



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



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO
FORMADO PELO SISTEMA Ag/TiO₂ SUPORTADO EM FILMES DE
BORRACHA NATURAL PARA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA E
BIOCIDA**

Jusinei Meireles Stropa

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande – 2013



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



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO FORMADO PELO SISTEMA Ag/TiO_2 SUPORTADO EM FILMES DE BORRACHA NATURAL PARA APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA E BIOCIDA

Jusinei Meireles Stropa

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

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande - 2013



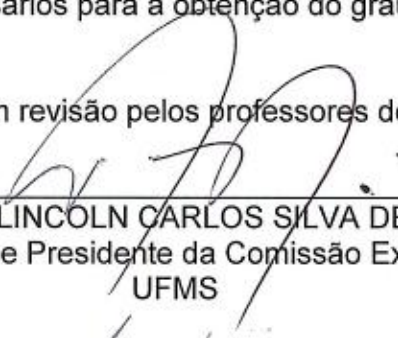
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO – NÍVEL DE MESTRADO EM QUÍMICA

**TERMO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO
DE
JUSINEI MEIRELES STROPA**

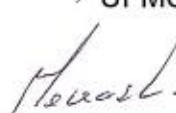
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO
FORMADO PELO SISTEMA Ag/TiO₂ SUPORTADO EM FILMES
DE BORRACHA NATURAL PARA APLICAÇÃO
FOTOCATALÍTICA E BIOCIDA**

Dissertação de Mestrado em Química submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química (**Resolução nº 4/2013**) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química.

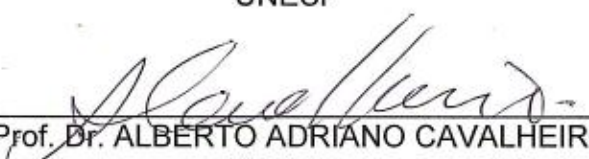
Aprovada com revisão pelos professores doutores:



Prof. Dr. LINCOLN CARLOS SILVA DE OLIVEIRA
Orientador e Presidente da Comissão Examinadora
UFMS



Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO
UNESP



Prof. Dr. ALBERTO ADRIANO CAVALHEIRO
UEMS

Campo Grande, 18 de fevereiro de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

Ao meu grande Deus!

A minha esposa Eliana e meus filhos Gabriel e Sofia;

Aos meus Pais, Jamil e Maria e, minha sogra Terezinha;

Aos meus Irmãos, Ueslei e Jeisel, e, suas famílias;

Aos meus avos, Amélio e Aparecida (em memória), Miguel (em memória) e Guilhermina (em memória).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois é com a ajuda dele que finalizo mais essa etapa da minha vida.

À minha esposa Eliana e meus filhos Gabriel e Sofia, pelo amor e carinho, apoio e compreensão durante os momentos de ausência.

Aos meus pais Jamil e Maria, que tanto se dedicaram a mim, desde a minha geração.

Aos meus avós Amélio e Aparecida (em memória), Miguel (em memória) e Guilhermina (em memória), “estes que, não importa onde estejam, fazem parte da minha educação desde que nasci”, e, sempre confiaram em mim.

Aos meus irmãos Weslei e Jeisel; meu tio Ely; e minha sogra Terezinha, pelo companheirismo e por proporcionarem preciosos momentos de descontração em família.

Ao meu orientador professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira, pela paciência, camaradagem e por me auxiliar neste processo com seu conhecimento e experiência.

Ao meu co-orientador professor Dr. Amilcar Machulek Junior, por disponibilizar os reatores, seu tempo e um importante conhecimento.

Ao professor e amigo Dr. Alberto Adriano Cavalheiro da UEMS – Naviraí, por sempre me auxiliar compartilhando seu conhecimento, experiências, equipamentos, materiais e, pela colaboração com o refinamento Rietveld.

Ao professor Dr. Samuel Leite de Oliveira pelas medidas de ERD, ao técnico Luiz por me auxiliar com as medidas de MEV, à amiga Dani Manfroí, pelas

medidas de DRX, e, à amiga Ana Paula Floriano pelo auxílio com os reatores no LP6.

À minha colega Aline Herrero (IC), por ter desempenhado de forma brilhante, a organização e desenvolvimento de muitas tarefas importantes neste projeto.

Aos meus amigos do LP3 e agregados: Danilo, Jeferson, Silvanice, Rita, Tico, Silvana, Herlon, Pedro, Suély, Marcelo, Joyce, Gemima e Paulo Cesar (PC), pelos momentos de descontração no laboratório, em nossas reuniões confraternizações, e, pela força que me deram nesta caminhada.

Aos meus amigos de Naviraí: Marcos Navarro, Paulo Gaiola, Ederson e Rogério Kozima, pelo apoio.

À minha instituição UFMS, ao CNPq pela bolsa e à FUNDECT pelo apoio financeiro ao projeto.

Enfim, a todos que me apoiaram e contribuíram de alguma forma para a realização deste projeto!

Obrigado!!!

RESUMO

No mundo globalizado em que vivemos, são inúmeros os resíduos gerados pelo homem, que além de conter substâncias tóxicas, podem promover a proliferação de microrganismos patogênicos. Dessa forma, se não tratados adequadamente, esses resíduos podem causar sérios danos ao meio ambiente, bem como à saúde pública. Diante deste problema, o presente trabalho teve por finalidade preparar, pelo método Sol-Gel, catalisadores a base de dióxido de titânio (TiO_2) puro e modificados com prata (Ag), na forma de pó e suportá-los em membranas de borracha natural (BN), para aplicação fotocatalítica e biocida. Os materiais obtidos foram caracterizados por termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia por reflectância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os catalisadores foram testados quanto às suas propriedades fotocatalíticas, mostrando ótimo desempenho na degradação do corante azul de metileno (AM). A síntese, pelo método Sol-Gel, proporcionou materiais com fase cristalina anatase e energias de bandgap (E_g) favoráveis à fotocatalise. O teor de prata não influencia na morfologia das partículas, porém, auxilia no aumento da cristalinidade do material. As membranas de borracha, com os catalisadores, foram obtidas pelo método de casting, que proporcionou materiais com uma distribuição uniforme, permitindo que a fase cerâmica permaneça, predominantemente, sobre uma das faces do polímero, o que é essencial para a fotocatalise. A adição dos catalisadores na matriz de látex não altera a química da borracha, tendo em vista que suas propriedades, como estabilidade térmica, transição vítrea, elasticidade e flexibilidade se mantêm. Os resultados obtidos revelaram um alto potencial na utilização da borracha natural como suporte para os catalisadores.

Palavras Chave: dióxido de titânio; prata; borracha natural; membranas; POA; fotocatalise heterogênea; biocida.

ABSTRACT

In the globalized world we live in, there are numerous waste generated by the humanity, which besides containing toxic substances, might promote the proliferation of pathogenic microorganisms. That way, if not properly treated these wastes can cause serious damage to the environment and public health. Faced with this problem, this study aimed to prepare by Sol-Gel method, the catalysts based on pure and silver as modified titanium dioxide (TiO_2), in powder form, and to support them in natural rubber membranes (NR), for a photocatalytic and a biocide application. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), derivative thermogravimetry(DTG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (ERD), scanning electron microscopy (SEM) and spectroscopy energy dispersive (SED). The catalysts were tested for their photocatalytic properties, showing great performance in the degradation of methylene blue (MB). The Sol-Gel method synthesis gave materials with anatase crystalline phase and bandgap energy (E_g) favorable to photocatalysis. The silver content does not influence the particle morphology, however, assists in increasing the material crystallinity. The rubber membranes, with the catalysts, were obtained by the casting method, which provided materials with a very uniform distribution, allowing the ceramic phase remains predominantly on one face of the polymer, which is essential for photocatalysis. The addition of the catalysts in the latex matrix does not alter the rubber chemistry since their properties such as thermal stability, glass transition temperature, elasticity and flexibility are maintained. The results revealed a high potential in the use of natural rubber as support for catalysts.

Keywords: titanium dioxide; silver; natural rubber; membranes; AOP; heterogeneous photocatalysis; biocide.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. Os Processos Oxidativos Avançados POA.....	22
2.2. A Radiação UV e a Fotólise.....	24
2.3. Fotocatálise Heterogênea.....	26
2.4. O Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	27
2.5. A Ação Fotocatalítica sobre o TiO ₂	28
2.6. A Ação da Prata sobre as Propriedades do TiO ₂	31
2.7. O Método Sol-Gel.....	34
2.7.1. <u>Reação de Hidrólise do Precursor</u>	36
2.1.2. <u>Reação de Condensação</u>	36
2.7.3. <u>Reações de Poli Condensação</u>	37
2.7.4. <u>Secagem</u>	38
2.7.5. <u>Calcinação</u>	38
2.8. Aplicação do Ag/TiO ₂	39
2.9. O Látex de Borracha Natural.....	40
2.10. Membranas de Borracha Natural.....	43
2.11. Técnicas de Caracterização.....	44
2.11.1. <u>Termogravimetria (TG)</u>	44
2.11.2. <u>Termogravimetria Derivada (DTG)</u>	45
2.11.3. <u>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</u>	45
2.11.4. <u>Difratometria de Raios-X (DRX)</u>	46
2.11.5. <u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	48
2.11.6. <u>Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)</u>	49
2.11.7. <u>Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)</u>	50
2.11.8. <u>Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD)</u>	52
3. OBJETIVOS.....	55
3.1. Objetivo Geral.....	55
3.2. Objetivos Específicos.....	55
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	56

4.1. Equipamentos Utilizados.....	56
4.2. Reagentes.....	57
4.3. Síntese dos Catalisadores de Ag/TiO₂.....	58
4.3.1. <i>Procedimento de Síntese do Ag/TiO₂.....</i>	58
4.4. Síntese das Membranas de Borracha Natural.....	60
4.4.1. <i>Procedimento de Síntese das Membranas.....</i>	60
4.5. Caracterização dos Materiais.....	62
4.5.1. <i>Obtenção das Curvas de TG/DTG.....</i>	62
4.5.2. <i>Obtenção das Curvas de DSC.....</i>	62
4.5.3. <i>Obtenção dos Difratogramas de DRX e Refinamento Rietveld.....</i>	63
4.5.4. <i>Obtenção das Curvas de ERD.....</i>	64
4.5.5. <i>Obtenção das Micrografias por MEV.....</i>	64
4.5.6. <i>Obtenção da composição por EDS.....</i>	65
4.6. Testes Fotocatalíticos para os Catalisadores em Pó.....	65
4.6.1. <i>Ensaio Fotocatalítico para os Catalisadores.....</i>	66
4.6.2. <i>Análise da Degradação do AM com os Catalisadores.....</i>	67
4.7. Testes Fotocatalíticos para as Membranas.....	68
4.7.1. <i>Ensaio Fotocatalítico para as Membranas.....</i>	69
4.7.2. <i>Análise da Degradação do AM com as Membranas.....</i>	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1. Resultados Obtidos para os Catalisadores de Ag/TiO₂.....	72
5.1.1. <i>Curvas TG/DTG para os Catalisadores.....</i>	73
5.1.2. <i>Curvas DSC para os Catalisadores.....</i>	75
5.1.3. <i>Difratogramas de DRX e Refinamento Rietveld.....</i>	76
5.1.4. <i>Resultados de ERD para os Catalisadores.....</i>	83
5.1.5. <i>Determinação das Energias de bandgap (E_g) por ERD.....</i>	84
5.1.6. <i>Micrografias (MEV) dos Catalisadores.....</i>	87
5.1.7. <i>Composição dos Catalisadores por EDS.....</i>	88
5.2. Resultados dos Testes Fotocatalíticos para os Catalisadores.....	89
5.2.1. <i>Análise da Degradação por Absorção Molecular no UV-Vis.....</i>	89
5.2.2. <i>Análise da Mineralização por TOC.....</i>	92
5.3. Resultados Obtidos para as Membranas.....	94
5.3.1. <i>Curvas TG/DTG para as Membranas.....</i>	96
5.3.2. <i>Curvas DSC para as Membranas.....</i>	97
5.3.3. <i>Micrografias (MEV) das Membranas.....</i>	98
5.3.4. <i>Composição das Membranas por EDS.....</i>	101

5.4. Resultados dos Testes Fotocatalíticos para as Membranas.....	103
6. CONCLUSÕES.....	105
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	<i>Localização da faixa do UV no espectro eletromagnético. Adaptado de (DANIEL et al., 2001).....</i>	24
Figura 2 –	<i>Esquema representando as diferenças entre as bandas de valência e de condução entre: (a) condutor; (b) semicondutor e; (c) não condutor. Adaptado de (BUTH, 2009).....</i>	26
Figura 3 –	<i>Formas Alotrópicas do TiO₂, A) Anatase; B) Rutilo e; C) brookita. Adaptado de (LANDMANN et al., 2012).....</i>	28
Figura 4 –	<i>Esquema representativo do processo de excitação eletrônica e transferência de carga para o meio reacional. Adaptado de (FELTRIN, 2010).....</i>	29
Figura 5 –	<i>Esquema representativo da criação do par elétron-lacuna em uma partícula do semicondutor dopado com prata. Adaptado de (FELTRIN, 2010).....</i>	32
Figura 6 –	<i>Ilustra Esquema das Modificações Estruturais que Ocorrem Durante a Transição Sol-gel. Adaptado de (COLPINI, 2005).....</i>	35
Figura 7 –	<i>Reação de Hidrólise do Alcóxi-Precursor do Dióxido de Titânio.....</i>	36
Figura 8 –	<i>Reações de Condensação do Alcóxi-Precursor do Dióxido de Titânio.....</i>	36
Figura 9 –	<i>Reação de Poli Condensação do Alcóxi – Precursor do Dióxido de Titânio..</i>	37
Figura 10 –	<i>Estrutura do polímero cis-1,4-isopreno, formador da Borracha Natural.....</i>	40
Figura 11 –	<i>Representação esquemática das camadas constituintes de uma partícula de borracha natural (AGOSTINI, 2009).....</i>	40
Figura 12 –	<i>Separação das diferentes frações do látex por centrifugação (RIPPEL, 2005).....</i>	41
Figura 13 –	<i>Representação do método Casting para obtenção das membranas de látex</i>	43
Figura 14 –	<i>(A) aparência e tamanho; (B) flexibilidade e; (C) elasticidade de membrana obtida à base de Látex e TiO₂ (SRIWONG, 2012²).....</i>	43
Figura 15 –	<i>Esquema representando os principais componentes de uma termobalança.</i>	45
Figura 16 –	<i>Esquema representativo das principais partes de um DSC. (IONASHIRO, 2004).....</i>	46
Figura 17 –	<i>Esquema da Difração de Raios-X por um Cristal. (RODRIGUES, 2009).....</i>	47
Figura 18 –	<i>Esquema Simplificado de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Adaptado de (DEDAVID et al.,2007).....</i>	49
Figura 19 –	<i>Esquema simplificado representando as transições eletrônicas ocorridas na geração da análise de EDS. Adaptado de (DEDAVID et al.,2007).....</i>	50
Figura 20 –	<i>Componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis. (SKOOG, et al, 2006).....</i>	52

