maior poder fotocatalítico para cada geometria de AgNP (ver Tabela 8). Os acompanhamentos das cinéticas de degradação em cada um dos ciclos estão apresentados na Figura 31 a seguir.



**Figura 31.** Eficiência de fotodegradação do corante alaranjado de metila nos testes de reciclabilidade para as amostras (5 ciclos) a)  $\text{TiO}_2$  comercial b)  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}_{\text{Esf}}$ , c)  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}_{\text{Prism}}$  e d)  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}_{\text{Rod}}$ .

Após a fotocatalise, os sólidos foram recuperados por centrifugação e secagem em estufa a 60°C por 24 horas, para então serem reutilizados na fotocatalise seguinte. Os sólidos secos foram pesados entre cada teste, para se acompanhar se houve perda significativa de material após cada procedimento, o que não ocorreu como pode ser comprovado no gráfico de eficiência do TiO<sub>2</sub>, podendo-se reutilizar praticamente a mesma fração consecutivamente sem afetar a eficiência de degradação. Pode-se observar que as amostras de AgNP esféricas sofreram oxidação a partir do terceiro teste de reciclabilidade, adquirindo uma coloração escura (Figura 32), diferentemente das outras amostras, possivelmente por um processo de oxidação que ocorreu, já que as nanopartículas esféricas possuem a maior área superficial dentre as amostras e sendo mais suscetíveis a um processo oxidativo mais significativo.



**Figura 32.** AgNPs em solução aquosa após os testes de reciclabilidade

A perda de eficiência de degradação dos nanohíbridos, que pode ser observada na Figura 31, apresentou uma relação inversa com o tamanho dos nanohíbridos, sendo maior para as nanopartículas esféricas, que possuem uma maior área superficial na interface TiO<sub>2</sub>/AgNP, e menor nas AgNP\_nanorods, que possui a menor área interfacial TiO<sub>2</sub>/AgNP relativa, fator que indica maior susceptibilidade destes processos oxidativos ocorrerem na interface TiO<sub>2</sub>/AgNP ao longo do reuso dos nanohíbridos. Os resultados demonstram que é possível reutilizar os nanohíbridos ao menos três vezes (nanoprismas e nanorods) sem perda significativa de eficiência.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a síntese de nanopartículas de prata com diferentes tamanhos e morfologias foi um sucesso. A adsorção destas AgNP sobre o dióxido de titânio formando os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP foi facilitada pelo uso do agente ligante 3-MPA, o qual permitiu a criação de uma junção do tipo p-n entre as espécies, como demonstrado pela caracterização com UV-Vis, DRX, MET e EDS. Medidas de fotoluminescência (FL) confirmaram a natureza elétrica do contato TiO<sub>2</sub>-AgNP e a transferência de elétrons no sistema, o que diminuiu significativamente a recombinação e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> no semiconductor. As análises da cinética de fotodegradação do corante Alaranjado de metila em meio aquoso seguiram o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e uma cinética de pseudo-primeira ordem foi observada. A análise cinética demonstrou que os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP são até 18 vezes mais eficientes quando comparados a amostra de TiO<sub>2</sub> comercial (anatase) na fotodegradação do corante sob irradiação com uma fonte de luz policromática. A eficiência fotocatalítica dependeu ainda do tamanho das AgNP, sendo que quanto menor a nanoesfera maior sua eficiência na fotocatalise devido a maior área superficial. Para as amostras com AgNPs anisotrópicas o tamanho não foi o único fator importante, mas também a absorção de luz próxima a 600 nm (emissão da lâmpada Hg) a qual gerou muitos elétrons quentes, responsáveis pela redução direta do corante na interface com o fotocatalisador.

Os resultados apresentados até o momento demonstram claramente que o design racional na síntese das AgNP e engenharia dos nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP foi uma estratégia inteligente na construção de um sistema para a fotocatalise heterogênea visando a degradação de poluentes orgânicos persistentes em corpos d'água utilizando luz policromática (UV-Vis) como fonte de irradiação. Os resultados animadores do presente trabalho, especialmente obtidos com a amostra TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Rod\_50 µL, apontam um caminho promissor para o uso em larga escala e com irradiação solar para o material sintetizado. No entanto, a baixa reciclabilidade deste é um ponto a ser melhorado visando aplicações industriais.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2017: informe anual**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: [https://www.snirh.gov.br/portal/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conj2017\\_rel-1.pdf](https://www.snirh.gov.br/portal/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conj2017_rel-1.pdf).

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2020: informe anual**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.snirh.gov.br/portal/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conjuntura-2020>.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2021: informe anual**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/capitulos/quantitativo>. Acesso em: 22 abr. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (Org.). **Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil 2012**. Brasília, DF: Banco Interamericano de Desenvolvimento : Agência Nacional de Águas, Ministério do Meio Ambiente, 2012.

AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. **RSC Advances**, v. 4, n. 8, p. 3974–3983, 16 dez. 2013. <https://doi.org/10.1039/C3RA44507K>.

AGUADO, E. R.; CECILIA, J. A.; INFANTES-MOLINA, A.; TALON, A.; STORARO, L.; MORETTI, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Photocatalyzed preferential oxidation of CO under simulated sunlight using Au–transition metal oxide–sepiolite catalysts. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 13, p. 3946–3955, 1 abr. 2020. <https://doi.org/10.1039/C9DT04243A>.

AHERNE, D.; LEDWITH, D. M.; GARA, M.; KELLY, J. M. Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 14, p. 2005–2016, 2008. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800233>.

AMIRJANI, A.; FIROUZI, F.; HAGHSHENAS, D. F. Predicting the Size of Silver Nanoparticles from Their Optical Properties. **Plasmonics**, v. 15, n. 4, p. 1077–1082, 1 ago. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01121-x>.

ASENJO, N. G.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; ÁLVAREZ, P.; MENÉNDEZ, R. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Carbon**, v. 55, p. 62–69, 1 abr. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.010>.

AWAZU, K.; FUJIMAKI, M.; ROCKSTUHL, C.; TOMINAGA, J.; MURAKAMI, H.; OHKI, Y.; YOSHIDA, N.; WATANABE, T. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles

Embedded in Titanium Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 5, p. 1676–1680, 6 fev. 2008. <https://doi.org/10.1021/ja076503n>.

BAIRD, C.; RECIO, M. A. L., Carrera, Luiz Carlos Marques, Grassi, Marco Tadeu. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2008.

BANERJEE, Sangam; GOPAL, J.; MURALEEDHARAN, P.; TYAGI, A.; RAJ, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. **Current Science**, v. 90, 25 jun. 2006. .

BANERJEE, Swagata; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, 1 out. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BOERIGTER, C.; ASLAM, U.; LINIC, S. Mechanism of Charge Transfer from Plasmonic Nanostructures to Chemically Attached Materials. **ACS Nano**, v. 10, n. 6, p. 6108–6115, 28 jun. 2016. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01846>.

BOHM, M.; HOLMÉR, I.; NILSSON, H.; NORÉN, O. Thermal effect of glazing in driver's cabs Evaluation of the impact of different types of glazing on the thermal comfort. 22 jun. 2022. .

CHAKHTOUNA, H.; BENZEID, H.; ZARI, N.; QAISS, A. el kacem; BOUHIFID, R. Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 33, p. 44638–44666, set. 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14996-y>.

CHETIBI, L.; BUSKO, T.; KULISH, N. P.; HAMANA, D.; CHAIEB, S.; ACHOUR, S. Photoluminescence properties of TiO<sub>2</sub> nanofibers. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 4, p. 129, 29 mar. 2017. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3822-x>.

CHU, W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, v. 34, n. 12, p. 3153–3160, 15 ago. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00043-9).

COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A.; CARNEVALE MIINO, M.; DAMIANI, S. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 727–745, 15 abr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>.

COLOUR INDEX. Definitions of a dye and a pigment | Colour Index. [s. d.]. **Definitions of a dye and a pigment**. Disponível em: <https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>. Acesso em: 28 mar. 2022.

DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. **Fundamentals of chemical reaction engineering**. International ed. Boston: McGraw-Hill, 2003(McGraw-Hill chemical engineering series).

DE ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 2016. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.

DE LASA, H. I.; SERRANO, B.; SALAICES, M. **Photocatalytic reaction engineering**. New York: Springer, 2005.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, Pearson Education, 2013(Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).

FONSECA-CERVANTES, O. R.; PÉREZ-LARIOS, A.; ROMERO ARELLANO, V. H.; SULBARAN-RANGEL, B.; GUZMÁN GONZÁLEZ, C. A. Effects in Band Gap for Photocatalysis in TiO<sub>2</sub> Support by Adding Gold and Ruthenium. **Processes**, v. 8, n. 9, p. 1032, 24 ago. 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8091032>.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1 jul. 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 15 dez. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.

FULARZ, A.; ALMOHAMMED, S.; RICE, J. H. Oxygen Incorporation-Induced SERS Enhancement in Silver Nanoparticle-Decorated ZnO Nanowires. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 2, p. 1666–1673, 28 fev. 2020. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02395>.

GILEA, D.; RADU, T.; MURESANU, M.; CARJA, G. Plasmonic photocatalysts based on silver nanoparticles – layered double hydroxides for efficient removal of toxic compounds using solar light. **Applied Surface Science**, v. 444, p. 407–413, 30 jun. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.054>.

GUSAIN, R.; GUPTA, K.; JOSHI, P.; KHATRI, O. P. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 102009, 1 out. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>.

HA, L. P. P.; VINH, T. H. T.; THUY, N. T. B.; THI, C. M.; VIET, P. V. Visible-light-driven photocatalysis of anisotropic silver nanoparticles decorated on ZnO nanorods: Synthesis and characterizations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105103, abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105103>.

HARTLAND, G. V.; BESTEIRO, L. V.; JOHNS, P.; GOVOROV, A. O. What's so Hot about Electrons in Metal Nanoparticles? **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 7, p. 1641–1653, 14 jul. 2017. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00333>.

HE, W.; KIM, H.-K.; WAMER, W. G.; MELKA, D.; CALLAHAN, J. H.; YIN, J.-J. Photogenerated Charge Carriers and Reactive Oxygen Species in ZnO/Au Hybrid Nanostructures with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 2, p. 750–757, 15 jan. 2014. <https://doi.org/10.1021/ja410800y>.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>.

HONG, J. W.; WI, D. H.; LEE, S.-U.; HAN, S. W. Metal–Semiconductor Heteronanocrystals with Desired Configurations for Plasmonic Photocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 48, p. 15766–15773, 7 dez. 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10288>.