Figura 21 –	<i>Esquema representando a reflectância difusa. Adaptado de (PEVERARI, 2007).....</i>	52
Figura 22 –	<i>Exemplo da obtenção do bandgap através da função de Kubelka Munk. Adaptado de (SCHEFFER, 2011).....</i>	54
Figura 23 –	<i>Fluxograma representando as etapas seguidos na síntese do Ag/TiO₂.....</i>	59
Figura 24 –	<i>Fluxograma representando as etapas da síntese das membranas de látex..</i>	61
Figura 25 –	<i>Esquema representando o reator montado para os testes fotocatalíticos com os catalisadores em pó.....</i>	66
Figura 26 –	<i>Esquema representando os intervalos de tempo entre cada coleta.....</i>	67
Figura 27 –	<i>Esquema representando o reator montado para os testes fotocatalíticos com as membranas.....</i>	69
Figura 28 –	<i>Esquema representando a forma e as medidas das membranas.....</i>	69
Figura 29 –	<i>Esquema representando os intervalos de tempo entre cada coleta para os ensaios com as membranas.....</i>	70
Figura 30 –	<i>Diferenças entre os catalisadores gelificados.....</i>	72
Figura 31 –	<i>Diferenças na coloração dos catalisadores em pó (a) TA00; (b) TA05; (c) TA10 e (d) TA20.....</i>	72
Figura 32 –	<i>Curvas TG/DTG para todos os catalisadores tratados a 100 °C em estufa por 24 h.....</i>	74
Figura 33 –	<i>Curvas TG para todos os fotocatalisadores tratados a 450 °C por 4h.....</i>	75
Figura 34 –	<i>Curvas de DSC obtidas para os catalisadores tratados a 450 °C por 4h.....</i>	76
Figura 35 –	<i>Difratograma de DRX para a amostra TA00, apresentando o pico 001, somente fase anatase.....</i>	78
Figura 36 –	<i>Difratograma de DRX para a amostra TA05, apresentando o pico 00,1 somente fase anatase.....</i>	78
Figura 37 –	<i>Difratograma de DRX para a amostra TA10, apresentando o pico 001 e 110, predominantemente fase anatase , com presença de fase rutilo.....</i>	79
Figura 38 –	<i>Difratograma de DRX para a amostra TA20, apresentando o pico 001, somente fase anatase.....</i>	79
Figura 39 –	<i>Influência da prata nas curvas de reflectância dos catalisadores.....</i>	84
Figura 40 –	<i>Esquema representando a energia de bandgap, que deve ser vencida pela energia do fóton, para desencadear o processo fotocatalítico.....</i>	85
Figura 41 –	<i>Bordas de absorção dos fotocatalisadores em função das energias em eV..</i>	85
Figura 42 –	<i>Estrapolação da reta tangente à borda de absorção indicando o valor da energia de bandgap (E_g) para todos os catalisadores.....</i>	86

Figura 43 –	<i>Micrografias com aumento de 20.000 vezes para os fotocatalisadores: A) TA00; B) TA05; C) TA10 e; D) TA20.....</i>	87
Figura 44 –	<i>Micrografias com aumento de 100.000 vezes para os fotocatalisadores: A) TA00; B) TA05; C) TA10 e; D) TA20.....</i>	88
Figura 45 –	<i>Curva de calibração obtida para o AM de absorbância contra concentração</i>	89
Figura 46 –	<i>Diminuição da absorbância do AM devido à diminuição da concentração.....</i>	90
Figura 47 –	<i>Curvas normalizadas (C/C₀) para a degradação do AM frente ao catalisador TA00 em pH 3,7 e 10.....</i>	91
Figura 48 –	<i>Degradação do AM frente a fotólise e fotocátalise para todos os catalisadores, obtida por UV-Vis.....</i>	91
Figura 49 –	<i>Mineralização do AM frente a fotólise e fotocátalise para todos os catalisadores, obtida por TOC.....</i>	92
Figura 50 –	<i>Mineralização (%) do AM frente a fotólise e fotocátalise para todos os catalisadores, obtida por TOC.....</i>	93
Figura 51 –	<i>Diferença no preenchimento da superfície das membranas com: A) 15 % e; B) 50 %; colocadas contra a luz.....</i>	94
Figura 52 –	<i>Esquema representando o aspecto bifásico das membranas contendo o catalisador.....</i>	94
Figura 53 –	<i>A) sedimentação da fase óxido em suspensão e; B) formação do filme de borracha sobre a camada de óxido.....</i>	95
Figura 54 –	<i>Aparência e coloração das membranas de látex obtidas.....</i>	95
Figura 55 –	<i>Curvas TG para todas as membranas.....</i>	96
Figura 56 –	<i>Curvas DTG para todas as membranas.....</i>	97
Figura 57 –	<i>Curvas DSC mostrando a Tg das membranas de látex.....</i>	98
Figura 58 –	<i>Flexibilidade e elasticidade das membranas de látex impregnadas com catalisador.....</i>	98
Figura 59 –	<i>Micrografia com aumento de 1.000 vezes para a membrana LTAX.....</i>	99
Figura 60 –	<i>Micrografias das amostras de: A) LTA00; B) LTA05; C) LTA10 e; D) LTA20.</i>	99
Figura 61 –	<i>Micrografia aumentada 20.000 vezes mostrando partículas de catalisador recobertas com látex.....</i>	100
Figura 62 –	<i>Micrografias da seção transversal mostrando as duas camadas formadas em todas as membranas impregnadas com o catalisador.....</i>	100
Figura 63 –	<i>Esquema mostrando partículas de Ag/TiO₂ ativas e inativas, dispersos em uma matriz de látex.....</i>	101
Figura 64 –	<i>Representação da distribuição do carbono e do titânio ao longo da secção transversal da membrana LTA00.....</i>	102

Figura 65 –	<i>Porcentagens de degradação do AM frente às membranas, a fotólise e a adsorção.....</i>	103
Figura 66 –	<i>Diferença na coloração da solução e da membrana após os ensaios de adsorção e fotocatalise.....</i>	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	<i>Comparação dos potenciais padrões de algumas espécies oxidantes.....</i>	22
Tabela 2 –	<i>Principais processos oxidativos avançados. Adaptado de (BAGNARA, 2011).....</i>	23
Tabela 3 –	<i>Subdivisão da radiação UV de acordo com a faixa espectral.....</i>	24
Tabela 4 –	<i>Distribuição da borracha nos principais setores da economia (MARTIN, 2008).....</i>	42
Tabela 5 –	<i>Siglas representando os catalisadores de acordo com a composição.....</i>	58
Tabela 6 –	<i>Quantidades dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.....</i>	60
Tabela 7 –	<i>Siglas representando as membranas de acordo com a composição.....</i>	62
Tabela 8 –	<i>Dados estruturais de referência para as fases identificadas nas amostras de TiO₂ modificados ou não com prata.....</i>	77
Tabela 9 –	<i>Análise Quantitativa de Fase (QPA) e Refinamento dos Fatores de Qualidade das amostras de TiO₂ pelo Método de Refinamento Rietveld.....</i>	80
Tabela 10 –	<i>Parâmetros de rede refinados para a fase anatase das amostras de TiO₂ modificadas ou não com prata.....</i>	81
Tabela 11 –	<i>Parâmetros de rede refinada para a fase rutilo encontrada na amostra TA10.....</i>	82
Tabela 12 –	<i>Coordenadas Atômicas e Fator – B de temperatura para a estrutura anatase AO₂.....</i>	83
Tabela 13 –	<i>Coordenadas Atômicas e Fator – B de temperatura para a estrutura rutilo AO₂, encontrada na amostra TA10.</i>	83
Tabela 14 –	<i>Quantidades de Ag adicionada e, analisada por EDS, para os catalisadores</i>	89
Tabela 15 –	<i>Temperaturas de degradação e resíduos para todas as membranas.....</i>	96
Tabela 16 –	<i>Composição da superfície impregnada das membranas de borracha: Relação entre Ti e C em massa (%) e em N° de átomos (%).....</i>	102

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TiO_2	Dióxido de titânio
Ag/TiO_2	Dióxido de titânio dopado com prata
POA	Processos Oxidativos Avançados
$\cdot OH$	Radical Hidroxila
OH^-	Hidroxila
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
UV	Ultravioleta
$UV-Vis$	Ultravioleta e Visível
E	Energia
h	Constante de Planck
c	Velocidade da luz no vácuo
λ	Comprimento de onda da luz
$h\nu$	Energia do fóton
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
pH	Potencial hidrogeniônico
e^-	Elétron
h^+	Lacuna
Ag	Prata
Ag^0	Prata metálica
Ag^+	Íon prata
BN	Borracha Natural
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difratometria de Raios-X
θ	Ângulo
d	Distância
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
ERD	Espectroscopia por Reflectância Difusa

<i>E_g</i>	Energia de bandgap do semiconductor
<i>N₂</i>	Gás Nitrogênio
<i>TiIsp</i>	Isopróxido de titânio
<i>TA00</i>	Dióxido de titânio dopado com prata a 0,0 %
<i>TA05</i>	Dióxido de titânio dopado com prata a 0,5 %
<i>TA10</i>	Dióxido de titânio dopado com prata a 1,0 %
<i>TA20</i>	Dióxido de titânio dopado com prata a 2,0 %
<i>LTAX</i>	Membrana de látex pura
<i>LTA00</i>	Membrana de látex contendo o catalisador TA00
<i>LTA05</i>	Membrana de látex contendo o catalisador TA05
<i>LTA10</i>	Membrana de látex contendo o catalisador TA10
<i>LTA20</i>	Membrana de látex contendo o catalisador TA20
<i>T_g</i>	Transição vítrea
<i>T_d</i>	Temperatura de degradação
Å	Angstrom
°C	Graus Celsius
<i>AM</i>	Azul de metileno
<i>TOC</i>	Carbono Orgânico Total
<i>rpm</i>	Rotações por minuto

1. INTRODUÇÃO

Em função do crescimento populacional ao redor do mundo, cresce também a necessidade de novas tecnologias na produção de alimentos, combustíveis fósseis e renováveis, novos medicamentos e extração de minerais. Toda essa atividade é acompanhada por um aumento na produção de resíduos poluentes, incluindo os rejeitos industriais e domésticos, com grande potencial poluidor do solo, da água e do ar (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MAZZER e CAVALCANTI, 2004).

Segundo WEINBERG (2009), cerca de 2.000 novas substâncias são colocadas no mercado, alimentando uma produção anual de cerca de 400 milhões de toneladas, com a possibilidade de dobrar até 2020, conforme dados do Programa Internacional de Segurança Química da organização mundial de saúde (OMS, 2000). Atualmente, existem mais de 11 milhões de substâncias químicas registradas no CAS (Chemical Abstracts Service). Cerca de 100.000 compostos são produzidos deliberadamente e utilizados para diversos fins no planeta, sendo que aproximadamente 3.000 destes compostos são produzidos em larga escala e atingem a quantidade de 500.000 kg por ano. Porém, menos da metade fora submetida a ensaios toxicológicos (SODRÉ et al., 2007).

A grande produção de resíduos pode ainda promover a proliferação de microorganismos, visto que muitas substâncias servem como meio de cultura para os mesmos. Além do mais, algumas substâncias provenientes dos rejeitos de fármacos (como hormônios, antibióticos, etc.) podem contribuir para um aumento na resistência de alguns microorganismos causadores de doenças (SANTANA, 2006).

A água é o principal elo entre o homem e as substâncias químicas tóxicas nocivas à saúde. Segundo BRITTO e RANGEL (2008), mais de 25% da população mundial sofrem com problemas de saúde ou de higiene relacionados à poluição aquática. Dados da OMS revelam que mais de 3 milhões de pessoas, morrem a cada ano, em decorrência de doenças veiculadas pela água, sendo que aproximadamente 80% de todas as doenças humanas estão relacionadas a algum tipo de contaminação decorrentes do consumo dessa substância essencial à vida (CHAVES, 2008).

A poluição do ar interior também consiste em um problema, tendo em vista que grande parte das pessoas passa a maior parte do tempo confinada em atmosferas que podem conter compostos orgânicos voláteis (COV), formaldeído, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, hidrocarbonetos e material particulado. Estes são provenientes na grande maioria, de processos de combustão como a do cigarro e, causam irritação nos olhos, além de agravar problemas respiratórios, como: asma, bronquite, pneumonia, além de poderem agravar ao câncer (BAIRD, 2002). Além disso, quando os microrganismos são transportados pelo ar, podem causar males aos seres humanos, como reações alérgicas ou até mesmo infecções graves, que, apesar de raras, podem ser fatais quando ocorrem, como é o caso de um tipo de pneumonia causada pela bactéria do gênero *Legionella* (PASCHOALINO, 2006). A concentração de contaminantes químicos e biológicos em ambientes internos chega a ser mais de dez vezes superior aos ambientes externos, devido à baixa troca de ar realizada, principalmente pelos sistemas de climatização, como os condicionadores de ar (PASCHOALINO, 2006). Grande parte dos microrganismos é patogênica, podendo se constituir em uma grande ameaça, principalmente em ambientes que requerem rigor na assepsia, como é o caso de hospitais, onde a presença de bactérias é comum em superfícies inanimadas e equipamentos (OLIVEIRA e DAMASCENO, 2010). Diante desse fato, é crescente também a produção de biocidas, utilizados no controle de microorganismos, porém, a grande maioria desses são substâncias orgânicas tóxicas a outros seres, incluindo o homem (SANTOS, 2010). É crescente o número de pesquisas que buscam viabilizar a síntese de novos materiais, capazes de minimizar os impactos causados por poluentes orgânicos tóxicos, além, de obter novos biocidas eficazes e com baixa toxicidade ao homem. Com este propósito, insere-se a síntese do semicondutor TiO_2 , que pode atuar como fotocatalisador na remoção dos orgânicos tóxicos, além de atuar como biocida inorgânico com baixa toxicidade, baixo custo e alta eficiência no combate aos microorganismos (SANTOS, 2010). Esse material atua aproveitando parte da radiação UV para desencadear a degradação de matéria orgânica e microrganismos através de um processo de fotocatalise heterogênea que consiste em um POA (Processo Oxidativo Avançado). Tais processos são conhecidos por atuarem através da geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com alto poder de oxidação que ataca qualquer espécie orgânica formando CO_2 e H_2O como principais produtos (COSTA, 2009).

A ação do TiO_2 pode ser melhorada pela sua dopagem com alguns metais, como é o caso da prata, que além de melhorar o poder fotocatalítico, possui naturalmente uma propriedade biocida (PASCHOALINO, 2006; LIU et al., 2008). Dessa forma, esse material, passa a atuar também na ausência de luz, em uma ação autolimpante (SANTOS, 2010).

O TiO_2 dopado com prata (Ag/TiO_2) pode ser obtido em diferentes teores, na forma de filmes finos ou pós, pelo método Sol-Gel. Na forma de pó esse material apresenta uma maior eficiência, devido à maior área superficial, porém existe a dificuldade de filtrá-lo após o processo, o que inviabiliza sua utilização em larga escala. Neste contexto os filmes apresentam a vantagem da possibilidade de serem suportados em substratos, facilitando o uso (ARAÚJO, 2006).

Os filmes de Ag/TiO_2 são frequentemente aplicados em substratos rígidos, o que limita sua aplicabilidade. Dessa forma, se faz necessário suportar esse material em substratos que permitam aplicá-lo nas mais variadas formas e tipos de superfícies e ambientes.