HORA MACHADO, A. E.; DOS SANTOS, L. M.; ARAJO, K.; SANTOS BATISTA, P. dos; DE PAIVA, V. A. B.; MLLER JR., P. S.; MELO OLIVEIRA, D. F. de; DIAS, M. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: BABATUNDE, E. B. (org.). **Solar Radiation**. [S. l.]: InTech, 2012. DOI 10.5772/34849. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/solar-radiation/potential-applications-for-solar-photocatalysis-from-environmental-remediation-to-energy-conversion>. Acesso em: 19 out. 2021.

HU, X.; TIAN, J.; XUE, Y.; LI, Y.; CUI, H. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanosheets Decorated with Au Nanorods for Enhanced Near-Infrared Photocatalytic Properties Based on Surface Plasmon Resonance Effects and Wide-Range Near-Infrared Light Harvesting. **ChemCatChem**, v. 9, n. 8, p. 1511–1516, 21 abr. 2017. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601719>.

JAMKHANDE, P. G.; GHULE, N. W.; BAMER, A. H.; KALASKAR, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101174, out. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.

JIANG, W.; BAI, S.; WANG, L.; WANG, X.; YANG, L.; LI, Y.; LIU, D.; WANG, X.; LI, Z.; JIANG, J.; XIONG, Y. Integration of Multiple Plasmonic and Co-Catalyst Nanostructures on TiO<sub>2</sub> Nanosheets for Visible-Near-Infrared Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Small**, v. 12, n. 12, p. 1640–1648, 2016. <https://doi.org/10.1002/sml.201503552>.

KALE, M. J.; AVANESIAN, T.; CHRISTOPHER, P. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 1, p. 116–128, 3 jan. 2014. <https://doi.org/10.1021/cs400993w>.

KANDIYOTI, R. Fundamentals of Reaction Engineering. , p. 112, 2009. .

KANEKO, M. Anatase TiO<sub>2</sub> adsorption on 3-aminopropyltrimethoxysilane-modified Al or glass surfaces. **Heliyon**, v. 5, n. 5, 1 maio 2019. DOI 10.1016/j.heliyon.2019.e01734. Disponível em: [https://www.cell.com/heliyon/abstract/S2405-8440\(18\)38024-1](https://www.cell.com/heliyon/abstract/S2405-8440(18)38024-1). Acesso em: 20 out. 2021.

KHAN, M.; CAO, W.; LI, J.; ZAMAN, M. I.; MANAN, A. Density functional theory calculations for the investigation of (Ag, N) codoping effect on the electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 18, p. 1450112, 20 jul. 2014. <https://doi.org/10.1142/S0217979214501124>.

KOMARAIHAH, D.; RADHA, E.; SIVAKUMAR, J.; RAMANA REDDY, M. V.; SAYANNA, R. Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag<sup>+</sup> doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films. **Optical Materials**, v. 108, p. 110401, 1 out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110401>.

KUHN, D. L.; ZANDER, Z.; KULISIEWICZ, A. M.; DEBOW, S. M.; HAFHEY, C.; FANG, H.; KONG, X.-T.; QIAN, Y.; WALCK, S. D.; GOVOROV, A. O.; RAO, Y.; DAI, H.-L.; DELACY, B. G. Fabrication of Anisotropic Silver Nanoplatelets on the Surface of TiO<sub>2</sub> Fibers for Enhanced Photocatalysis of a Chemical Warfare Agent Simulant, Methyl Paraoxon. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 32, p. 19579–19587, 15 ago. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04026>.

LEE, H.; PARK, Y.-K.; KIM, S.-J.; KIM, B.-H.; YOON, H.-S.; JUNG, S.-C. Rapid degradation of methyl orange using hybrid advanced oxidation process and its synergistic effect. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 205–210, 25 mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.037>.

LEE, S.-H.; JO, J.-S.; PARK, J. H.; LEE, S. W.; JANG, J.-W. A hot-electron-triggered catalytic oxidation reaction of plasmonic silver nanoparticles evidenced by surface potential mapping. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 42, p. 20939–20946, 30 out. 2018. <https://doi.org/10.1039/C8TA07179A>.

LEE, T.; CHAO, B.-K.; KUO, Y.-L.; HSUEH, C.-H. Improvement of photocatalytic activities of Ag/P25 hybrid systems by controlled morphology of Ag nanoprisms. **Materials Chemistry and Physics**, v. 192, p. 78–85, 1 maio 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.069>.

LEONG, K. H.; AZIZ, A. A.; SIM, L. C.; SARAVANAN, P.; JANG, M.; BAHNEMANN, D. Mechanistic insights into plasmonic photocatalysts in utilizing visible light. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 628–648, 19 fev. 2018. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.59>.

LEVIN, A. D.; SHMYTKOVA, E. A.; KHLEBTSOV, B. N. Multipolarization Dynamic Light Scattering of Nonspherical Nanoparticles in Solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 5, p. 3070–3077, 9 fev. 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10226>.

LIU, B.; JIANG, Y.; WANG, Y.; SHANG, S.; NI, Y.; ZHANG, N.; CAO, M.; HU, C. Influence of dimensionality and crystallization on visible-light hydrogen production of Au@TiO<sub>2</sub> core-shell photocatalysts based on localized surface plasmon resonance. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 4, p. 1094–1103, 21 fev. 2018. <https://doi.org/10.1039/C7CY02083J>.

LIU, C.; QIN, Y.; GUO, W.; SHI, Y.; WANG, Z.; YU, Y.; WU, L. Visible-light-driven photocatalysis over nano-TiO<sub>2</sub> with different morphologies: From morphology through active site to photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 580, p. 152262, abr. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152262>.



LIU, X.; IOCOZZIA, J.; WANG, Y.; CUI, X.; CHEN, Y.; ZHAO, S.; LI, Z.; LIN, Z. Noble metal–metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 2, p. 402–434, 15 fev. 2017. <https://doi.org/10.1039/C6EE02265K>.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. 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, 6 dez. 2018a. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. 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, 6 dez. 2018b. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.

MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO<sub>2</sub> and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 2, p. 354–363, 25 jan. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.06.036>.

MARCHIONI, M.; BATTOCCHIO, C.; JOLY, Y.; GATEAU, C.; NAPPINI, S.; PIS, I.; DELANGLE, P.; MICHAUD-SORET, I.; DENIAUD, A.; VERONESI, G. Thiolate-Capped Silver Nanoparticles: Discerning Direct Grafting from Sulfidation at the Metal–Ligand Interface by Interrogating the Sulfur Atom. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 24, p. 13467–13478, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03388>.

MARIMUTHU, S.; ANTONISAMY, A. J.; MALAYANDI, S.; RAJENDRAN, K.; TSAI, P.-C.; PUGAZHENDHI, A.; PONNUSAMY, V. K. Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 205, p. 111823, abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111823>.

MISSEN, R. W.; MIMS, C. A.; SAVILLE, B. A. **Introduction to chemical reaction engineering and kinetics**. New York: J. Wiley, 1999.

MONDAL, K.; SHARMA, A. Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal–metal oxide core–shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. **RSC Advances**, v. 6, n. 87, p. 83589–83612, 2016a. <https://doi.org/10.1039/C6RA18102C>.

MONDAL, K.; SHARMA, A. Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal–metal oxide core–shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. **RSC Advances**, v. 6, n. 87, p. 83589–83612, 2 set. 2016b. <https://doi.org/10.1039/C6RA18102C>.

MUNIZ, F. T. L.; MIRANDA, M. a. R.; MORILLA DOS SANTOS, C.; SASAKI, J. M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p. 385–390, 1 maio 2016. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>.

NASCIMENTO, R. F. do; ABDALA NETO, E. F.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G. de; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. de F. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. [S. l.]: Imprensa Universitária da UFC, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em: 30 mar. 2022.

NOMAN, M. T.; ASHRAF, M. A.; ALI, A. Synthesis and applications of nano-TiO<sub>2</sub>: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 4, p. 3262–3291, fev. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Langmuir–Hinshelwood and Light-Intensity Dependence Analyses of Photocatalytic Oxidation Rates by Two-Dimensional-Ladder Kinetic Simulation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 50, p. 28748–28756, 20 dez. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09421>.

OFOMAJA, A.; HO, Y. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 60–66, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.014>.

OHAMA, Y.; VAN GEMERT, D. (Orgs.). **Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. DOI 10.1007/978-94-007-1297-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-1297-3>. Acesso em: 24 mar. 2022.

OLIVEIRA, A.; MENDES SAGGIORO, E.; PAVESI, T.; COSTA, J.; VIEIRA FERREIR, L. F. Solar Photochemistry for Environmental Remediation - Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment. In: SAHA, S. (org.). **Molecular Photochemistry - Various Aspects**. [S. l.]: InTech, 2012. DOI 10.5772/38444. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/molecular-photochemistry-various-aspects/solar-photochemistry-for-environmental-remediation-advanced-oxidation-processes-for-industrial-waste>. Acesso em: 24 mar. 2022.

PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766–772, out. 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500006>.

PATIL, R. B.; CHOUGALE, A. D. On the shape based SPR of silver nanostructures. **International Journal of Nanotechnology**, v. 18, n. 11–12, p. 1015–1027, jan. 2021. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2021.119224>.

PRIECEL, P.; ADEKUNLE SALAMI, H.; PADILLA, R. H.; ZHONG, Z.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A. Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 10, p. 1619–1650, out. 2016. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62475-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62475-0).

PRUDEN, A. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404–417, ago. 1983. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90207-5).

RAIZADA, P.; SONI, V.; KUMAR, A.; SINGH, P.; PARWAZ KHAN, A. A.; ASIRI, A. M.; THAKUR, V. K.; NGUYEN, V.-H. Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment. **Journal of Materiomics**, v. 7, n. 2, p. 388–418, mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.009>.

REKHA, C. R.; NAYAR, V. U.; GOPCHANDRAN, K. G. Synthesis of highly stable silver nanorods and their application as SERS substrates. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 2, p. 196–205, jun. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.03.003>.

SANTOS, L. M. dos. Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 21 fev. 2017. DOI 10.14393/ufu.te.2017.48. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19192>. Acesso em: 19 out. 2021.

SCHNEIDER, J. T.; FIRAK, D. S.; RIBEIRO, R. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 27, p. 15723–15733, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0CP02411B>.

SHIRAI, K.; FAZIO, G.; SUGIMOTO, T.; SELLI, D.; FERRARO, L.; WATANABE, K.; HARUTA, M.; OHTANI, B.; KURATA, H.; DI VALENTIN, C.; MATSUMOTO, Y. Water-Assisted Hole Trapping at the Highly Curved Surface of Nano-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 4, p. 1415–1422, 31 jan. 2018. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11061>.

SINGH, J.; DHALIWAL, A. S. Plasmon-induced photocatalytic degradation of methylene blue dye using biosynthesized silver nanoparticles as photocatalyst. **Environmental Technology**, v. 41, n. 12, p. 1520–1534, 24 maio 2020. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1540663>.

SOBANA, N.; MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Nano-Ag particles doped TiO<sub>2</sub> for efficient photodegradation of Direct azo dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, n. 1, p. 124–132, 2 out. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.013>.

STAMPLECOSKIE, K. G.; SCAIANO, J. C. Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 6, p. 1825–1827, 17 fev. 2010. <https://doi.org/10.1021/ja910010b>.

TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 1, p. 296–302, 1 jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.10.011>.

TANG, H.; CHEN, C.-J.; HUANG, Z.; BRIGHT, J.; MENG, G.; LIU, R.-S.; WU, N. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications: A perspective. **The**

**Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 22, p. 220901, 14 jun. 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0005334>.

TANG, Y.; WANG, B.; XUE, R.; YAN, H. Grazing incidence X-ray diffraction measurement of silver nanoparticles in metal-assisted etching of silicon. **Powder Diffraction**, v. 35, n. 3, p. 178–184, set. 2020. <https://doi.org/10.1017/S0885715620000317>.

TARIQ, F.; REHMAN, N. ur; AKHTAR, N.; GEORGE, R. E.; KHAN, Y.; RAHMAN, S. ur. Room temperature photoluminescence in plasma treated rutile TiO<sub>2</sub> (110) single crystals. **Vacuum**, v. 171, p. 108999, jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108999>.

TEMEROV, F.; PHAM, K.; JUUTI, P.; MÄKELÄ, J. M.; GRACHOVA, E. V.; KUMAR, S.; ESLAVA, S.; SAARINEN, J. J. Silver-Decorated TiO<sub>2</sub> Inverse Opal Structure for Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Hydrogen Evolution. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 37, p. 41200–41210, 16 set. 2020. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08624>.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, 15 maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.

TONG, H.; OUYANG, S.; BI, Y.; UMEZAWA, N.; OSHIKIRI, M.; YE, J. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. **Advanced Materials**, v. 24, n. 2, p. 229–251, 10 jan. 2012. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289–302, ago. 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199808\)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199808)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-#).

VIET, P. V.; PHAN, B. T.; MOTT, D.; MAENOSONO, S.; SANG, T. T.; THI, C. M.; HIEU, L. V. Silver nanoparticle loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 352, p. 106–112, fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.10.051>.

WAHAB, M. A.; LI, L.; LI, H.; ABDALA, A. Silver Nanoparticle-Based Nanocomposites for Combating Infectious Pathogens: Recent Advances and Future Prospects. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 581, 26 fev. 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11030581>.

WANG, L.; SU, Z.; YUAN, J. The Influence of Materials, Heterostructure, and Orientation for Nanohybrids on Photocatalytic Activity. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 20, 14 jan. 2019. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2851-z>.

WANG, Y.; SHEN, Y.; ZHANG, Y.; YUE, B.; WU, C. pH-Sensitive Polyacrylic Acid (PAA) Hydrogels Trapped with Polysodium-p-Styrenesulfonate (PSS). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 45, n. 4, p. 563–571, ago. 2006. <https://doi.org/10.1080/00222340600770111>.

WENDERICH, K.; MUL, G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. **Chemical reviews**, v. 116, n. 23, p. 14587–14619, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>.

WODKA, D.; BIELAŃSKA, E.; SOCHA, R. P.; ELZBIECIAK-WODKA, M.; GURGUL, J.; NOWAK, P.; WARSZYŃSKI, P.; KUMAKIRI, I. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by silver nanoparticles. **ACS applied materials & interfaces**, v. 2, n. 7, p. 1945–1953, jul. 2010. <https://doi.org/10.1021/am1002684>.

ZADA, A.; MUHAMMAD, P.; AHMAD, W.; HUSSAIN, Z.; ALI, S.; KHAN, M.; KHAN, Q.; MAQBOOL, M. Surface Plasmonic-Assisted Photocatalysis and Optoelectronic Devices with Noble Metal Nanocrystals: Design, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 7, p. 1906744, 2020. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906744>.

ZAINAL, Z.; HUI, L. K.; HUSSEIN, M. Z.; ABDULLAH, A. H.; HAMADNEH, I. (Moh'd K. R. Characterization of TiO<sub>2</sub>–Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation–adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 138–145, maio 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.154>.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes - caracterização química, toxicológica, detecção e tratamento**. 1. ed. [S. l.]: Cultura Acadêmica, 2016. Disponível em: <https://docero.com.br/doc/xv1e8s8>. Acesso em: 28 mar. 2022.

ZEISS MICROSCOPY ONLINE CAMPUS | MERCURY ARC LAMPS. 22 jun. 2022. Disponível em: <https://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html>. Acesso em: 22 jun. 2022.

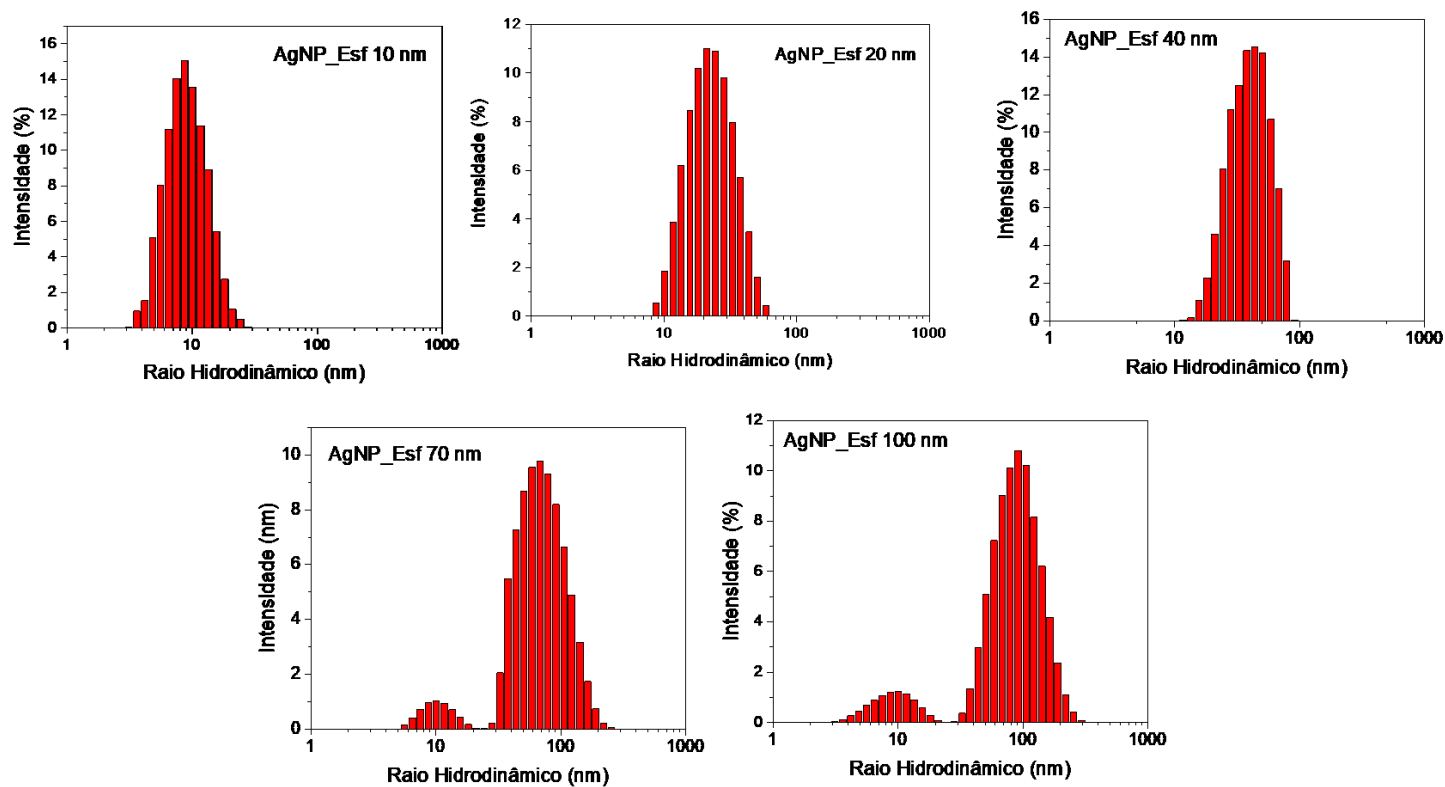
ZHANG, Q.; LI, N.; GOEBL, J.; LU, Z.; YIN, Y. A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a “Magic” Reagent? **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 46, p. 18931–18939, 23 nov. 2011. <https://doi.org/10.1021/ja2080345>.

ZHANG, X.-F.; LIU, Z.-G.; SHEN, W.; GURUNATHAN, S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1534, set. 2016. <https://doi.org/10.3390/ijms17091534>.