Uma solução interessante para tal problema pode estar no uso de materiais poliméricos como é o caso da borracha natural (BN), que possui elasticidade, flexibilidade, resistência mecânica e térmica, além do baixo custo, o que permite sua aplicação em uma gama de artefatos presentes nos mais diversos setores do cotidiano (HERCULANO, 2009).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Os Processos Oxidativos Avançados POA

É crescente o número de pesquisas visando novas tecnologias que buscam amenizar os impactos ambientais causados pela atividade humana. Muitos trabalhos revelam a potencialidade dos denominados “Processos Oxidativos Avançados (POA)”, que nada mais são do que processos que provocam a destruição de grande parte dos contaminantes orgânicos (ARAÚJO, 2006 e WUTKE, 2006). Estes POA são conhecidos por gerar como principal espécie, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com alto poder oxidante, para efetuar a degradação dos poluentes orgânicos refratários em uma série de reações em cadeia (AUGUGLIARO et al., 2006). A Tabela 1 apresenta algumas espécies oxidantes em água e seus respectivos potenciais padrões, onde se pode observar que a única espécie que supera o poder de oxidação do radical hidroxila é o flúor (MORAVIA, 2010; WOOD, 1998). A Tabela 2 apresenta os principais POA's, com seus reagentes e mecanismos (BAGNARA, 2011).

Tabela 1 – Comparação dos potenciais padrões de algumas espécies oxidantes.

Espécies	E° (V), 25 °C (EPH)
Flúor (F_2)	+ 2,87
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	+2,80
Oxigênio Atômico ($\text{O} (^1\text{D})$)	+2,42
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,78
Radical Hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$)	+1,70
Permanganato (MnO_4^-)	+1,49
Ácido Hipobromoso (HBrO)	+1,59
Dióxido de Cloro (ClO_2)	+1,57
Ácido Hipocloroso (HClO)	+1,49
Ácido Hipoiódoso (HIO)	+1,45
Cloro (Cl_2)	+1,36
Oxigênio (O_2)	+1,23
Bromo (Br_2)	+1,09
Radical Superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$)	+0,89
Iodo (I_2)	+0,54

Tabela 2 – Principais processos oxidativos avançados. Adaptado de (BAGNARA, 2011).

Reagentes	Mecanismo	Método
H_2O_2/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	Fenton
H_2O_2/Fe^{3+}	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + FeOOH^{2+}$ $FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^\bullet + Fe^{2+}$	Fenton – Like
$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^2 + HO^\bullet$	Fotofenton
$H_2O_2/Fe^{3+} - Oxalato$	$2[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} + O_2 \xrightarrow{h\nu}$ $2[Fe^{2+}(C_2O_4)_3]^{2-} + 4CO_2 + O_2^{\bullet-}$	UV-Vis /Ferrioxalato/ H_2O_2
$Mn^{2+}/\text{ác. Oxálico}$ /Ozônio	$Mn^{3+} + (Ac. O^{2-})_n + O_3 + H^+ \rightarrow$ $Mn^{2+} + (n-1) + (Ac. O^{2-}) + 2CO_2 + O_2 + HO^\bullet$	
$TiO_2/h\nu/O_2$	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$ $TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^- + H^+$ $TiO_2(h^+) + HO_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet$	Fotocatálise
O_3/H_2O_2	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$ $HO^- + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2^-$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^{\bullet-}$ $HO_2^- \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$ $O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet-}$ $O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$ $HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$ $HO^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	
O_3/UV	$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_l(D) + O_2$ $O_l(D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$	
H_2O_2/UV	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$	Fotólise

Os POA são processos limpos e não seletivos, que degradam inúmeros compostos, independente da presença de outros. A degradação dos poluentes se dá através de uma série de reações químicas que resultam principalmente em dióxido de carbono e água, além de promover os compostos inorgânicos ao seu estado mais estável que possui menor potencial tóxico (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). O $\bullet\text{OH}$ não é a única espécie gerada nos POA, pois inúmeras reações em cadeia podem estar envolvidas, sendo o mecanismo de geração dessas de difícil elucidação devido à complexidade. Os radicais oxidantes podem ser gerados através de vários POA, não somente em sistemas homogêneos, mas também heterogêneos, fazendo-se uso de um catalisador sólido, como é o caso da fotocatalise heterogênea, que faz uso de sólidos semicondutores ativados por radiação UV (SAUER, 2006).

2.2. A Radiação UV e Fotólise

A radiação ultravioleta (UV) consiste em uma parte do espectro eletromagnético que está situada na faixa de comprimento de onda entre 40 e 400 nm, entre os raios X e a luz visível (Figura 1). (DANIEL et al., 2001).



Figura 1 – Localização da faixa do UV no espectro eletromagnético. Adaptado de (DANIEL et al., 2001).

A radiação UV subdivide-se em quatro partes, de acordo com a faixa espectral, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Subdivisão da radiação UV de acordo com a faixa espectral.

Subdivisão da Radiação UV	Faixa espectral (nm)
UV – vácuo	40 – 200
UVC	200 – 280
UVB	280 – 320
UVA	320 – 400

Por ser uma radiação de alta energia, a luz UV tem o poder de clivar muitas espécies químicas, em um processo denominado *Fotólise*, e com isso torna-se capaz também de eliminar diversos microrganismos, como é o caso das lâmpadas germicidas que emitem radiação UVC, próximo de 254 nm. Estudos demonstraram que a radiação UV atua como germicida mudando a estrutura das bases timina da molécula de DNA dos microrganismos, ação que impede sua reprodução (WUTKE, 2006).

O termo *Fotólise* refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando uma ruptura nas suas ligações químicas. A luz é composta por determinados pacotes de energia, denominados fótons, cuja energia E (J) é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz (λ) como se pode constatar através da Equação 1 (DANIEL et al., 2001).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Onde:

- E é a energia;
- h é a constante de Planck ($6,026 \times 10^{-24}$ J s);
- c é a velocidade da luz no vácuo ($m\ s^{-1}$) e;
- λ é o comprimento de onda da luz (m).

A radiação eletromagnética é absorvida pelas moléculas na forma de fótons, os quais contêm a energia suficiente para excitar elétrons específicos e formarem radicais livres, que dão início a reações em cadeia, oxidando as moléculas constituintes da matéria orgânica a sua volta (RUBIO, 2000).

O processo de fotólise é mais efetivo quanto maior for a energia proveniente da radiação, porém, a maior parte da radiação UV é absorvida ou espalhada pela atmosfera, principalmente pela camada de ozônio (BAIRD, 2002). Dessa forma, muitos poluentes refratários não são fotolisados e persistem no ambiente por longo período de tempo. Tais reações podem ser alcançadas, mediante processos que utilizam a radiação UV aliada a algum catalisador.

2.3. Fotocatálise Heterogênea

Dentre os POA, destaca-se a fotocatálise heterogênea, processo em que é comum a utilização de sólidos semicondutores como catalisadores, que através da radiação UV proveniente de fontes artificiais ou do sol induzem a reações do tipo redox em sua superfície. Dentre os catalisadores mais utilizados, destacam-se: TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 (FERREIRA e DANIEL, 2004). O semicondutor TiO_2 é o catalisador mais investigado para fotocatálise em função da sua eficiência, além da fácil obtenção e baixo custo, podendo ser utilizado em um maior volume de pesquisas (SCLAFANI et al., 1990; SALEIRO et al., 2010). De modo geral, um material pode ser classificado quanto a sua condutividade elétrica, em três tipos: Os condutores, que apresentam níveis de energia contínuos, não havendo separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC); Os semicondutores, que apresentam uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém, os elétrons em algumas condições, podem superá-la, gerando o par elétron/lacuna; já nos catalisadores não condutores, a característica principal é a existência de uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, o que torna muito difícil a promoção eletrônica. A Figura 2 representa a diferença em energia, entre um condutor, um semicondutor e um não condutor (BUTH, 2009).

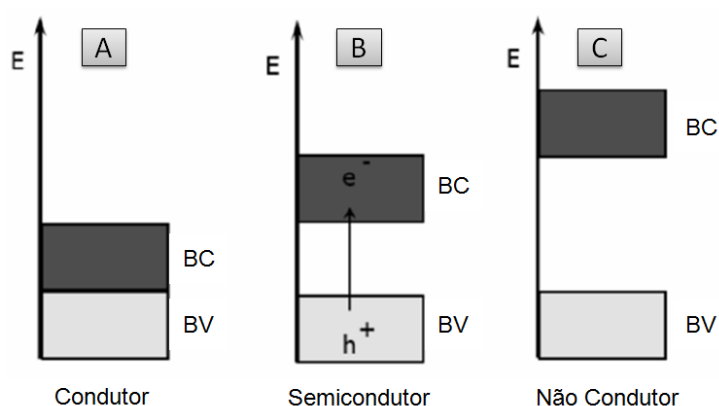


Figura 2 – Esquema representando as diferenças entre as bandas de valência e de condução entre: (A) condutor; (B) semicondutor e; (C) não condutor. Adaptado de (BUTH, 2009).

A utilização da fotocatálise heterogênea utilizando luz solar no Brasil é plenamente justificada, pois seu território está localizado em uma faixa privilegiada em relação à disponibilidade de energia solar, com uma média disponível de aproximadamente $4,0 \times 10^{22}$ J/ano, o que pode viabilizar a obtenção de processos com menores custos (FERREIRA e DANIEL, 2004).

A fotocatalise heterogênea é objeto de pesquisa em diversas partes do mundo e já vem sendo adotada como alternativa na desinfecção do ar e da água por inúmeros pesquisadores ao redor do mundo, pois apresenta um alto potencial na eliminação de resíduos tóxicos e microrganismos patogênicos (FERREIRA e DANIEL, 2004; FELTRIN, 2010; BAGNARA, 2011; MORO et al., 2012).

De acordo com BAGNARA (2011), uma das vantagens de se utilizar a fotocatalise heterogênea em relação à fotocatalise homogênea é a possibilidade de manter a reação pelo tempo em que o catalisador permanecer ativo, o que depende de cada material. Já em processos homogêneos, como os que usam peróxido de hidrogênio, por exemplo, é necessário adicionar o reagente continuamente ao meio, o que para a aplicação em grande escala torna-se desinteressante. Sistemas heterogêneos, como os que usam o TiO_2 , possibilitam ainda metodologias que visam a recuperação desse catalisador, evitando-se assim o seu descarte no efluente (ARAÚJO, 2006).

2.4. O Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um sólido semicondutor, cujo ponto de fusão é 1800°C e possui excelente propriedade de pigmentação; tem boas propriedades dielétricas; alta absorção no UV e excelente transparência no visível; insolubilidade em água; estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de ativação por luz solar; fotoestabilidade; possibilidade de imobilização em outros sólidos e ausência de toxicidade, que permite ser usado em aplicações especiais (POZZO et al., 1997; JARDIM e ZIOLLI, 1998; SANCHES et al., 2000; MILLS et al., 2003; AHN et al., 2003; SAUER, 2006; SALEIRO et al., 2010). As características do TiO_2 decorrentes de sua propriedade óptica, semicondutora e absorvedora de luz UVA e UVB, contribuem para uma gama de aplicações, que vão desde a construção de células solares, materiais anti reflexivos, protetor solar, pigmento, além da utilização como fotocatalisador e biocida, na purificação de ar em ambientes (SCLAFANI et al., 1998; MINERO et al., 1996; CHAO et al., 2003; SUMITA et al., 2002; SUNG-SUH et al., 2004).

Esse material apresenta três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita (Figura 3), sendo que apenas as formas alotrópicas anatase e rutilo, são produzidas comercialmente (SAUER, 2006; LANDMANN et al., 2012).

Segundo COSTA (2009) e, SALEIRO e colaboradores (2010), em todas as três fases do TiO_2 , o átomo de titânio está hexa-coordenado por átomos de oxigênio equidistantes, e, cada oxigênio por três átomos de titânio, sendo que as formas rutilo e anatase possuem geometria tetragonal e a bruquita é ortorrômbica, podendo ser minerais naturais ou preparadas sinteticamente.

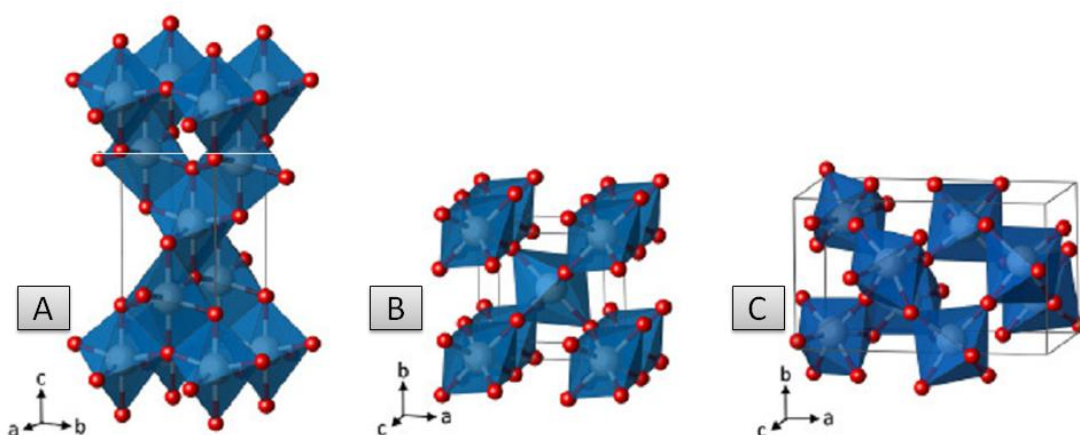


Figura 3 – Formas Alotrópicas do TiO_2 , A) Anatase; B) Rutilo e; C) bruquita. Adaptado de (LANDMANN et al., 2012).

A fase anatase é termodinamicamente menos estável que o rutilo, porém, sua formação é cineticamente favorecida para baixas temperaturas (menores que 600°C). A fase anatase possui maior área superficial e, portanto, maior quantidade de sítios ativos para adsorção e catálise. Consequentemente, concentração de impurezas, o tamanho de cristalito, tamanho de partícula e área de superfície também são afetados (SAUER, 2006).

2.5. A Ação Fotocatalítica sobre o TiO_2

O mecanismo de ação desse material é baseado no efeito fotoelétrico, onde um elétron é excitado pela aquisição de energia proveniente de um fóton. Esse fóton deve ter energia suficiente para arrancar o elétron do material, deixando-o livre, sendo a energia cinética desse elétron proporcional à energia do fóton, como mostra a Equação 2.

$$h\nu = \varphi + \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (2)$$

Onde:

- h é a constante de Planck ($6,026 \times 10^{-25}$ j s);
- ν é a frequência da radiação (s^{-1});
- φ é a função trabalho;
- m_e é a massa do elétron (kg);
- v é a velocidade do elétron ($m s^{-1}$).

A energia para arrancar esse elétron é dada por uma função trabalho φ e o excedente será proporcional à velocidade desse elétron. Assim o termo $h\nu$ (energia do fóton) é a soma da função trabalho com a energia cinética do elétron. Dessa forma, a energia cinética do elétron foto-gerado cresce linearmente com a frequência da radiação.

Quando o TiO_2 é exposto a uma fonte de radiação UV, seus elétrons (e^-) sofrem excitação por fótons com energia superior à energia do bandgap, e passam então da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna (h^+) com carga positiva de grande poder de oxidação na BV (Figura 4). A energia necessária, para transferir um elétron do patamar máximo da BV para o patamar mínimo da BC é denominada energia de bandgap ou banda proibida.