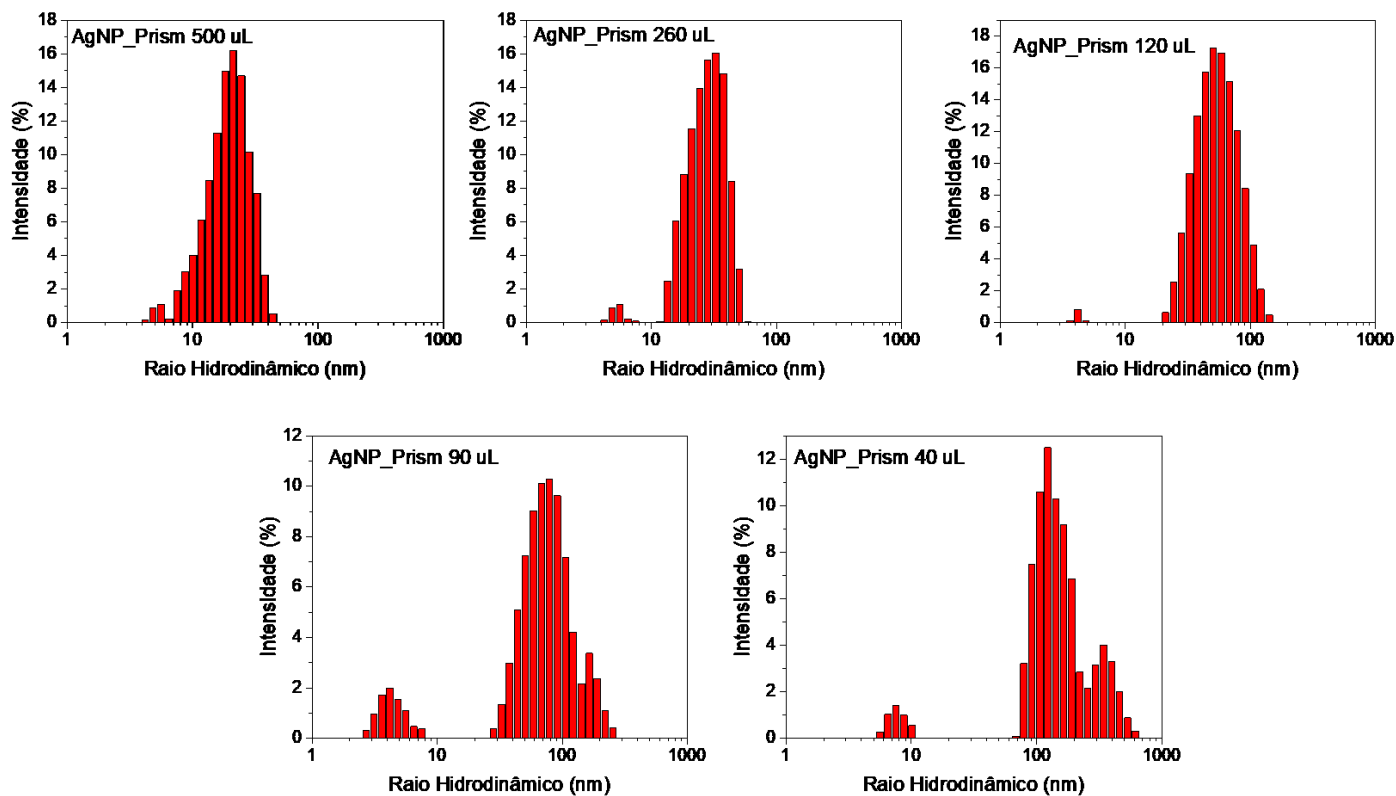
ZHAO, B.; CHEN, F.; HUANG, Q.; ZHANG, J. Brookite TiO<sub>2</sub> nanoflowers. **Chemical Communications**, n. 34, p. 5115–5117, 14 set. 2009. <https://doi.org/10.1039/B909883F>.

## ANEXO I.

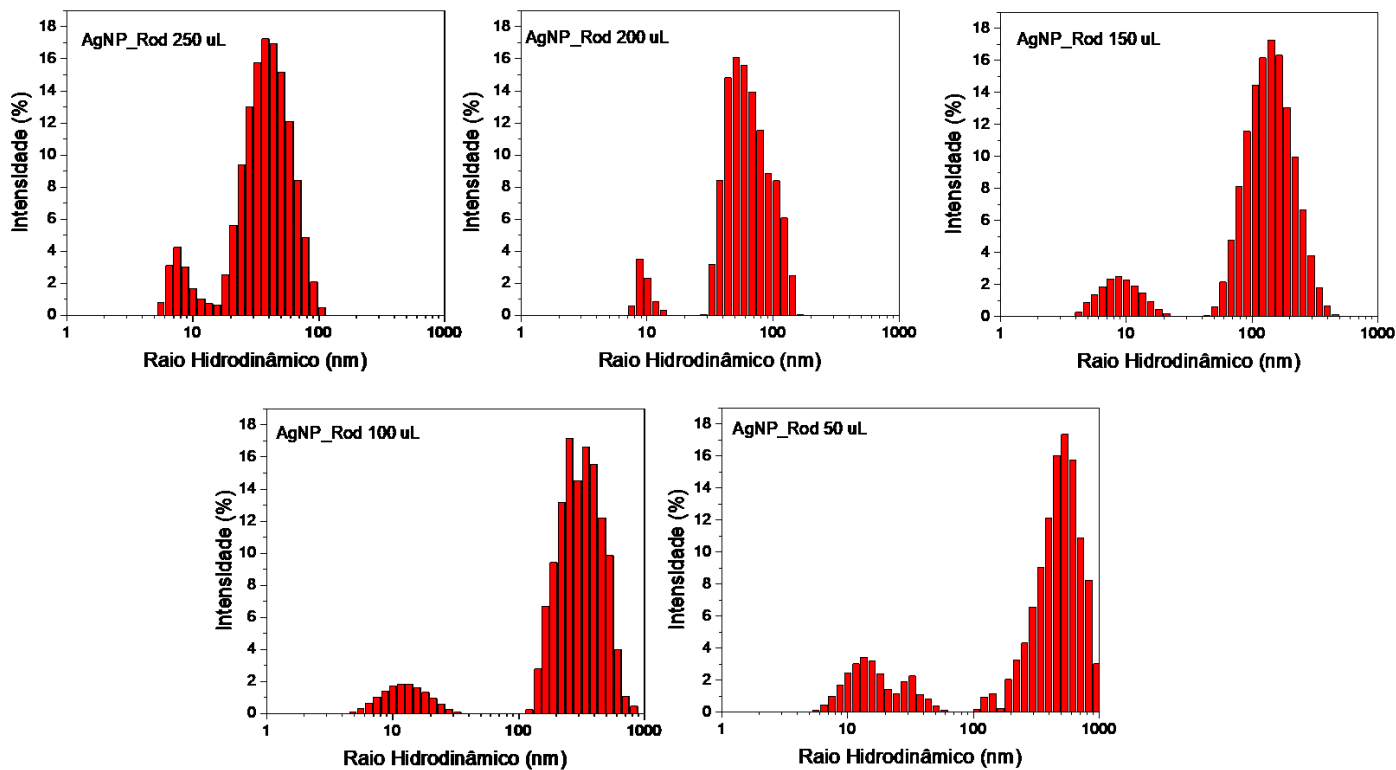
*Histogramas de distribuição de tamanho das AgNPs obtidas pelas medidas de espalhamento dinâmico de luz.*



**Figura I.1.** Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras AgNP\_Esf obtidos por medidas de espalhamento dinâmico de luz.



**Figura I.2.** Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras AgNP\_Prism obtidos por medidas de espalhamento dinâmico de luz.

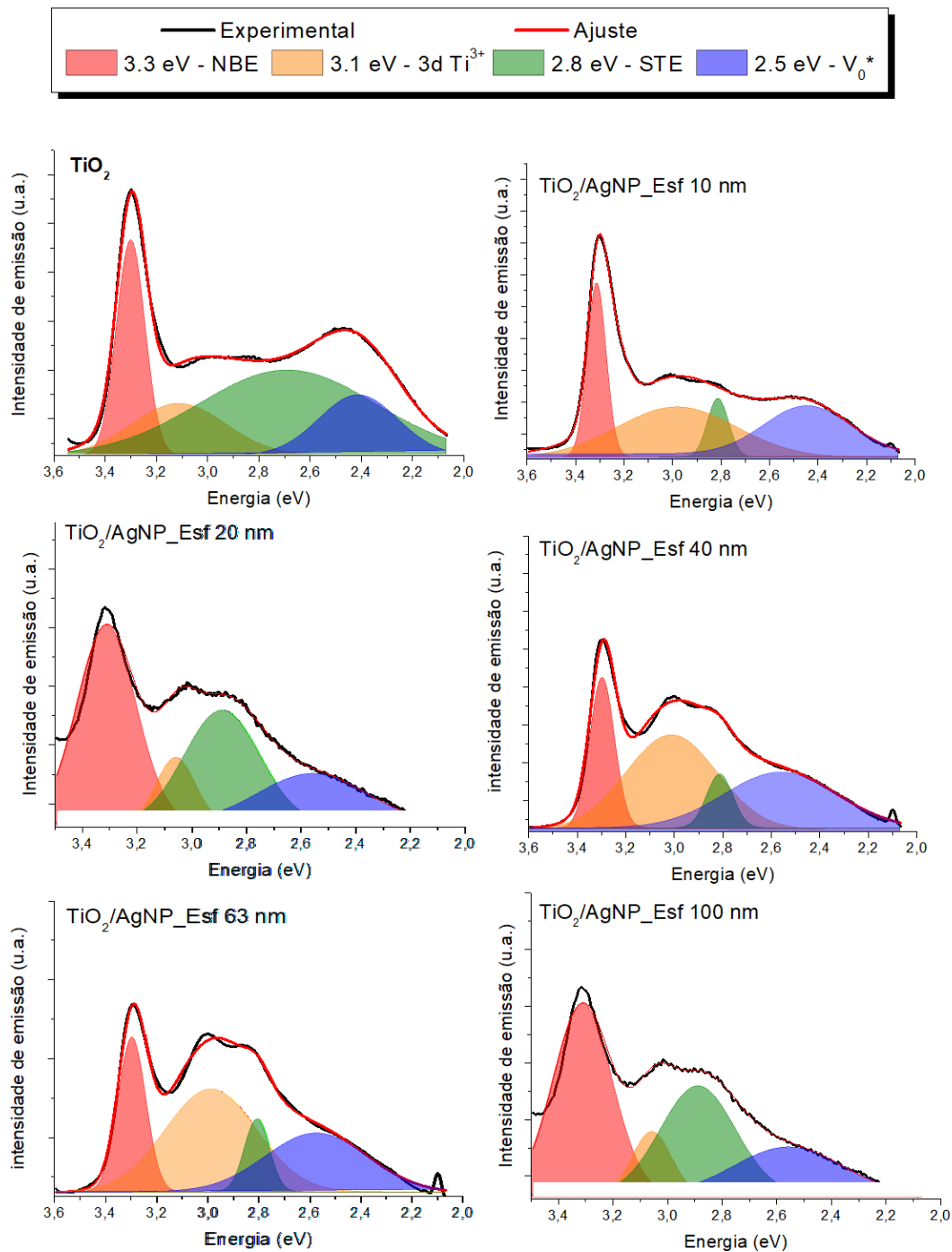


**Figura I.3.** Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras AgNP\_Rod obtidos por medidas de espalhamento dinâmico de luz.