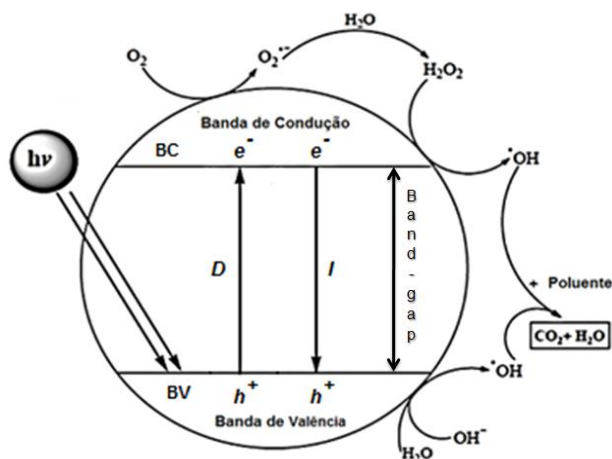
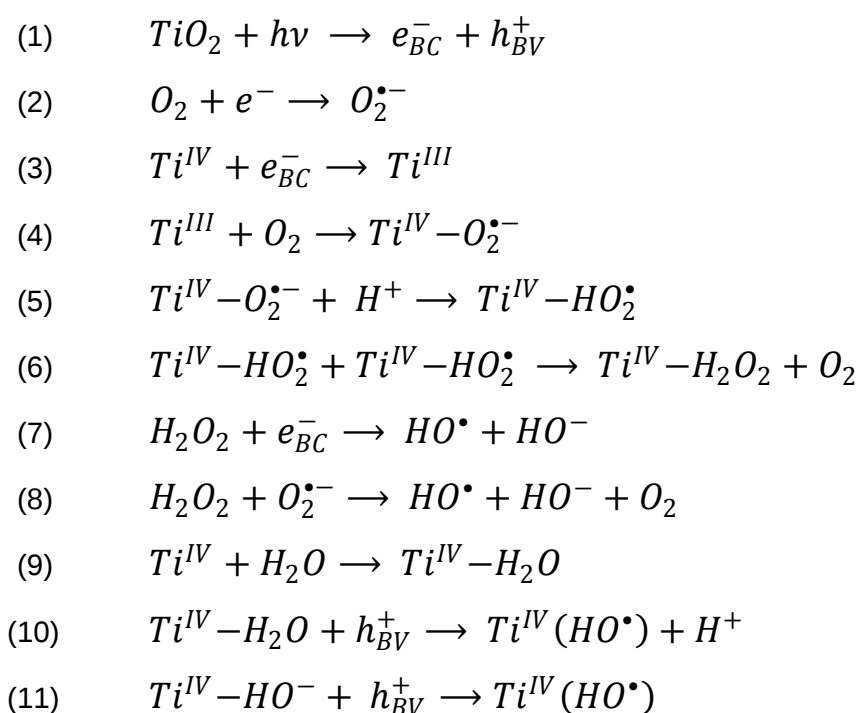


Figura 4 – Esquema representativo do processo de excitação eletrônica e transferência de carga para o meio reacional. Adaptado de (FELTRIN, 2010).

O elétron excitado representado pelo caminho direto (*D*) pode retornar à banda de valência e se recombinar com a lacuna, pelo caminho inverso (*I*), ou ainda, migrar sobre a superfície do semiconductor, onde irá reagir com espécies adsorvidas, dando sequência às reações redox (TAUCHERT e PERALTA-ZAMORA, 2004).

De acordo com FELTRIN (2010), existe uma provável sequência de reações que ocorre na superfície do semiconductor, desencadeadas inicialmente pelas espécies (e^- , h^+) geradas. Essas prováveis sequências estão representadas no esquema de reações a seguir:



O TiO_2 possui uma energia de bandgap ($E_g = 3,2$ eV), portanto, maior que o potencial redox da água ($E^0 = -2,8$ eV). Assim, tanto a molécula de H_2O como o íon (OH^-) podem ser oxidados pela lacuna (h^+) forma o $\bullet OH$ deixando o meio ácido (reação 10) (CAMPOS, 2009; YASSUMOTO et al., 2007; DANIEL et al., 2001).

Dentre as possíveis fases cristalinas do TiO_2 , a fase anatase é a que exibe a maior eficiência fotônica, o que é atribuído ao seu maior bandgap de energia, levando a um aumento do potencial redox da superfície e também, no tempo de vida das cargas formadas (SCLAFANI e HERMANN, 1998; CHAO et al., 2003; SUMITA et al., 2002; SUNG-SUH et al., 2004).

Uma explicação para a atividade fotocatalítica é que a fase anatase possui um maior número de sítios reduzidos Ti^{+3} que o rutilo, devido à redução dos sítios Ti^{+4} pelos elétrons foto-gerados. Em consequência dessa captura de elétrons foto-gerados, a velocidade de recombinação do par elétron/lacuna é diminuída, e com isso, aumenta a probabilidade de existirem mais lacunas disponíveis para que haja a formação do radical $\bullet\text{OH}$ (BALASUBRAMANIAN et al., 2004). Porém, o fator apontado como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase, é o fato de seu “bandgap” (3,2 eV, 384 nm) ser maior que o da forma rutilo (3,0 eV, 411 nm), o que contribui para que a recombinação entre elétron e lacuna ocorra com menor probabilidade (SAUER, 2006). Com o propósito de aumentar a separação entre o elétron e a lacuna, além de estender o intervalo de absorção do TiO_2 para a faixa do visível, são realizados estudos de inserção de dopantes, como outros óxidos e metais.

2.6. A Ação da Prata sobre as Propriedades do TiO_2

A maioria dos estudos com fotocatalisadores de TiO_2 modificados com metais nobres (platina, paládio, ródio, ouro e prata) tem focado em detalhes a transferência do elétron fotoinduzido, a partir da banda de condução do TiO_2 irradiado com luz UV, levando a uma melhora na atividade fotocatalítica do material (CHO e CHOI, 2002; LI e LI, 2001). Segundo HENGLEIN, (1979); WOLD, (1993); SUBRAMANIAN e colaboradores, (2001) e; WANG, (2004), metais nobres têm altas barreiras de Schottky e atuam como aprisionadores de elétrons, melhorando a ação do TiO_2 pelo processo de transferência interfacial de elétrons, aumentando assim o tempo de vida das lacunas. Dentre os metais nobres, a prata é a que apresenta o menor custo relativo, levando a um maior volume de pesquisas com este modificador, que têm se mostrado potencialmente eficaz na degradação de inúmeros poluentes orgânicos (SHCUKIN et al., 2004; HE et al., 2002). A Figura 5 ilustra uma partícula de TiO_2 modificado com prata, onde o papel das nanopartículas de prata no sistema heterogêneo Ag/TiO_2 é aprisionar os elétrons (e^-) emitidos pelo TiO_2 após a excitação destes pelos fótons ($h\nu$). Assim, a recombinação do par elétron-lacuna é retardada, o que melhora a atividade fotocatalítica do material (FELTRIN, 2010).

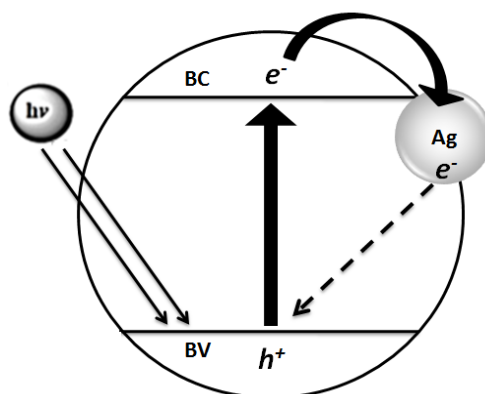


Figura 5 – Esquema representativo da criação do par elétron-lacuna em uma partícula do semicondutor dopado com prata. Adaptado de (FELTRIN, 2010).

Porém, além da prata agir dessa forma ela possui ainda atividade *oligodinâmica*, que é a capacidade de romper membranas plasmáticas e desnaturar proteínas, podendo agir como biocida, por si só potencializando a ação do TiO_2 (SUN et al., 2008; SANTOS, 2010; EL BADAWY, 2011).

A prata tem recebido considerável atenção devido às suas atrativas propriedades, como por exemplo, possuir ação biocida tanto na forma iônica (Ag^+) quanto metálica (Ag^0). Apesar do efeito bactericida¹ e antimicrobiano dos compostos de prata ser bem conhecido, seu mecanismo de ação permanece parcialmente desconhecido, porém, já se sabe que é diferente em suas distintas formas (NETO et al., 2008).

Os íons de prata possuem uma ação bastante eficaz na proteção contra o desenvolvimento de bactérias e fungos destrutivos e causadores de odores com provas dadas contra mais de 650 tipos de bactérias e fungos, sendo uma tecnologia antimicrobiana de ocorrência natural, podendo ser uma proteção mais segura e eficaz que as soluções alternativas tradicionais (SOUTINHO, 2006).

A ação de íons Ag^+ sobre microrganismos, pode variar desde a destruição quase instantânea do mesmo em uma ação bactericida, até uma prolongada ação bacteriostática². Seus efeitos tóxicos aos microrganismos incluem desde o bloqueio dos grupos funcionais de importantes moléculas como as enzimas, polinucleotídeos, sistemas de transportes para nutrientes, até a troca ou deslocamento de íons essenciais e rompimento da integridade das membranas da célula e das organelas (XAVIER, 2008).

¹ *Bactericida (biocida): indica a ação de matar/eliminar bactérias e outros microrganismos.*

² *Bacteriostática: indica a ação de parar a reprodução das bactérias.*

Já se sabe que a prata nanocristalina é inativada mais lentamente pelos fluídos biológicos que sua forma iônica, podendo fornecer uma ação antimicrobiana mais prolongada. De acordo com MARCIANO (2008), essas partículas podem agir de três formas contra os microorganismos: 1) Com tamanhos entre 1 e 10 nm, atacam a superfície da membrana celular e atrapalham drasticamente algumas funções, como a permeabilidade e a respiração; 2) São fagocitadas pela bactéria e causam danos futuros pela interação com compostos contendo sulfato e fosfato presentes no DNA e; 3) Podem liberar íons de prata, os quais terão uma contribuição adicional ao efeito biocida.

Segundo NETO e seus colaboradores (2008), a reatividade das nanopartículas de prata está relacionada principalmente ao seu tamanho, em geral, nanopartículas de prata de 1 a 100 nm, após o contato com bactérias podem ser encontradas tanto no interior dessas como em suas membranas, porém a interação com aglomerados de prata não é observada da mesma forma.

Na busca por novos antimicrobianos, os coloides de prata despertam o interesse na comunidade científica, e nesta linha, inúmeros trabalhos sobre o nanocompósitos contendo prata têm sido publicados, sendo o estudo focado principalmente em bactérias como a *Escherichia coli*. e *Staphylococcus Aureus* (NETO et al., 2008).

LIU e seus colaboradores (2008) sintetizaram filmes finos de Ag/TiO₂ e comprovaram sua ação biocida através do contato desses com bactérias *Escherichia coli*, e, o resultado obtido através deste experimento foi justamente a inativação dos microrganismos, tendo como principal causa, o rompimento da membrana celular.

Uma vantagem interessante em se desenvolver sistemas do tipo Ag/TiO₂, que associam o efeito fotocatalítico do semicondutor à ação *oligodinâmica* do metal, promovendo a destruição (pela prata) das membranas celulares de microorganismos como bactérias, fungos entre outros, mesmo na ausência de luz, e, na presença de luz a ação catalítica do TiO₂ mineraliza os resíduos, formando assim um sistema autolimpante (SANTOS, 2010).

As nanopartículas de prata podem ser preparadas pela redução química dos íons em solução, por um agente redutor, como por exemplo, o borohidreto de sódio em fase aquosa (SABATINI, 2007).

A modificação do TiO_2 com prata pode ser realizada pelo método Sol – Gel, que possibilita a inserção da solução de nitrato de prata na solução precursora de TiO_2 , dessa forma, a prata se distribui na matriz de titânia como partículas metálicas, formando um material heterofásico (CAVALHEIRO et al., 2008²). No entanto, do ponto de vista da metodologia de obtenção, o conteúdo de prata na superfície do TiO_2 , apesar de muito reduzido, é de difícil controle, devido à foto-redução prematura dos íons Ag^+ , formando Ag^0 ainda durante o preparo dos precursores (XIN et al., 2005).

2.7. O Método Sol-Gel.

O método Sol-Gel favorece a interação entre a fase metálica e a fase óxido, promovendo o contato íntimo entre estas, em sistemas metalóxido, permitindo também modificações nas propriedades estruturais do catalisador, uma vez que os resíduos orgânicos quimicamente e firmemente ligados no gel afetam a área superficial específica dos catalisadores. Esse método permite preparar materiais com alta dispersão e controlar simultaneamente propriedades como a estrutura, textura e morfologia da fase ativa (VALENTE et al., 2005; GAVRILOV e ZENKOVETS, 1993). A palavra Sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais (de 1 a 100 nm) em um fluído, enquanto que o Gel é o resultado estrutural mais rígido dessas partículas coloidais (também conhecido como gel coloidal) (JACINTO, 2004).

A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido (como é o caso dos isopropóxidos) aparece como a mais versátil atualmente (diferente dos métodos tradicionais), pois os materiais obtidos mostram propriedades mais vantajosas, como por exemplo, a obtenção de materiais de composição uniforme e estrutura controlada (COLPINI, 2005). A velocidade de hidrólise pode ser influenciada pelo tamanho do grupo alcóxido e sua eletronegatividade, sendo o *n*-butóxido de titânio (IV) e o isopropóxido de titânio (IV), os mais utilizados atualmente (VALENTE et al., 2005). A Figura 6 ilustra, esquematicamente, as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 6 a), resultantes da polimerização do monômero.

Dependendo das condições do meio, temperatura e pH, por exemplo, essas partículas podem se ligar formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figuras 6 b e 6 c) denominadas microgel. Essas regiões crescem até a rede sólida ocupar cerca da metade do volume total (Figura 6 d). Nessa situação a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 6 e), formando uma rede contínua por todo o sistema (Figura 6 f) (COLPINI, 2005).

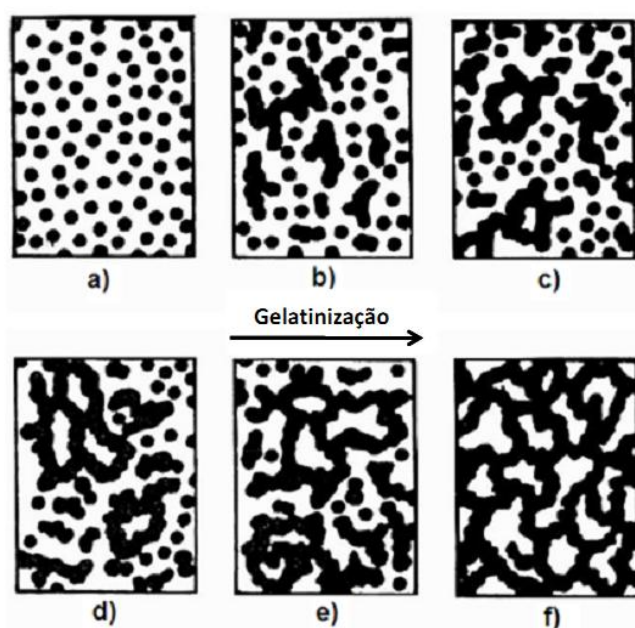


Figura 6 – Ilustra Esquema das Modificações Estruturais que Ocorrem Durante a Transição Sol-gel. Adaptado de COLPINI, 2005.