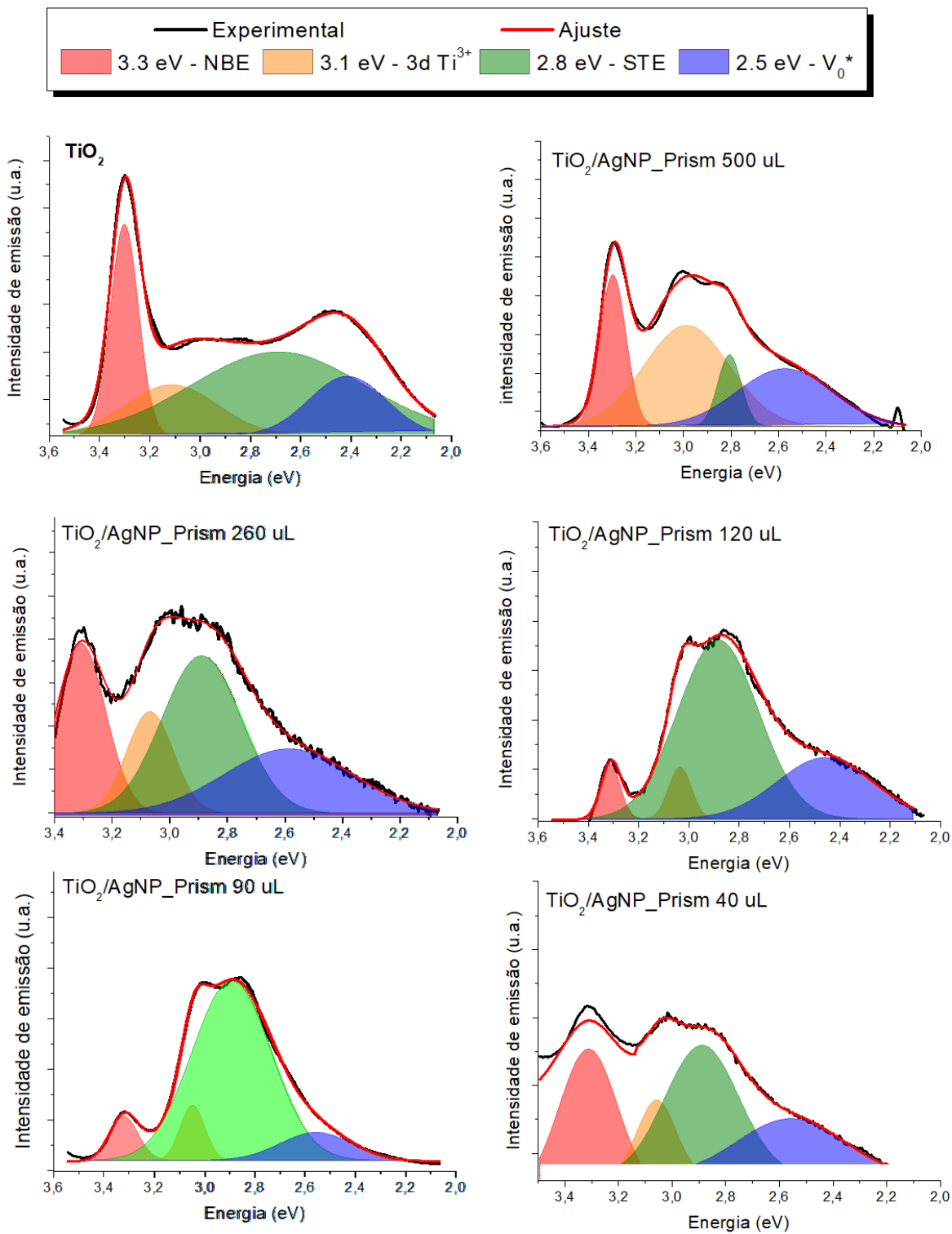


## ANEXO II.

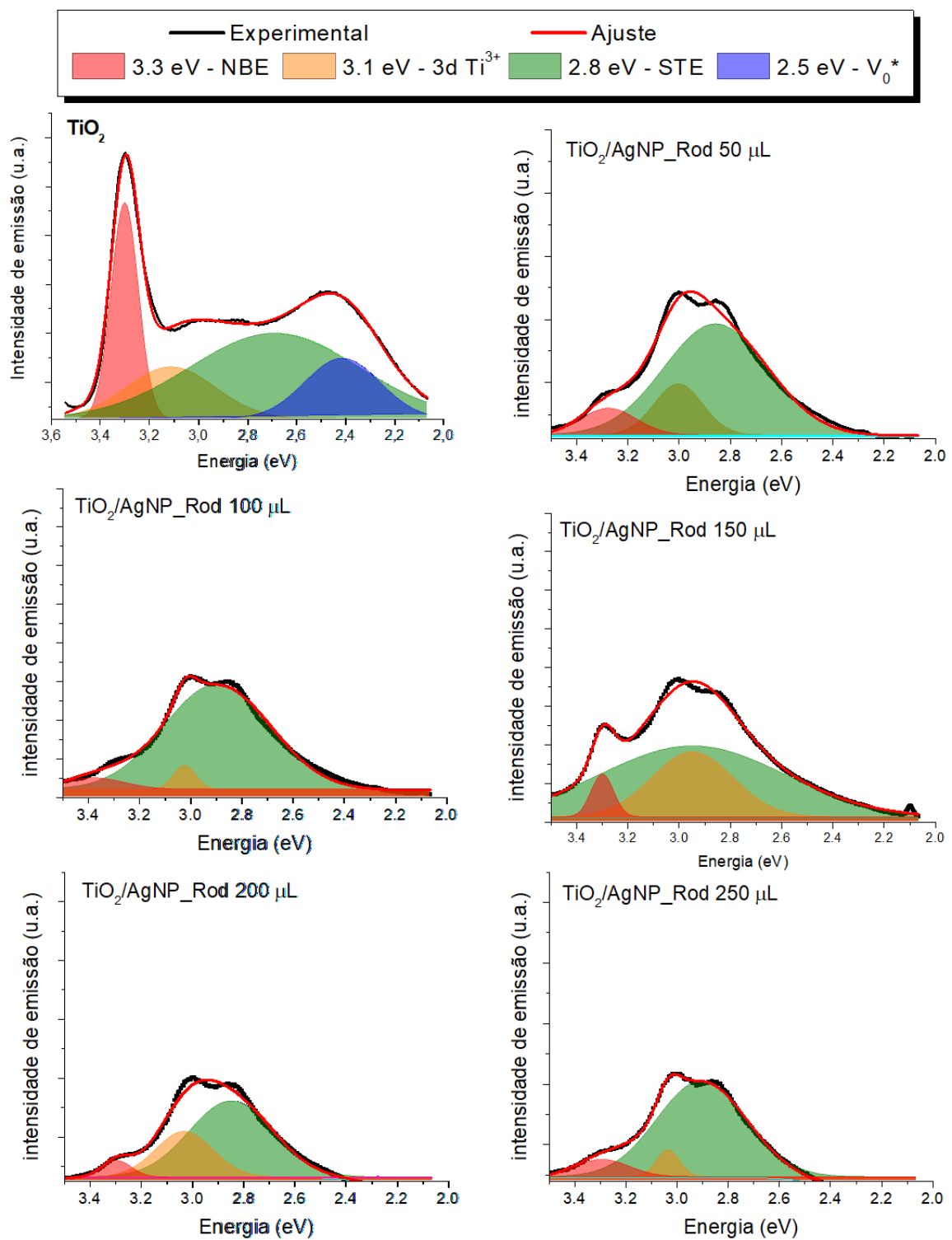
Deconvolução dos espectros de fotoluminescência para as amostras  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}$



**Figura II.1.** Deconvolução dos espectros de emissão para o  $\text{TiO}_2$  para os nanohíbridos  $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Esf}$ .



**Figura II.2.** Deconvolução dos espectros de emissão para o TiO<sub>2</sub> para os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Prism.



**Figura II.3.** Deconvolução dos espectros de emissão para o TiO<sub>2</sub> para os nanohíbridos TiO<sub>2</sub>/AgNP\_Rod.

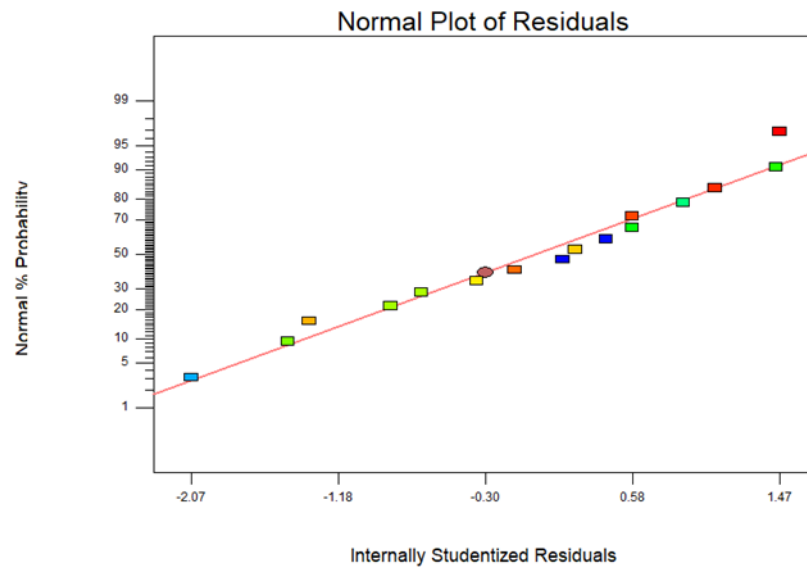
### ANEXO III

*Dados adicionais para o processo de otimização do fotocatalisador via quimiometria*

**Tabela III.1.** Matriz de planejamento para o 1º ensaio de atividade fotocatalítica e determinação da condição otimizada para o uso dos fotocatalisadores TiO<sub>2</sub>/AgNP.

Ensaio	Ag loading*	pH	[cat]/[MO]**	$k_{app} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (r <sup>2</sup> )
1	-1	-1	-1	20.2 (0.953)
2	+1	-1	-1	34.2 (0.988)
3	-1	+1	-1	19.7 (0.988)
4	+1	+1	-1	32.9 (0.986)
5	-1	-1	+1	38.6 (0.978)
6	+1	-1	+1	42.9 (0.954)
7	-1	+1	+1	38.3 (0.922)
8	+1	+1	+1	41.2 (0.979)
9	-1.41	0	0	29.6 (0.969)
10	+1.41	0	0	37.1 (0.994)
11	0	-1.41	0	42.5 (0.973)
12	0	+1.41	0	42.1 (0.977)
13	0	0	-1.41	23.9 (0.966)
14	0	0	+1.41	50.2 (0.991)
15	0	0	0	47.7 (0.981)
16	0	0	0	43.9 (0.990)
17	0	0	0	48.7 (0.984)
18	0	0	0	46.3 (0.949)

Ponto central



**Figura III.1.** Análise da soma dos resíduos para o modelo matemático ajustado pela eq. 26.

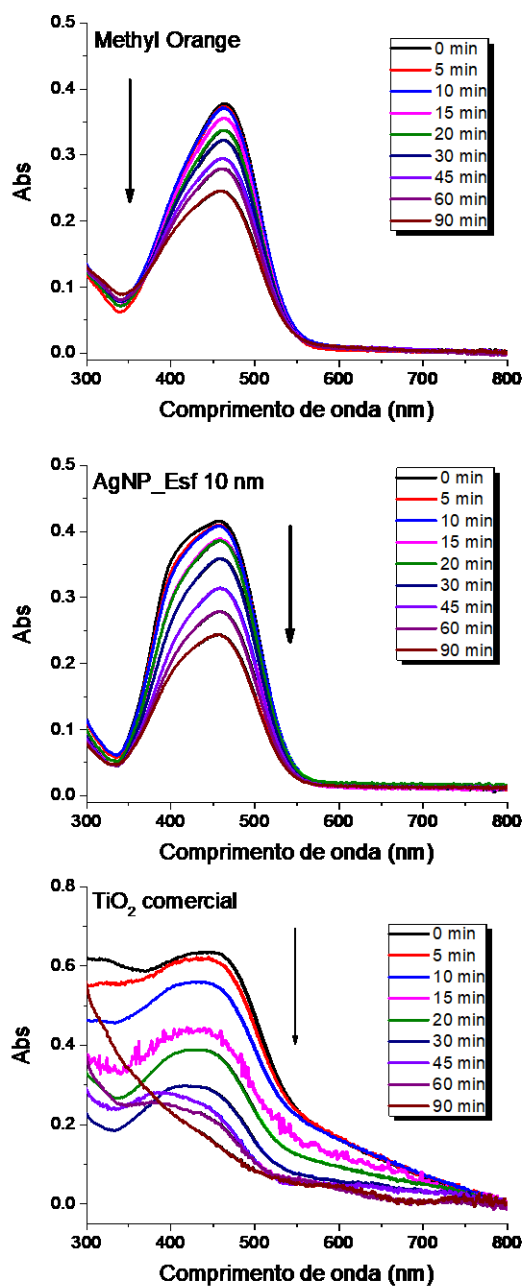
**Tabela III.2.** Matriz de planejamento para o 2º ensaio de atividade fotocatalítica e determinação da condição otimizada para o uso dos fotocatalisadores TiO<sub>2</sub>/AgNP.

Ensaio	Ag loading*	[cat]/[MO]**	$k_{app} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (r <sup>2</sup> )
1	-1	-1	48.7 (0.984)
2	-1	-1	47.7 (0.981)
3	+1	-1	32.9 (0.968)
4	+1	-1	35.0 (0.974)
5	-1	+1	47.8 (0.969)
6	-1	+1	41.8 (0.958)
7	+1	+1	36.9 (0.979)
8	+1	+1	39.8 (0.972)
9	-1.41	0	46.6 (0.970)
10	+1.41	0	29.6 (0.969)
11	0	-1.41	37.2 (0.977)
12	0	+1.41	45.7 (0.972)
13	0	0	42.9 (0.954)
14	0	0	41.2 (0.979)
15	0	0	43.2 (0.976)
16	0	0	46.7 (0.971)

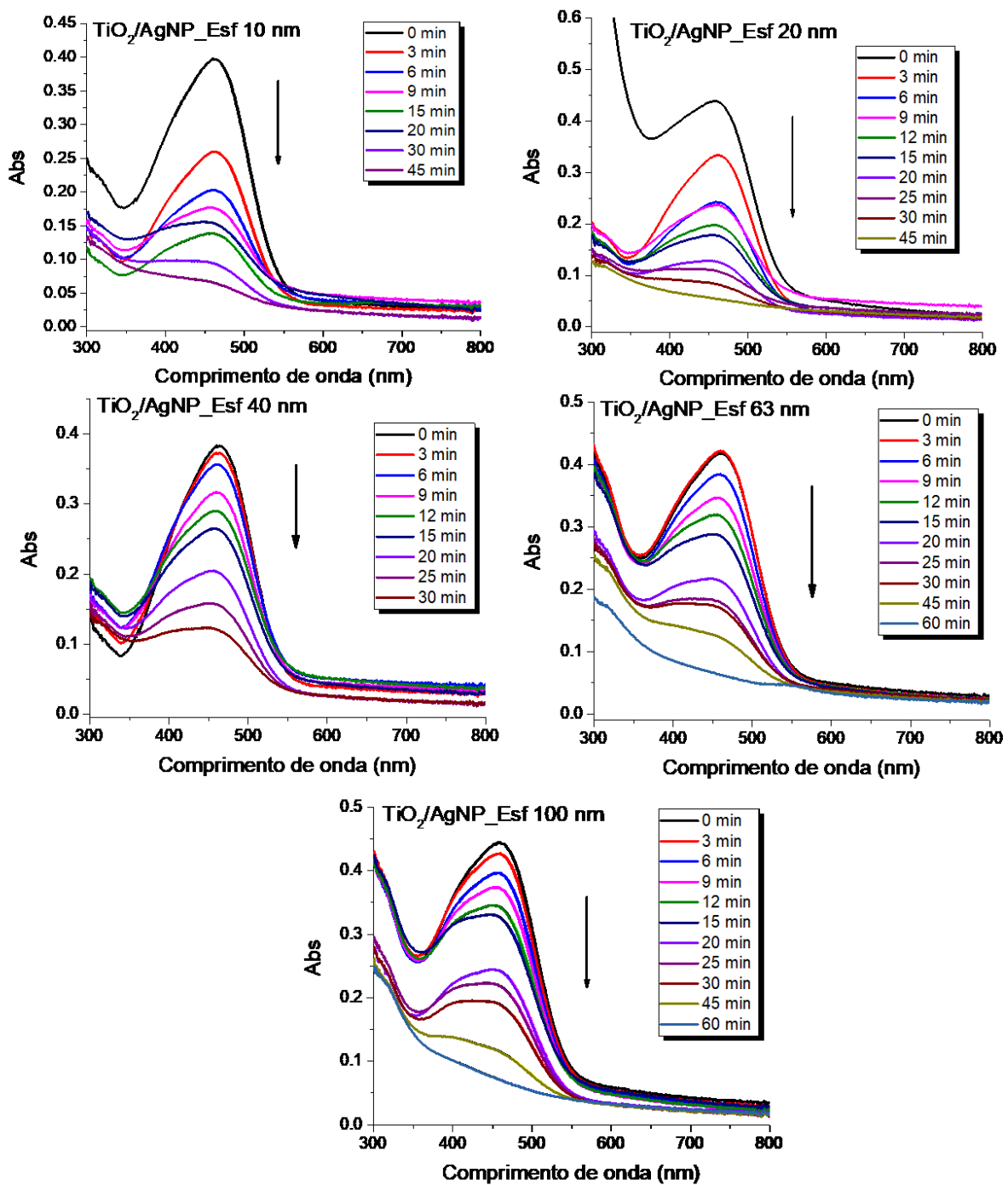
Ponto central

## ANEXO IV

*Espectros UV-Vis para o processo de fotodegradação utilizando as amostras TiO<sub>2</sub>/AgNP*



**Figura IV.1** Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila puro, na presença de AgNP\_Esf 10 nm e TiO<sub>2</sub> comercial.