Pelo fato de se trabalhar com precursores líquidos ou organossolúveis é possível dispersar a fase promotora em nanoescala, podendo-se obter filmes sobre substratos inertes, além da possibilidade de se obter materiais particulados exibindo grande área superficial e alta porosidade através do processo de secagem dos géis sob condições supercríticas, denominado de método aerogel (HAUSINGER et al., 1998).

A alta estabilidade dos materiais obtidos através deste método possibilita suportar a fase promotora no momento da gelatinização (GONZALEZ et al., 1997). Este método envolve diversas reações desde a mistura dos precursores até o processo de calcinação (HIRATSUKA et al., 1995).

2.7.1. Reação de Hidrólise do Precursor

A reação de hidrólise se inicia com a substituição dos grupos alcóxi (-OR), por grupos hidróxi (-OH), formando precursores de hidratos de titânio e álcool (Figura 7). Alguns fatores devem ser levados em consideração, como, o tamanho do grupo alcóxi, eletronegatividade e fator estérico, pois estes influenciam na velocidade da reação de hidrólise (CAMARGO, 2005; ARAÚJO, 2006; SANTOS, 2010).

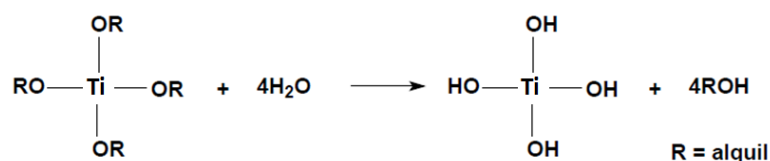


Figura 7 – Reação de Hidrólise do Alcóxi-Precursor do Dióxido de Titânio. Adaptado de (CAMARGO, 2005).

A etapa da hidrólise é a única bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes do termino da hidrólise, assim alguns grupos alcóxi podem persistir devido à hidrólise incompleta, o que torna a reação muito complexa.

2.7.2. Reação de Condensação

Como já foi dito essas reações de condensação se iniciam antes do término da etapa da hidrólise e provocam a formação das ligações $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, liberando basicamente água (Figura 8).

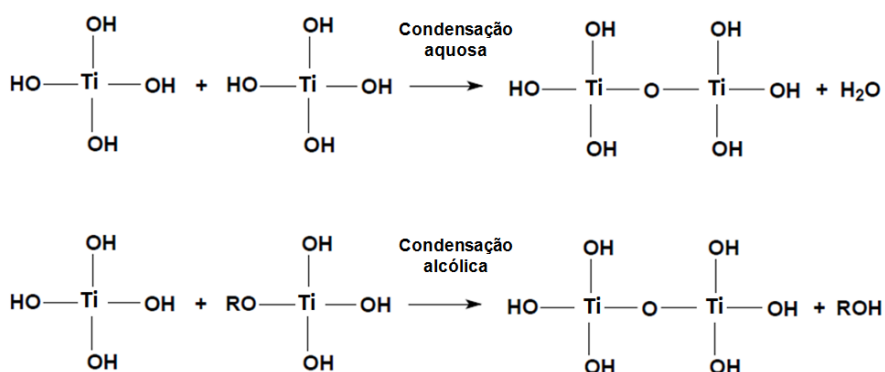


Figura 8 – Reações de Condensação do Alcóxi-Precursor do Dióxido de Titânio. Adaptado de (CAMARGO, 2005).

Esta etapa, por ocorrer, simultaneamente com a reação de hidrólise, dá origem às diferentes coordenações do átomo de titânio. Como resultado, se obtém uma distribuição difusa na estrutura da cadeia, pois uma grande quantidade de terminais (-OR) permanecem ligados aos átomos de titânio (CAMARGO, 2005; ARAÚJO, 2006; SANTOS, 2010). Tanto a reação de hidrólise como a reação de condensação formam núcleos de partículas primárias (sol) que irão se desenvolver em agregados de partículas (gel).

2.7.3. Reações de Poli Condensação

Esta reação origina uma rede de múltiplas ligações Ti – O – Ti com condensação cruzada (Figura 9). São formadas estruturas tridimensionais, com propriedades determinadas pelo tamanho da partícula e extensão das ligações cruzadas das partículas, isso durante o processo de gelatinização.

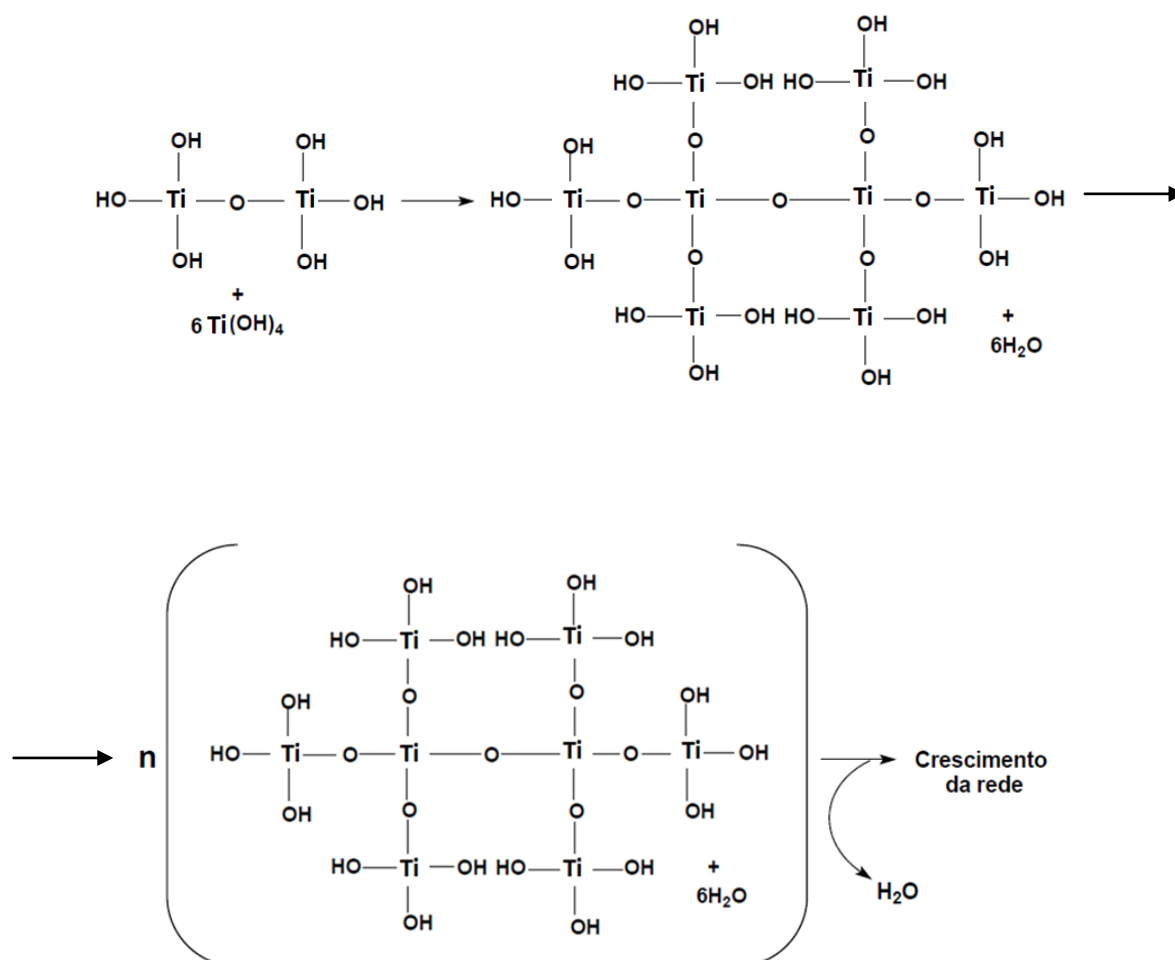


Figura 9 – Reação de Poli Condensação do Alcóxi – Precursor do Dióxido de Titânio. Adaptado de (CAMARGO, 2005).

As condições desse processo influenciam ainda a estrutura e o tamanho do poro do gel. Esta etapa é de extrema importância para a obtenção da morfologia do material, pois se trata de um processo irreversível. Alguns aspectos, como, a relação estequiométrica dos reagentes, a temperatura, o pH e a homogeneização influenciam significativamente em todo o processo até este estágio. Deste modo é possível originar variações significativas na morfologia do gel hidratado e consequentemente nas características do material final se as reações de hidrólise e poli condensação forem alteradas (CAMARGO, 2005; ARAÚJO, 2006).

2.7.4. Secagem

O gel adquire uma estrutura porosa e tridimensional após sua completa formação, devido a isso, muitos subprodutos das reações anteriores são adsorvidos nos poros internos. Os subprodutos mais voláteis são removidos resultando em um óxido ainda hidratado e contendo impurezas, denominado xerogel. É necessário que se tenha um controle minucioso nesta etapa para não haver a cristalização e consequente perda da porosidade, o que pode comprometer a morfologia do material (CAMARGO, 2005; ARAÚJO, 2006).

2.7.5. Calcinação

Na calcinação a água e os resíduos orgânicos não voláteis são removidos da estrutura polimérica do óxido hidratado dando origem ao óxido. A cristalização da fase TiO_2 somente deve ter início após a completa remoção dos subprodutos, e para isso é necessário um patamar intermediário de temperatura em rampas de aquecimento adequadas. Esse patamar de aquecimento geralmente se encontra entre 200 e 250°C, provocando a formação de um óxido amorfo que será posteriormente cristalizado a temperaturas mais elevadas. Essa temperatura de calcinação e o controle da atmosfera demandam influencia significativa na morfologia final do material e na relação entre as fases componentes (CAMARGO, 2005; ARAÚJO, 2006; SANTOS, 2010).

2.8. Aplicação do Ag/TiO₂

A aplicação do Ag/TiO₂ se dá basicamente da mesma forma que o TiO₂ puro, ou seja, na forma de pó (suspensão em meio aquoso) ou imobilizado em suportes inertes (filmes), sendo esse último mais interessante, visto que torna a fotocatalise mais prática, pois elimina as etapas de filtração (necessária quando o mesmo é utilizado em suspensão), além de tornar esse material aplicável em outro meio diferente da água, como é o caso do ar (MACEDO et al., 2006).

Na obtenção de filmes existem algumas dificuldades, como por exemplo, a aderência desses ao substrato. Assim, algumas rotas de síntese foram propostas. Para a preparação de catalisadores de Ag/TiO₂ na forma de filmes finos imobilizados em substrato inerte, se faz necessário obter características adequadas tanto da solução precursora quanto do substrato, para que o material fique aderido fortemente à superfície do suporte, condição necessária para viabilização do processo em larga escala (SONAWANE et al., 2002; ZHANG et al., 2003).

Diversas técnicas para a deposição dos filmes finos sobre o substratos podem ser aplicadas. Porém quando são adotados métodos de síntese por via química ou por soluções, as duas técnicas mais aplicadas são os processos de recobrimento por rotação (spin-coating) e por imersão (dip-coating). Estas duas técnicas utilizam pequenas quantidades de reagentes, operando com baixo custo, além disso, têm a vantagem de permitir grande reprodutibilidade nos filmes (NIYAMA et al., 2004).

Há um número considerável de pesquisas visando imobilizar materiais como o TiO₂, utilizando como substratos, diferentes tipos de substâncias, tais como vidro, silicone, metais como o aço inox, membranas de cerâmica, fibra de vidro, dentre outros (BUTH, 2009). A maioria desses suportes utilizados para a deposição de filmes finos é composta por sólidos rígidos, o que muitas vezes limita sua aplicabilidade.

Dessa forma, seria interessante a obtenção de suportes versáteis, com maior capacidade de aplicação, podendo atuar nos mais diferentes tipos de ambientes. Uma ideia interessante é a utilização de suportes poliméricos elásticos e flexíveis, como é o caso da borracha natural, que pode ser aplicada em uma gama de artefatos presentes nos mais diversos setores do nosso cotidiano.

2.9. O Látex de Borracha Natural

O látex de borracha natural (BN) produzido pela árvore da seringueira *Hevea brasiliensis* é uma suspensão coloidal de coloração branca, contendo de 30 a 40% de sólidos em forma de partículas de borracha entre outros constituintes não borracha tais como proteínas, lipídios, carboidratos, lutóides e íons metálicos, dispersos em um soro aquoso (NAWAMAWAT, et al., 2010; RIPPEL, 2005; GONÇALVES et al., 1990).

As partículas de borracha natural são constituídas pelo polímero poli (cis-1,4-isopreno) (Figura 10) contendo por volta de 1.000 unidades monoméricas, e, com massa molar média de aproximadamente $5,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ (MATOS, 2011).

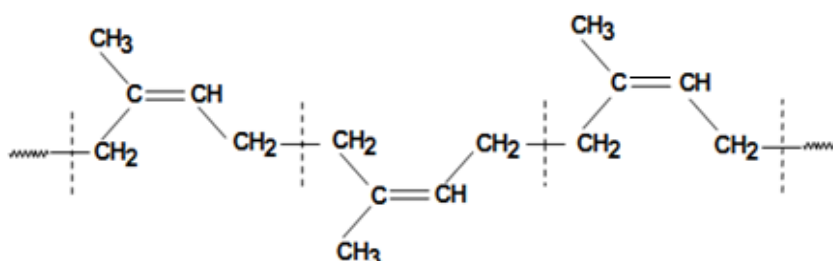


Figura 10 – Estrutura do polímero cis-1,4-isopreno, formador da Borracha Natural.

Segundo AGOSTINI (2009) as partículas de borracha são recobertas por uma camada intermediária de fosfolipídios e uma camada mais externa de proteínas, de acordo com a Figura 11.

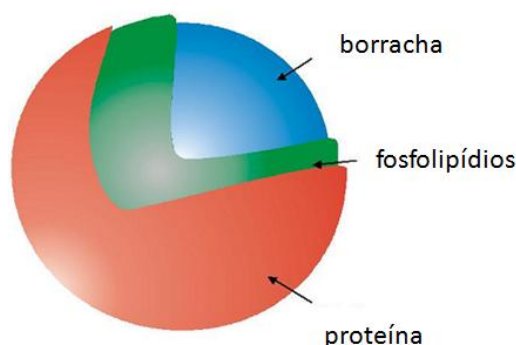


Figura 11 – Representação esquemática das camadas constituintes de uma partícula de borracha natural (AGOSTINI, 2009).

Segundo NAWAMAWAT, (2010) essas camadas externas possuem cargas, estabilizando as partículas de borracha contra a agregação prematura.

O látex depois de extraído pode ser centrifugado para se obter um melhor rendimento, podendo chegar a 60 % de partículas de borracha, além de separar alguns constituintes não borracha. Na Figura 12 pode-se visualizar as quatro frações distintas da separação (RIPPEL, 2005).

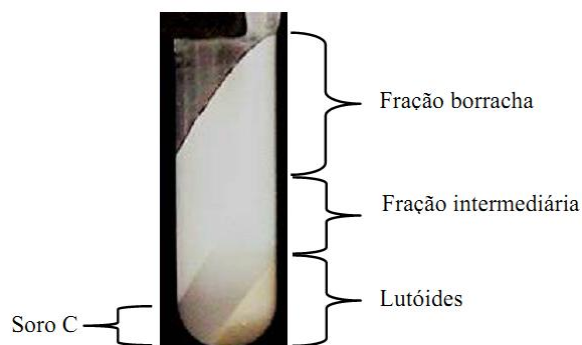


Figura 12 – Separação das diferentes frações do látex por centrifugação (RIPPEL, 2005).

A fração borracha fica na parte superior e é a mais volumosa. Contém as partículas de borracha, que são menos densas que a água e migram para a superfície. A fração intermediária contém uma mistura de partículas de borracha e um pouco do soro e é também conhecida como fração skim (“desnatada” ou “magra”). A fração aquosa abaixo da intermediária é soro que contém íons, proteínas, carboidratos, açúcares e outras substâncias solúveis (RIPPEL, 2005). A parte inferior contém os lutóides, que são constituídos de proteínas (solúveis e insolúveis), fosfolipídios e sais minerais ligados ou circundados por membranas. Os lutóides são em média, muito maiores que as partículas de borracha, com diâmetro de 2.000 a 5.000 nm, ligados por uma membrana de cerca de 8 nm de espessura também com carga negativa (AGOSTINI, 2009). As propriedades da borracha natural (BN) (resistência mecânica, resistência térmica, elasticidade, permeabilidade, degradabilidade, etc.) podem ser modificadas pela incorporação de cargas à matriz de látex, tais como argilas, mica, materiais cerâmicos, surfactantes entre outros (ESCÓCIO, 2006; VALADARES, 2005; HONORATO, 2005).

A modificação mais importante sofrida pela borracha foi o processo de vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (Vulcano – deus do fogo e do trabalho com metais), esse termo é usado para descrever o processo no qual a borracha reage com o enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

Quando um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Por outro lado, se muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido (COSTA et al., 2003).

A borracha natural constitui-se em um material de grande importância econômica, atualmente, mais de 50 mil produtos são fabricados a partir da mesma, pois as características e propriedades que os elastômeros reúnem fazem com que alcancem praticamente todos os setores da economia: automobilístico, calçadista, construção civil, plásticos, materiais hospitalares entre outros também de grande importância no dia-dia da sociedade (MARTIN, 2008).

A Tabela 4 ilustra a distribuição da borracha nos principais setores da economia mundial.

Tabela 4 - Distribuição da borracha nos principais setores da economia (MARTIN, 2008).

Atividade	Distribuição da BN (%)
Montadores de Automóveis/Sistemistas/Reposição	51
Eletroeletrônicos/Eletrodomésticos	8
Calçados	9
Mineração e Siderurgia	8
Saúde (luvas cirúrgicas/procedimentos, preservativos, tubos cirúrgicos, bicos de mamadeira e afins)	3
Entretenimento (apresentações de balões de encher, máscaras e brinquedos)	4
Outras Atividades Usuárias (petrolíferas, saneamento, construção civil e indústrias em geral)	17

Mais recentemente, como consequência de estudos realizados, e devido as suas características, como: elasticidade, plasticidade, resistência ao desgaste (fricção), impermeabilidade para líquidos e gases, biocompatibilidade, novas aplicações tem sido desenvolvidas na área da biotecnologia, através da utilização do látex de seringueira como biomaterial (MRUÉ et al., 1996, 2003, 2004; SADER et al., 2000; OLIVEIRA et al., 2003; PAULO et al., 2005; CARRETERO-GONZALEZ, 2008).

2.10. Membranas de Borracha Natural

Membranas de látex de borracha natural podem ser preparadas pelo método de casting (Figura 13), que consiste em derramar a solução (suspensão coloidal) sobre um substrato (lâminas de vidro ou placas de petri) e posterior secagem em estufa, por temperatura e tempo que podem ser variados, visando melhor adaptação às condições (FUZARI JR, 2008).

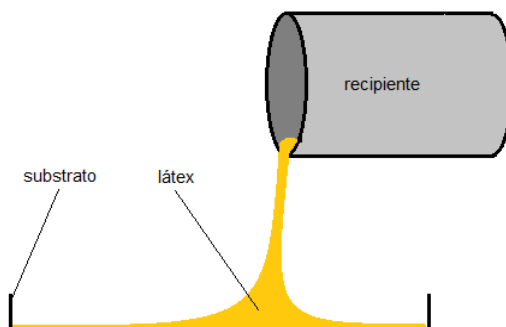


Figura 13 – Representação do método Casting para obtenção das membranas de látex.

SRIWONG e seus colaboradores (2008, 2012¹ e 2012²) utilizaram o látex de borracha natural como suporte para o TiO_2 , obtendo membranas (folhas) com diferentes composições através da filtragem da mistura (suspensão de látex com TiO_2) em funil de vidro sinterizado. Essas membranas apresentaram boa elasticidade e flexibilidade (Figura 14), além do resultado positivo frente à degradação de corantes.

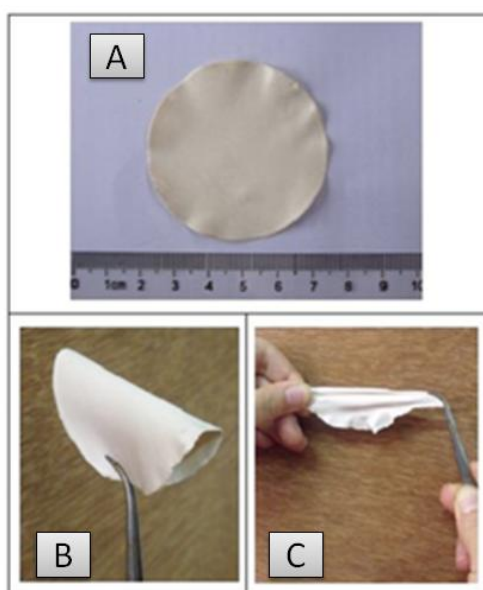


Figura 14 - (A) aparência e tamanho; (B) flexibilidade e; (C) elasticidade de membrana obtida a base de Látex e TiO_2 .(SRIWONG, et al.,2012²).

2.11. Técnicas de Caracterização

Sempre que se obtém um novo material, é necessário obter sua caracterização pelas principais técnicas de elucidação, com o propósito de verificar a relação entre estrutura e propriedade, e propor condições para suas aplicações.

2.11.1. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica na qual se avalia a variação de massa (Δm = em geral perda, mais raramente ganho de massa), sofrida por uma amostra ao ser aquecida a uma razão programada de temperatura (ΔT). À medida que ocorre algum processo, tal como: uma desidratação, decomposição, oxi-redução, com a amostra, a variação de massa (quantitativa), correspondente ao evento é medida por uma balança (termobalança) que, acoplada a um micro processador, registra uma curva de variação de massa em função da variação de temperatura ($\Delta m/\Delta T$). Esta curva apresenta uma sequência de patamares e inflexões correspondentes aos processos ocorridos, o que permite uma análise quantitativa do evento, valendo-se de cálculos estequiométricos simples, para determinação do número total de moléculas de água presentes, por exemplo, e, se estão fraca ou fortemente ligadas ao composto em estudo. Pode-se também avaliar se o processo de decomposição se dá em uma ou mais etapas, e se em várias etapas, quais fragmentos estão sendo eliminados. Pode-se ainda, determinar o grau de pureza da amostra e a natureza do resíduo formado, bem como a temperatura necessária para isso, entre outras possibilidades. As curvas de TG permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo.

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, na medida em que ela é aquecida ou resfriada. Além disso, a atmosfera tem papel importante nas reações ocorridas, dessa forma, pode-se fazer uso de gases de purga oxidantes (ar sintético) ou inertes (N_2). Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura (termopares) (Figura 15), programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (esses três últimos são realizados via software em computador).

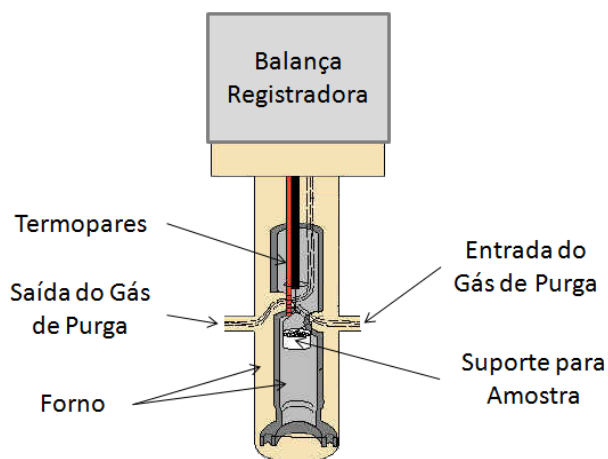


Figura 15 – Esquema representando os principais componentes de uma termobalança.

2.11.2. Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria derivada é um recurso matemático que através da derivada primeira da curva TG, transforma uma inflexão num pico, cuja área é proporcional a variação de massa ocorrida, além de mostrar os limites de temperatura onde cada evento ocorre, assim como a temperatura do pico máximo, que indica a inflexão máxima da curva. Essa ferramenta permite ainda a determinação do número de etapas de reação em caso de processos consecutivos.

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo ($\frac{dm}{dt}$) é registrada em função da temperatura ou tempo (Equação 3).

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = f(T \text{ ou } t) \quad (3)$$

2.11.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica onde mede-se a diferença de energia entre uma amostra e um material de referencia inerte, provocada por um fluxo continuo de calor (dQ / dT), em função de uma variação controlada de aquecimento ou resfriamento (ΔT). É uma técnica analisa o fluxo de calor entre uma amostra e uma referência, aquecidas simultaneamente num mesmo forno.

Quando uma amostra de um determinado material sofre uma transformação química ou uma mudança de estado físico, uma quantidade característica de calor (Q) é absorvida ou liberada, o que resulta em efeitos endotérmicos ou exotérmicos, respectivamente. Como exemplo, podemos citar a fusão pelo efeito endotérmico, ou uma oxidação ou ainda uma cristalização pelo efeito exotérmico. Já uma transição cristalina pode apresentar tanto um efeito endotérmico quanto exotérmico.

Integrando-se a área destes picos, obtém-se a variação de entalpia (ΔH) relativa ao processo, ou seja, DSC é uma técnica que fornece dados termodinâmicos do processo. A técnica de DSC possui um amplo campo de aplicações, tais como: análises de fenômenos de adsorção e dessorção, transições cristalinas, cristalização, fusão, vaporização, sublimação, degradação oxidativa, decomposição, desidratação, quimissorção, reações de oxirredução e reações no estado sólido (IONASHIRO, 2004). A Figura 16 representa as principais partes de um DSC de fluxo de calor.

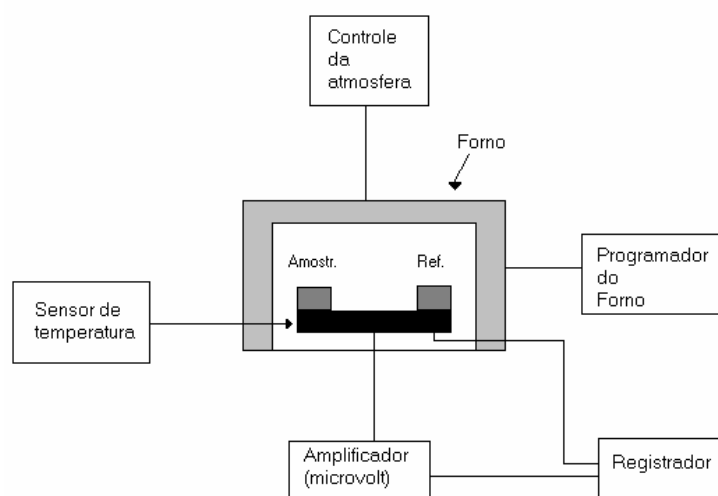


Figura 16 – Esquema representativo das principais partes de um DSC. (IONASHIRO, 2004).

2.11.4. Difratometria de Raios-X (DRX)

A Difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica não destrutiva, muito útil, eficiente e amplamente explorada na elucidação estrutural de vários materiais cristalinos. Para analisar os cristais são utilizados feixes de raios-x, com comprimentos de onda bem definidos, e, da ordem dos espaçamentos interatômico, onde os átomos na amostra funcionam como obstáculos para a radiação (RODRIGUES, 2009; BAGNARA, 2011).

Os cristais apresentam um arranjo atômico conhecido, com cela unitária repetitiva ao longo da amostra, de forma que a radiação interage com essa amostra causando o fenômeno de espalhamento elástico (sem perda de energia) ou difração. Assim, a medida dos ângulos destes raios difratados pode ser utilizada para elucidar a distância e os ângulos das ligações dos átomos nos cristais, permitindo a identificação de fases cristalinas e assim, sua estrutura (NAHIME, 2007; BAGNARA, 2011). A difração ocorre principalmente pelas interações entre as fases de duas ou mais ondas, onde a diferenças nos passos dessas ondas, produzem mudanças na amplitude das mesmas, levando a uma diferença na fase em uma interferência construtiva. Assim, um raio difratado pode ser definido como um raio composto de uma variedade de raios espalhados que reforçam um ao outro, como pode ser visto na Figura 17, que apresenta a difração dos raios-x pelo cristal (RODRIGUES, 2009; NAHIME, 2007).

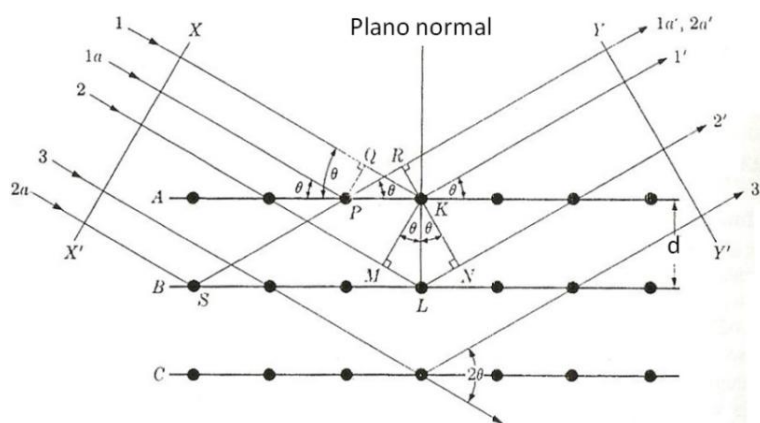


Figura 17 – Esquema da Difração de Raios-X por um Cristal. (RODRIGUES, 2009).

Um feixe de raios-X é incidido sobre um conjunto de planos atômicos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, isto ocorrerá se, a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, pois dessa forma haverá superposição construtiva, como é o caso dos feixes $1\alpha'$ e $2\alpha'$, que formam o feixe 1α , 2α (RODRIGUES, 2009; NAHIME, 2007). A lei que rege esta técnica é conhecida como Lei de Bragg, e, é dada pela Equação 4 (SCHEFFER, 2011).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

Esta equação relaciona os ângulos de difração com as medidas interplanares e com os comprimentos de ondas (λ) de raios-x, e, n é a ordem de reflexão, que pode ser representada por qualquer número inteiro (1,2,3,...) consistente com $d \sin \theta$. Se o fenômeno ocorrido não obedecer a lei de Bragg, então a interferência não será construtiva, fornecendo um feixe difratado de intensidade muito baixa. Pela incidência de um feixe de raios-x com comprimento de onda λ , bem definido, e através das medidas dos ângulos, θ , podem ser determinados os espaçamentos interplanares, d , de vários planos em um cristal, ou seja, é possível obter a elucidação estrutural (MODESTO, 2008). A expressão gráfica da técnica de difratometria de raios-X é denominada de difratogramas, onde se podem obter informações da cristalinidade da amostra (SCHEFFER, 2011).