**Figura IV.2** Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila pelas amostras AgNP\_Esf.



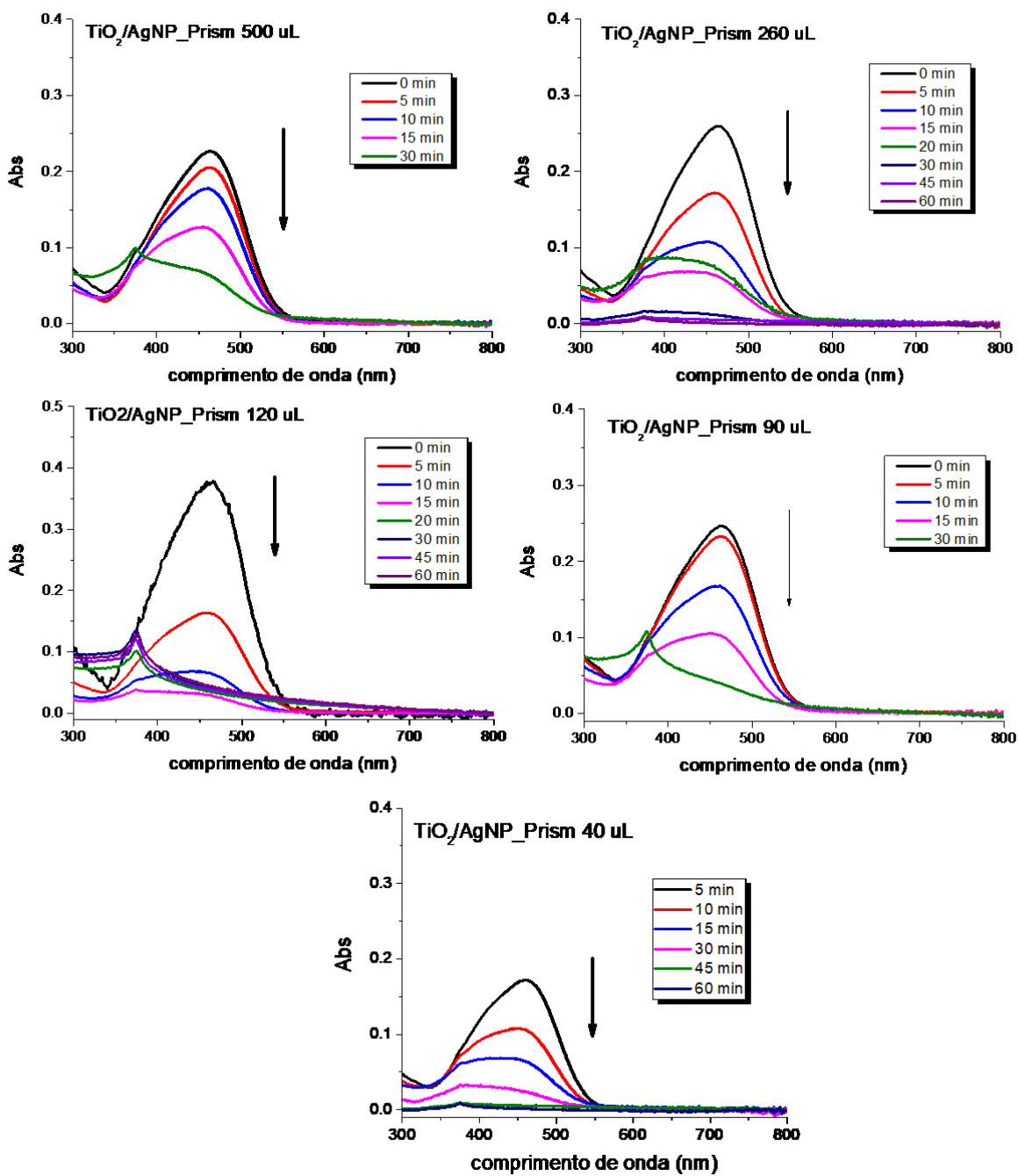
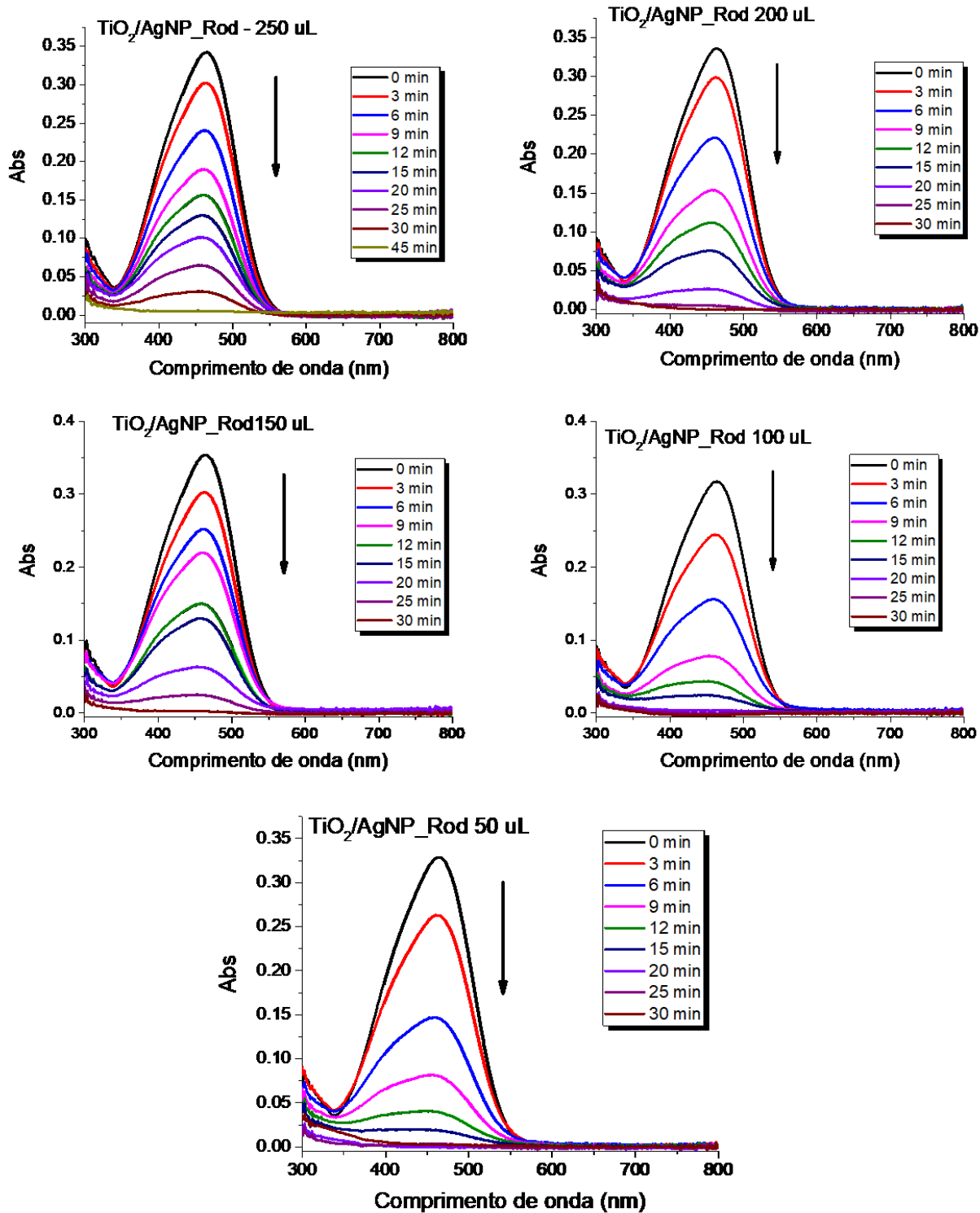


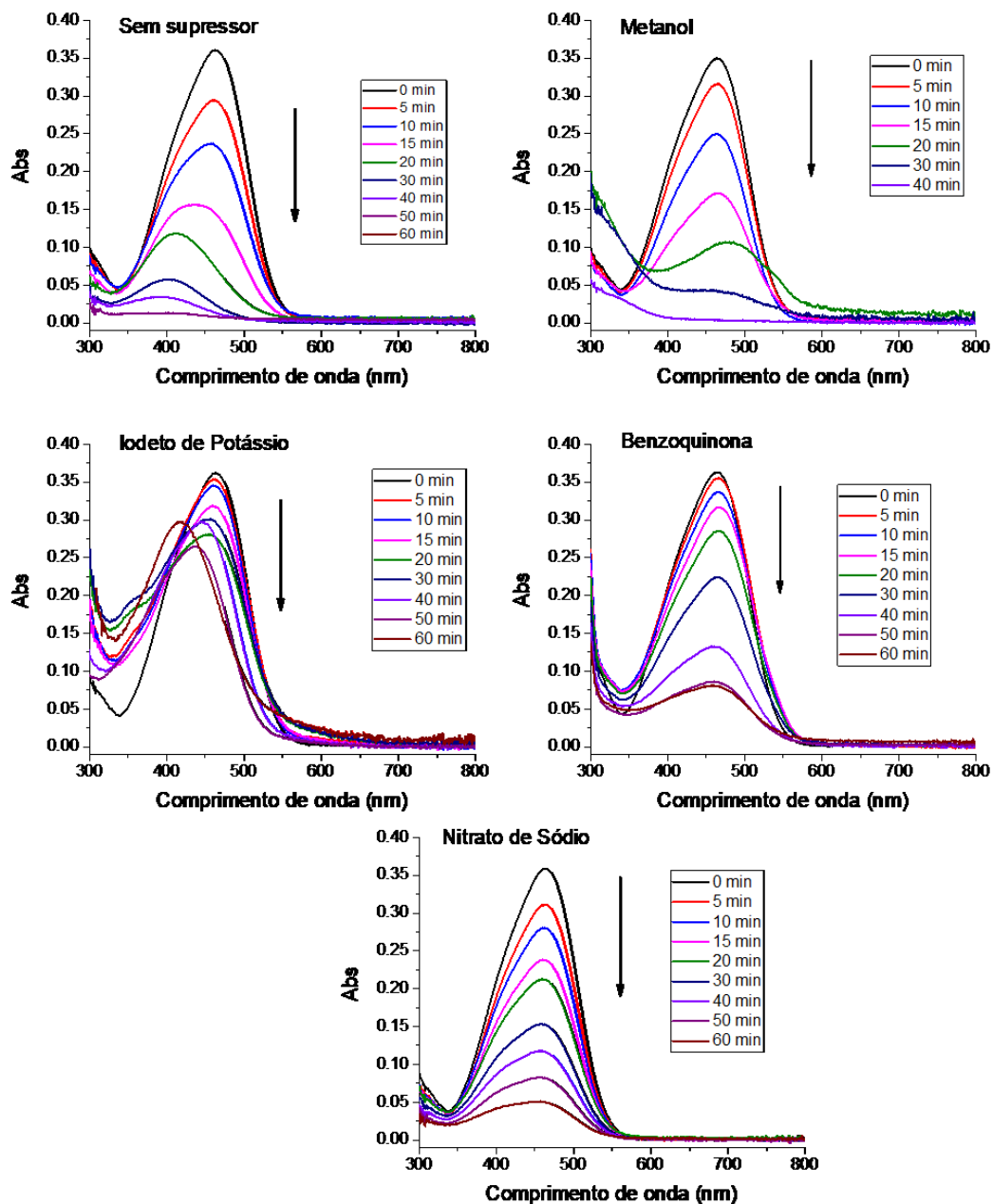
Figura IV.3 Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila pelas amostras AgNP\_Prism.