2.11.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em muitos campos da química, ciência dos materiais, geologia e biologia, um conhecimento detalhado da natureza física da superfície de sólidos é de grande importância e, o MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais e morfológicas de materiais sólidos (DEDAVID et al., 2007). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Essa técnica fornece informações morfológicas e topográficas sobre a superfície de sólidos, necessária para se entender o comportamento da superfície. Porém um exame deste tipo é frequentemente apenas um dos passos no estudo das propriedades da superfície de um sólido (SKOOG et al., 2002). Esta técnica tem como base a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado, gerando uma série de sinais, que trazem informações sobre a superfície do material. Os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. O microscópio eletrônico (Figura 18) funciona da seguinte maneira: um feixe de elétrons é gerado por uma fonte de radiação (filamento de tungstênio ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6), por exemplo), esses elétrons são acelerados por um campo magnético e atingem a amostra, retornando como elétrons secundários ou retroespalhados atingindo o detector que envia um sinal para um processador (amplificador), gerando uma imagem que é lida no computador (monitor) (KAHN, 2004).

As imagens obtidas por MEV podem trazer informações muito importantes, e devido a isso são inúmeras as literaturas que trazem informações de caracterização de materiais expressas em MEV.

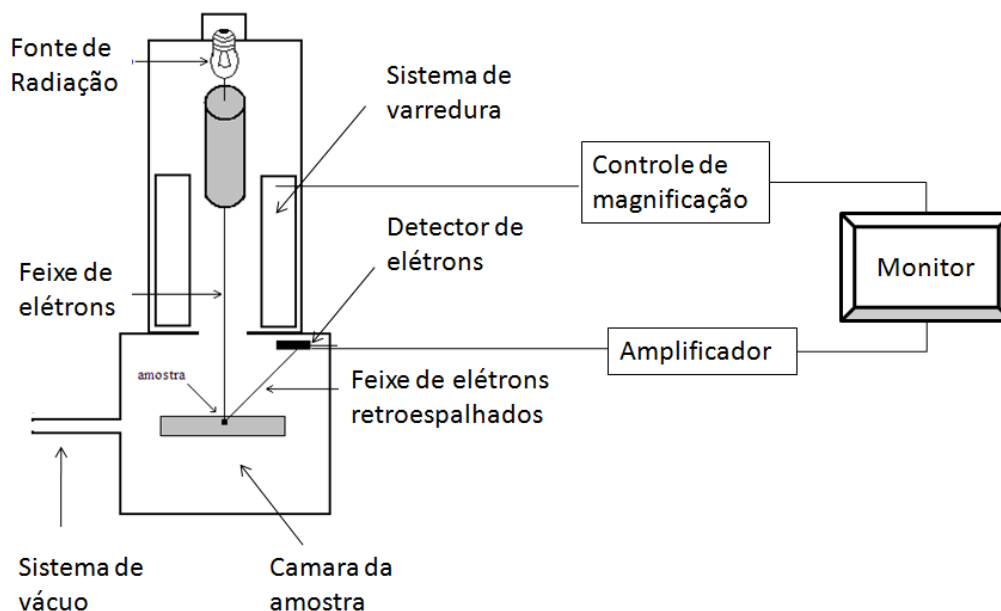


Figura 18 – Esquema Simplificado de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Adaptado de (DEDAVID et al.,2007).

2.11.6. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Esta microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica de uma amostra que é bombardeada por um feixe de elétrons. A amostra emite linhas de raios-X característicos que são específicas do seu número atômico e, seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo tal radiação (DEDAVID et al.,2007).

O feixe de elétrons possui energia suficiente para ionizar camadas mais internas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como é o caso dos elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. Quando a camada mais interna (K) perde um elétron, pelo choque com outros (provenientes do feixe de elétrons), outro elétron de camadas mais externas (M, L) decaem para preenchê-la novamente (Figura 19).

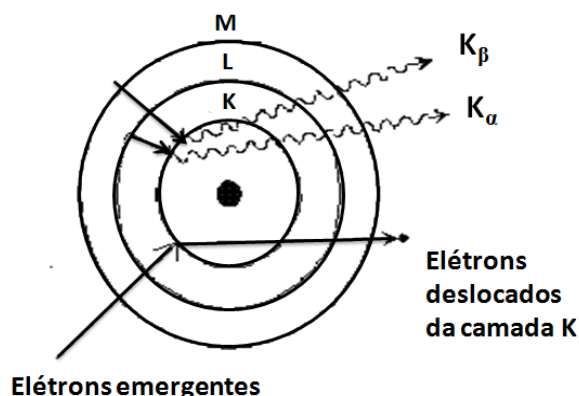


Figura 19 – Esquema simplificado representando as transições eletrônicas ocorridas na geração da análise de EDS. Adaptado de (DEDAVID et al.,2007).

Quando esses elétrons mudam para níveis mais baixos de energia, perdem um excedente desta na forma de radiação (Raios – X), sendo as radiações correspondentes às seguintes transições: $M \rightarrow K = K_{\beta}$ e $L \rightarrow K = K_{\alpha}$.

Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos existentes na tabela periódica, exceto o hidrogênio. Os raios-X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio (DEDAVID et al.,2007).

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela expressão: $E = h\nu$, onde “ h ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X podem atingir o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (DEDAVID et al.,2007).

2.11.7. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Na espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) utiliza-se a radiação eletromagnética na faixa espectral compreendida entre 200 e 780 nm. Algumas classes de moléculas podem sofrer transições eletrônicas, por absorção de energia quantizada, quando submetidas a essa radiação (NUNES, 2008).

A radiação UV-VIS possui geralmente energia suficiente para promover a excitação de elétrons de ligações e de valência n (não ligantes), para isso é necessário que a molécula contenha pelo menos um grupo funcional insaturado (como por exemplo, $C=C$, $C=O$) e, esse é o caso dos corantes, como o azul de metileno. Esses grupos são chamados *cromóforos*, sendo responsável principalmente pelas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

A Lei de Lambert – Beer (Equação 5) estabelece uma relação matemática entre a transmitância (ou absorbância) medida, a espessura da amostra (caminho óptico) e a concentração das espécies absorventes (SKOOG et al., 2006). De acordo com essa lei, quando um feixe de radiação monocromática passa num número sucessivo de moléculas absorvedoras idênticas resulta na absorção de frações iguais da energia radiante incidente.

Dessa forma, a absorbância de uma solução é diretamente proporcional à quantidade de moléculas absorvedoras no caminho óptico, sendo assim, proporcional à concentração e à extensão desse caminho.

$$A = \log \left(\frac{P_0}{P} \right) = \epsilon bc \quad (5)$$

Onde:

- P_0 é a Potência (ou intensidade) da radiação incidente;
- P é a Potência (ou intensidade) da radiação após a atenuação pela amostra;
- ϵ é a absortividade da amostra;
- b é o caminho óptico e;
- c é a concentração.

Os espectros são gráficos da absorbância (ou transmitância) versus comprimentos de onda, nos quais as características principais da banda de absorção são a sua posição e intensidade. A posição da banda de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a absorção depende da probabilidade de transição e também da energia dos orbitais moleculares (NUNES, 2008). Os espectrofotômetros para uso na região do UV-Vis apresentam basicamente cinco componentes, mostrados na Figura 20.

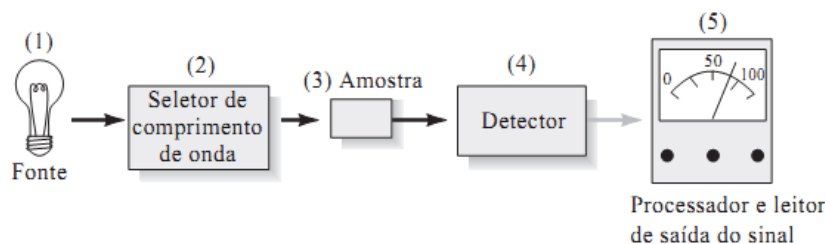


Figura 20 – Componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis. (SKOOG, et al, 2006).

Os componentes podem ser descritos como: (1) uma fonte estável de energia radiante; (2) um seletor de comprimento de onda que isola uma região limitada do espectro para a medida; (3) um ou mais recipientes para a amostra; (4) um detector de radiação, o qual converte a energia radiante para um sinal elétrico mensurável; e (5) uma unidade de processamento e de leitura do sinal, geralmente constituída por um circuito eletrônico, ou, um computador (SKOOG et al., 2006).

2.11.7. Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD)

A luz não pode penetrar em amostras sólidas opacas, pois ela é refletida na superfície, o que impossibilita a análise tradicional por UV-Vis. Sendo assim, pode-se fazer uso da técnica de ERD, para estudos e caracterização de sólidos. Em princípio, pode-se estudar não somente as propriedades ópticas, mas também, aspectos da superfície dos materiais (SCHEFFER, 2011). Materiais sólidos cristalinos puros ou incorporados em outros, possuem geralmente altas áreas superficiais e essa situação gera grandes perturbações nos espectros de absorção, devido ao espalhamento de luz (Figura 21). Isso impossibilita distinguir alguns fenômenos ligados ao espalhamento de luz: reflexão, refração e difração.

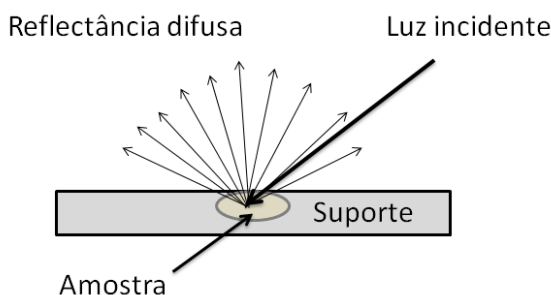


Figura 21 – Esquema representando a reflectância difusa. Adaptado de (PEVERARI, 2007).

Nesta técnica, a reflectância da amostra é obtida quando a intensidade da luz espalhada por uma camada infinitamente fina do material é comparada àquela da luz espalhada por uma camada infinita de uma referência não absorvedora de luz (branco). Dessa forma, o espectro de reflectância difusa é constituído pela razão entre a luz espalhada pela amostra e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, através da Equação 6 (SCHEFFER, 2011).

$$r_{am} = \left(\frac{I_{am}}{I_{bra}} \right) r_{bra} \quad (6)$$

Onde:

- r_{am} é a reflectância da amostra;
- I_{am} e I_{bra} são as intensidades da amostra e da luz refletida pelo banco e;
- r_{bra} é a reflectância do branco.

O composto mais utilizado como referência (branco) é o sulfato de bário $BaSO_4$, que reflete mais de 95 % da luz com comprimentos de onda acima de 250 nm (PEVERARI, 2007). Esta técnica é amplamente utilizada para obter a estrutura das bandas (níveis de energia molecular) nos materiais. Para a interpretação dos dados obtidos pela reflectância, pode-se fazer uso da teoria de Kubelka-Munk, dada pela Equação 7:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (7)$$

Onde:

- $F(R_{\infty})$ é a reflectância da amostra;
- k é a constante de absorção e;
- s é o coeficiente de espalhamento.

Através desta lei, é possível estimar o valor de bandgap do semicondutor plotando-se a raiz quadrada da função de Kubelka-Munk ($\sqrt{F(R_{\infty})}$) contra a energia de excitação do fóton emitido. Ao traçar a regressão linear no gráfico obtido, o valor em que esta intercepta o eixo das ordenadas (y), é a estimativa do valor de bandgap, como mostra a Figura 22 (SCHEFFER, 2011).

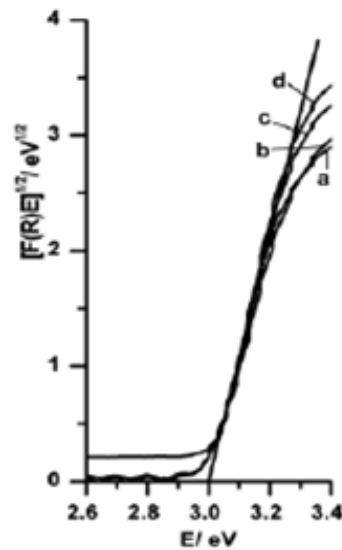


Figura 22 – Exemplo da obtenção do bandgap através da função de Kubelka Munk. Adaptado de (SCHEFFER, 2011).

Alguns equipamentos fazem simultaneamente a conversão da reflectância em absorbância, e, dessa forma, pode-se encontrar o valor do início da absorção do material, através da regressão linear da tangente à borda de absorção.

Com esse valor, é possível calcular a energia de bandgap do material, através da Equação (1) de Planck (ALVES, 2008; FELTRIN 2010):

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g} \quad \text{ou} \quad E_g = \frac{1240}{\lambda}$$

Onde:

- E_g é a energia de bandgap (em eV) do semicondutor;
- h é a constante de Planck;
- c é a velocidade da luz no vácuo e;
- λ é o comprimento de onda (em nm) encontrado pela extrapolação da tangente à borda de absorção.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar nanocompósitos formados por catalisadores de dióxido de titânio modificado com prata, suportados em látex de borracha natural, para aplicação fotocatalítica e biocida.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar os catalisadores (Ag/TiO_2) pelo método Sol-Gel com diferentes teores de prata (0,0; 0,5; 1,0 e 2,0 % em massa);
- Obter membranas de látex puro e impregnadas com os diferentes catalisadores (Ag/TiO_2);
- Caracterizar os catalisadores por TG/DTG, DSC, DRX, ERD/UV-Vis, MEV e EDS;
- Caracterizar as membranas por: TG/DTG, DSC, MEV e EDS;
- Realizar ensaios fotocatalíticos com os materiais obtidos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Equipamentos Utilizados

- Termobalança TGA-Q50 da TA Instruments. As amostras foram analisadas em atmosferas de ar sintético, com fluxo de 60 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinhos de platina (Pt) como suporte.
- Calorímetro DSC-Q20 da TA Instruments. As amostras foram analisadas em atmosfera de nitrogênio (N₂), com fluxo de 50 mL min⁻¹ razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinhos de alumínio padrão (Tzero) como suporte, nas formas aberto ou fechado (com tampa prensada).
- Forno EDG 3P - S 7000, programado com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, até atingir a temperatura de calcinação, onde se manteve uma isoterma por 4 h.
- Difratorômetro Rigaku, modelo Sistema D/MAX – 2100/PC, com radiação K_α do Cu (1,5406 Å) acelerado por um potencial de 40 kV e uma corrente de 120 mA, sendo que a radiação K_β foi filtrada pelo Fe, e, não monocromada.
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL, JSM - 6380LV.
- Espectrofotômetro Hitachi, modelo U – 3000, operando no modo varredura no intervalo de comprimento de onda de 400 a 800 nm.
- Analisador de carbono orgânico total (TOC) – Analytik Jena (modelo: Multi N/C 2100), com injeção de 250 µL no modo triplicata.
- Espectrofotômetro de reflectância difusa equipado com:
 - Detector Ocean Optics USB - 4000.
 - Fibra óptica bifurcada.
 - Lâmpada pulsada de xenônio da Ocean Optics PX2.
- Estufa com pressão reduzida ou circulação de ar forçada TE – 395 da Tecnal.
- Agitador com aquecimento 752 A da Fisatom.