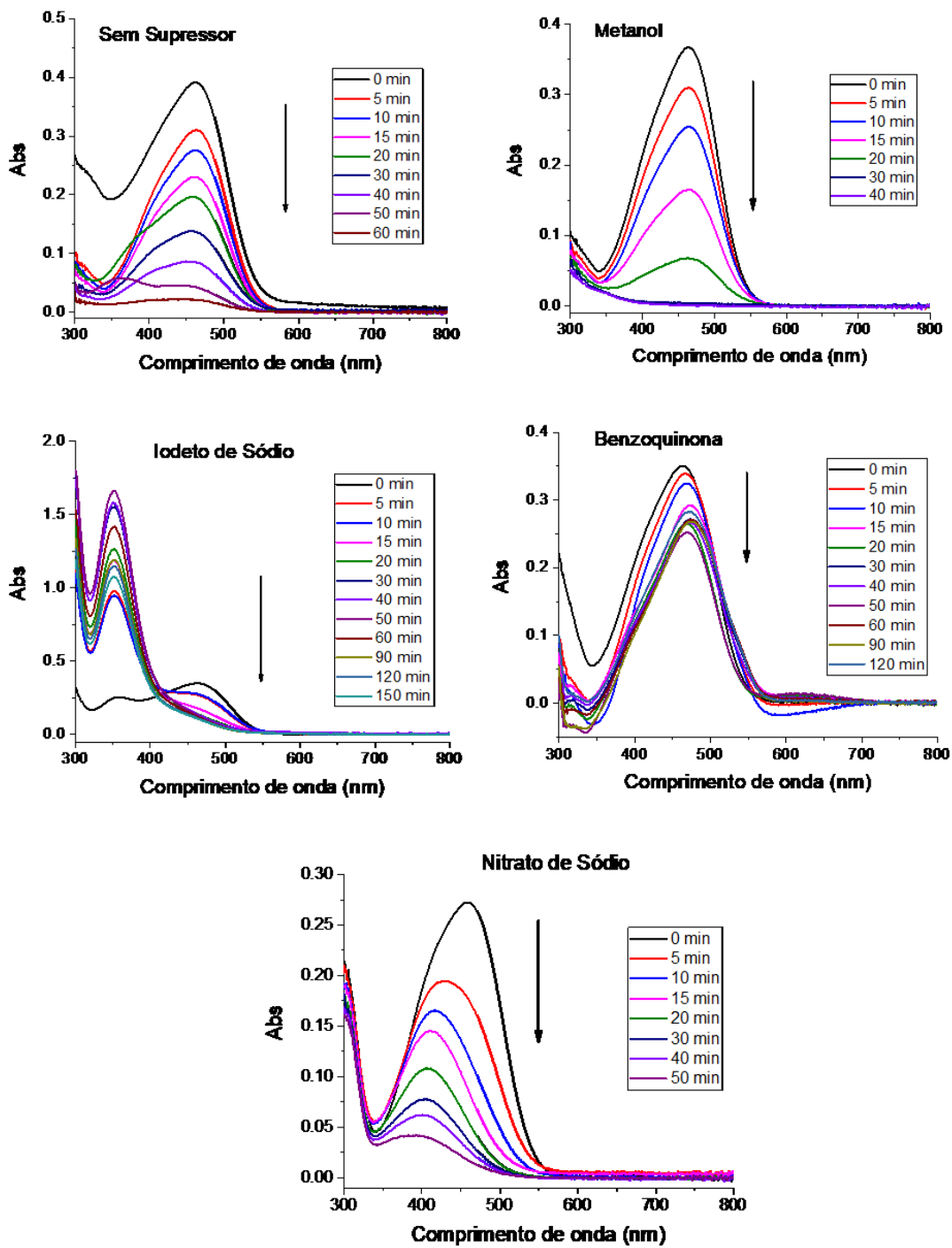
**Figura IV.4** Espectros UV-Vis para a fotodegradação do corante Alaranjado de metila pelas amostras AgNP\_Rod.

## ANEXO V

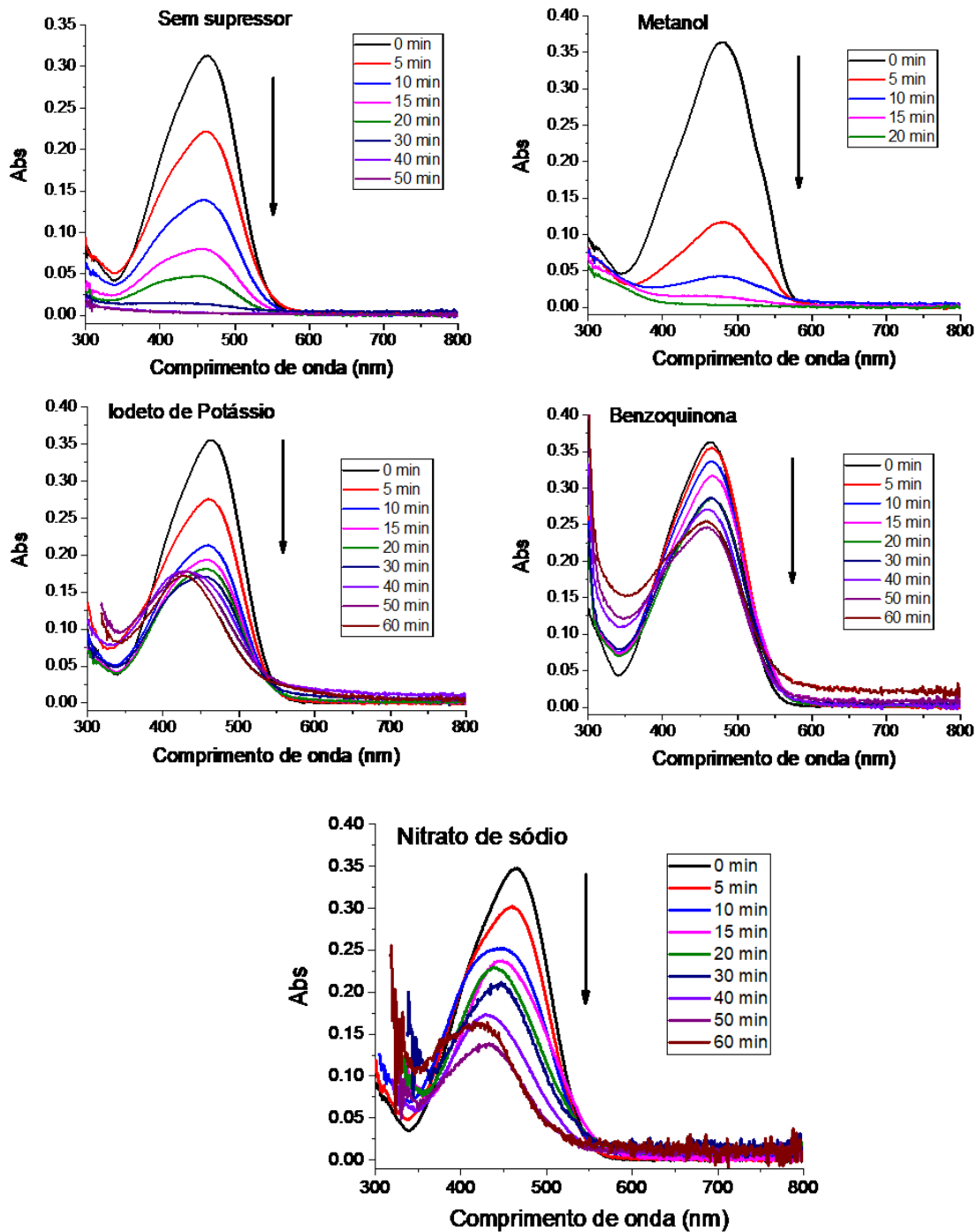
Espectros UV-Vis para o processo de fotodegradação utilizando os supressores de degradação



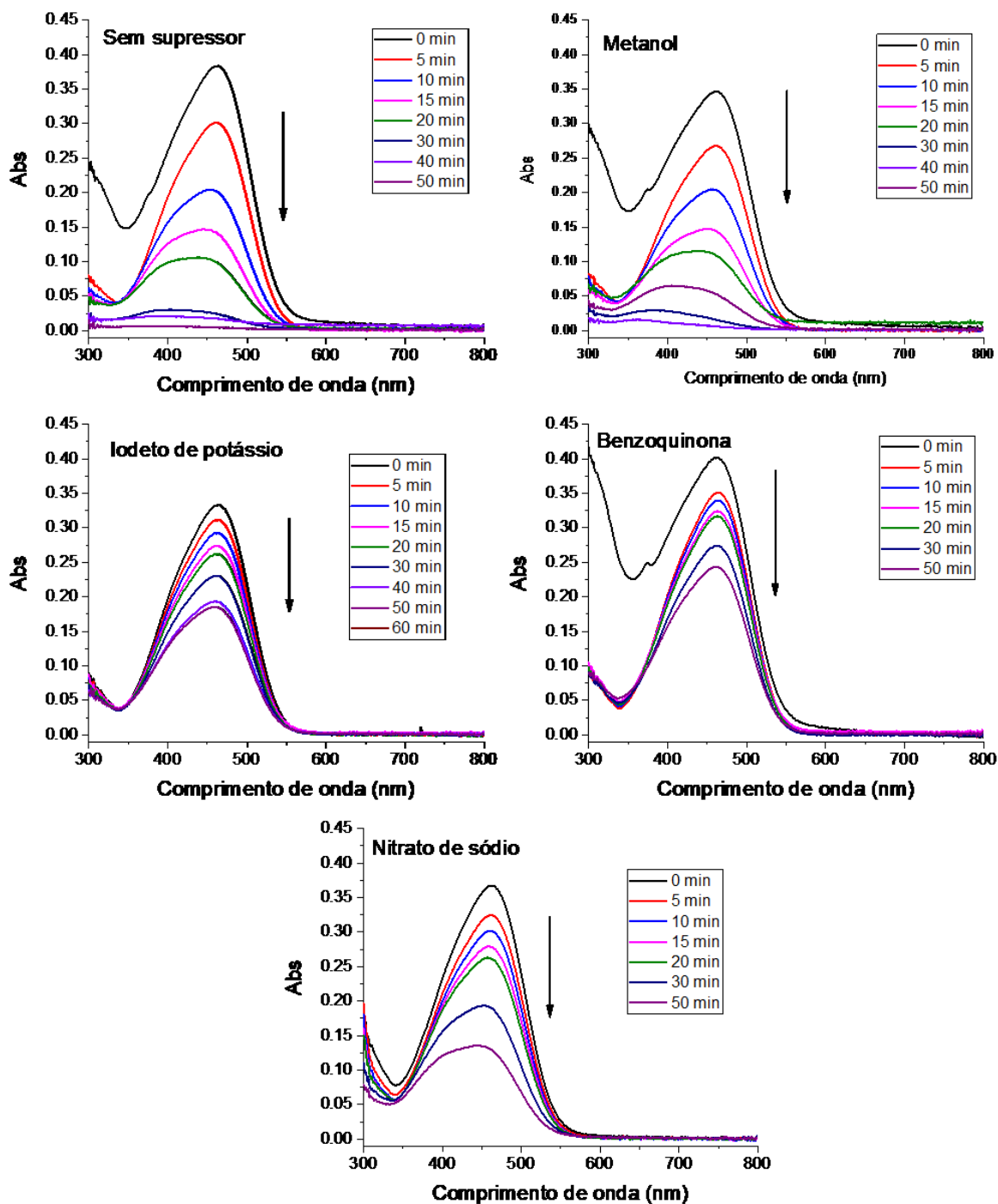
**Figura V.1.** Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para amostra de  $\text{TiO}_2$  comercial.



**Figura V.2.** Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para a amostra de  $\text{TiO}_2/\text{AgNP}_{\text{Esf}} 10 \text{ nm}$ .



**Figura V.3.** Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para a amostra de  $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Prism}$  120  $\mu\text{L}$ .



**Figura V.4.** Espectros de fotodegradação do corante Alaranjado de metila na ausência e presença de espécies supressoras do processo de fotocatalise para a amostra de  $\text{TiO}_2/\text{AgNP\_Rod}$  50  $\mu\text{L}$ .