4.2. Reagentes

- Isopropóxido de titânio (IV) (97 %) – Sigma Aldrich;
- Álcool Isopropílico P.A (99,5 %) – QHEMIS;
- Nitrato de prata P.A (99,8 %) – Synth;
- Ácido acético glacial (99,7 %) – F. Maia;
- Ácido nítrico (65 %) – Sigma Aldrich;
- Ácido sulfúrico P.A (95 – 99 %) – Vetec;
- Hidróxido de sódio P.A (98 %) – Vetec;
- Azul de Metileno (82 %) – Sigma Aldrich;
- Suspensão de látex a (60 %) da BDF – Comércio de Produtos Agrícolas LTDA;
- Suspensão de látex a (60 %) pré-vulcanizado da Bassan – Indústria e Comércio de Látex LTDA;

4.3. Síntese dos Catalisadores de Ag/TiO₂

Os catalisadores foram preparados pelo método Sol-Gel segundo CAVALHEIRO e seus colaboradores (2008²), a partir do precursor isopropóxido de titânio IV (Tilsp), utilizando como solvente o álcool isopropílico (CH₃CHOHCH₃) e, estabilizado com ácido acético (CH₃COOH). A modificação do catalisador com prata foi realizada a partir do nitrato de prata (AgNO₃) dissolvido em solução de ácido nítrico (HNO₃). Foram preparados catalisadores contendo 0,0; 0,5; 1,0 e 2,0 % de prata, que para uma melhor comodidade foram renomeados como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Siglas representando os catalisadores de acordo com a composição.

Catalisadores	Siglas
TiO ₂ + 0,0 % de Ag	TA00
TiO ₂ + 0,5 % de Ag	TA05
TiO ₂ + 1,0 % de Ag	TA10
TiO ₂ + 2,0 % de Ag	TA20

4.3.1. Procedimento de Síntese do Ag/TiO₂

Em um béquer de 150 mL, foi adicionado o ácido acético glacial (99,7%) sob agitação e, em seguida o isopropóxido de titânio IV (97%) em fluxo contínuo para formação de um complexo. O ácido acético age como agente complexante, controlando o processo de hidrólise, e a razão molar ácido acético/isopropóxido utilizada foi de 4:1. Após homogeneização da mistura em um tempo de aproximadamente 1 min, foi adicionado o álcool isopropílico (P.A) em razão volumétrica álcool/isopropóxido de 1:1, permanecendo sob agitação por 1 h. Após este período, foi adicionada a solução de ácido nítrico (32 % V/V), contendo o nitrato de prata previamente dissolvido, seguido de homogeneização e adição da água destilada, permanecendo então sob agitação por mais 1 h. Após o preparo da solução, a mesma permaneceu em estufa a 40 °C pelo prazo de aproximadamente 24 h, para o processo de gelificação, sendo posteriormente levado para secagem em estufa a 100 °C por mais 24. Após a secagem, o material foi triturado em almofariz de porcelana, seguido de calcinação a 450 °C por 2 horas, passando por uma nova moagem e posterior calcinação a 450 °C por mais 2 horas.

O fluxograma da Figura 23 mostra os passos seguidos na síntese para uma melhor visualização.

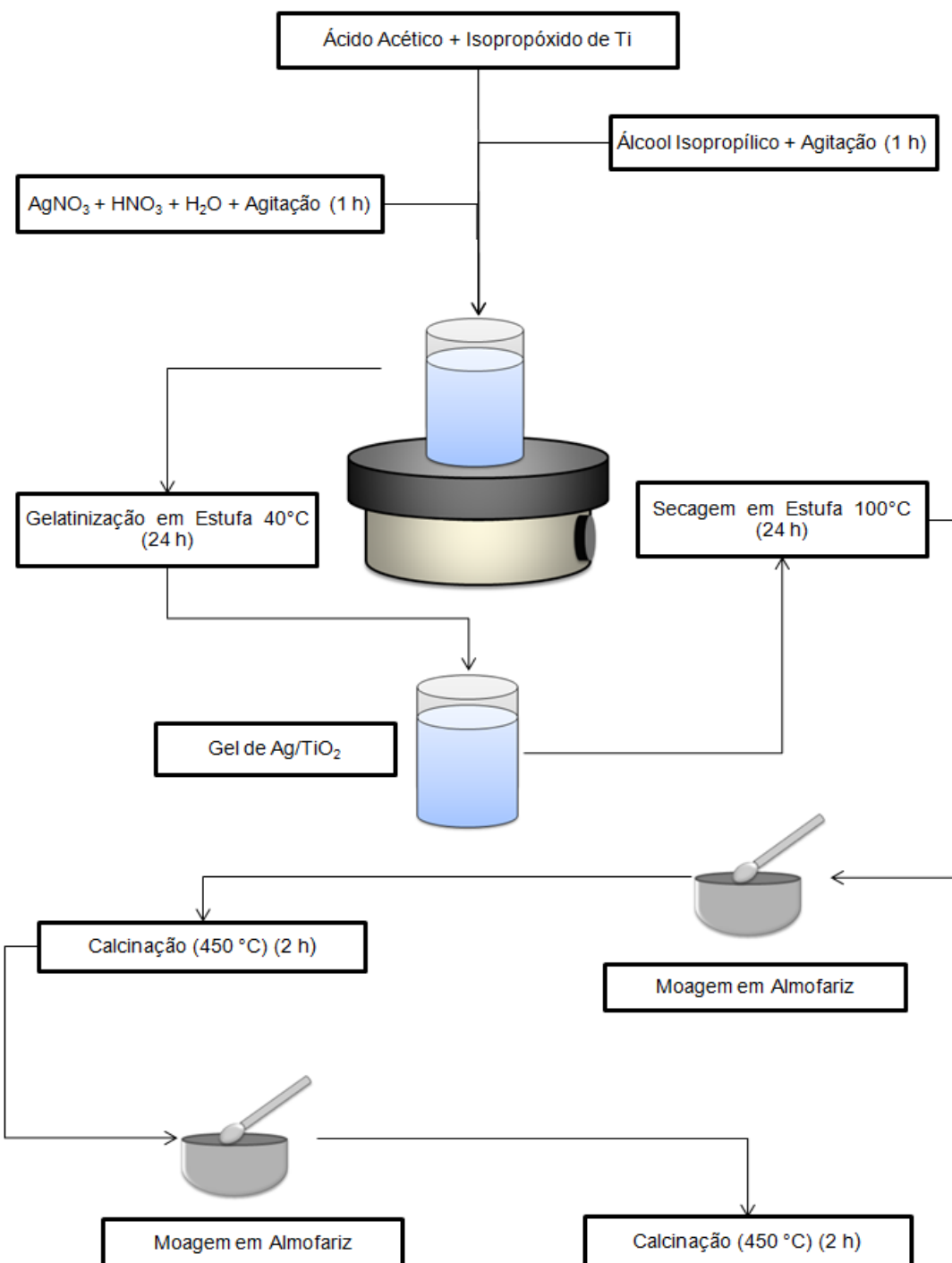


Figura 23 – Fluxograma representando as etapas seguidos na síntese do Ag/TiO₂.

A síntese foi realizada de forma a se obter a massa de 5,0 g para cada catalisador, e as quantidades de reagentes correspondentes se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 – Quantidades dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.

Catalisador	Tilsp (mL)	Ácido Acético (mL)	Álcool Isopropílico (mL)	Ácido Nítrico (mL)	Nitrato de Prata (g)	Água (mL)
TA00	18,91	16,10	18,91	1,0	0,0000	30,00
TA05	18,82	15,95	18,82	1,0	0,0395	30,00
TA10	18,75	15,90	18,75	1,0	0,0789	30,00
TA20	18,55	15,71	18,55	1,0	0,1579	30,00

4.4. Síntese das Membranas de Borracha Natural

As membranas de látex foram preparadas a partir do látex de borracha pré-vulcanizado (BASSAN), utilizando o método de casting, baseado na metodologia segundo FUZARI JR (2008). Neste procedimento as diferentes composições de látex foram derramadas sobre placas de petri com diâmetro interno de 9,0 cm, sendo posteriormente levadas para secagem em estufa a 50 °C, por aproximadamente 15 horas com circulação forçada de ar.

4.4.1. Procedimento de Síntese das Membranas

As membranas de látex foram preparadas com massa total igual a 3,0 g, contendo 15 % m/m dos catalisadores (com exceção da membrana pura). Essa quantidade de catalisador foi escolhida após testes realizados em triplicata, com vários teores de Ag/TiO₂ (10, 15, 25 e 50 %), para verificar qual dessas apresentaria uma distribuição superficial mais homogênea e suficiente para cobrir toda a extensão da placa de petri (9,0 cm). O teor de borracha seca (T_b) a partir da suspensão de látex pré-vulcanizado é de 60 %, assim, a massa de látex em suspensão (M_s) a ser utilizada foi calculada por:

$$M_s = \frac{100\%}{T_b} \cdot M_b \quad (8)$$

Onde:

- M_s é a massa de látex em suspensão a ser coletada;
- T_b é o teor de borracha seca no látex em suspensão (60 %) e;
- M_b é a massa de borracha seca presente na membrana final.

Dessa forma, para membranas contendo 15 % de catalisador, sabe-se que 2,55 g deve ser a massa de borracha seca M_b para 0,45 g do catalisador. Assim, a massa de suspensão M_s de látex foi de 4,25 g.

Pesou-se o catalisador diretamente em um béquer de 100 mL, onde foram adicionados 15 mL de solução de hidróxido de amônio a 10 % (V/V), seguido de agitação por 10 min em agitador magnético, para ambientação das partículas.

Logo após, o látex foi acrescentado a essa mistura, mantendo-se a agitação por mais 15 min para a homogeneização da mistura final. Em seguida a mistura foi derramada nas placas de petri (previamente untadas com graxa de silicone) e, levadas à estufa para secagem por aproximadamente 15 horas.

Para uma melhor visualização, o processo de obtenção é descrito no fluxograma da Figura 24.

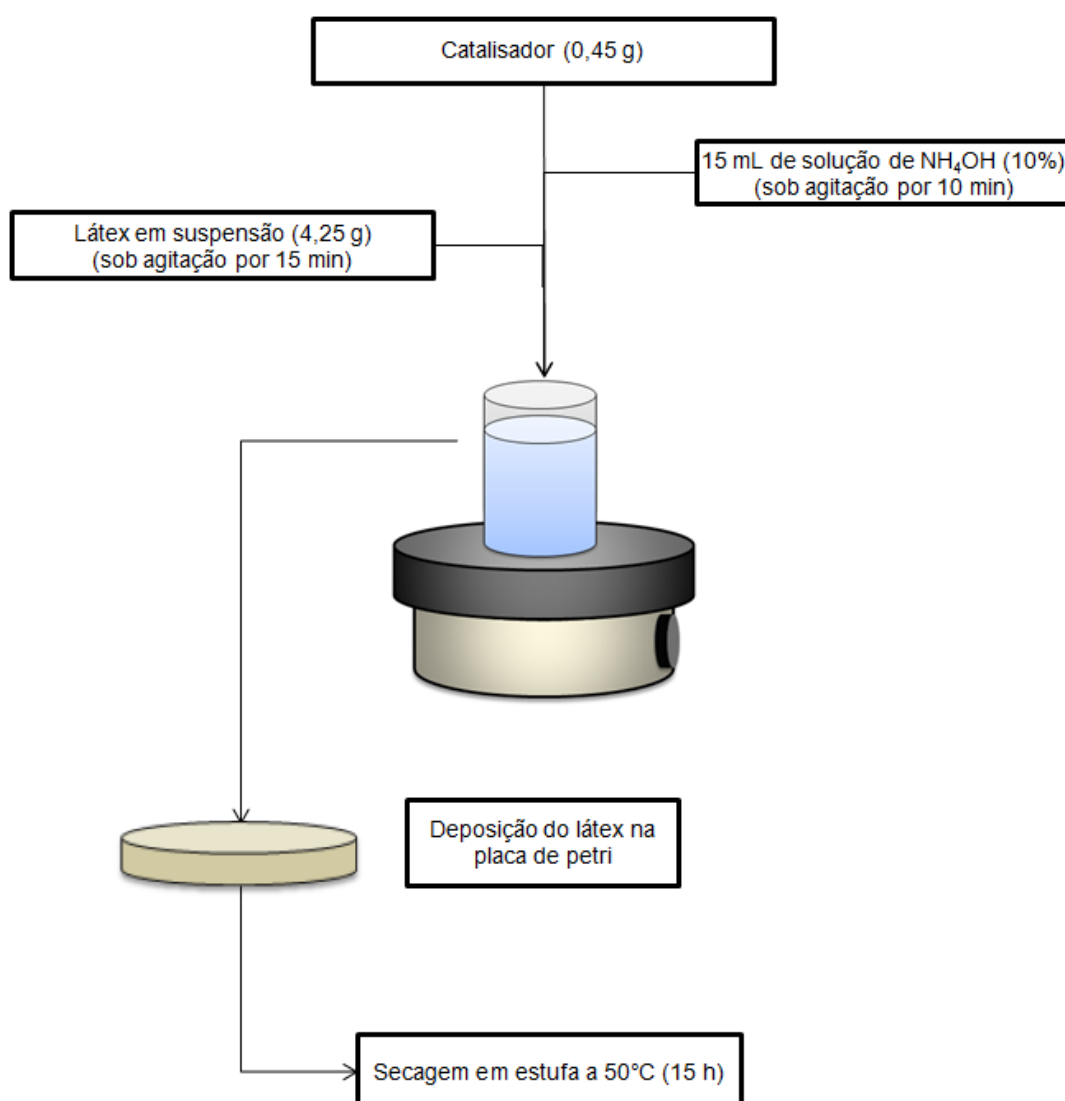


Figura 24 – Fluxograma representando as etapas da síntese das membranas de látex.

As membranas foram nomeadas de acordo com a composição, com as siglas apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Siglas representando as membranas de acordo com a composição.

Membrana	Catalisador adicionado
LTAX	Nenhum
LTA00	TA00
LTA05	TA05
LTA10	TA10
LTA20	TA20

4.5. Caracterização dos Materiais

Os catalisadores foram submetidos às caracterizações por TG/DTG, DSC, DRX, ERD/UV-Vis, MEV e EDS. As membranas foram caracterizadas por TG/DTG, DSC, MEV e EDS.

4.5.1. Obtenção das Curvas de TG/DTG

As análises de TG/DTG foram realizadas para confirmar se a calcinação dos catalisadores a 450 °C é efetiva na eliminação dos orgânicos provenientes da síntese, além da verificação da estabilidade térmica dos mesmos. Para as membranas, é possível verificar as quantidades reais de borracha e catalisador presentes, além da verificação da influencia do óxido na estabilidade térmica da borracha. Para tais análises utilizou-se um equipamento TGA Q50 da TA instruments, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 800 °C para as membranas e 900 °C para os óxidos, em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 60 mL min⁻¹, utilizando cadinho de platina como suporte. Esse equipamento pertence ao laboratório de pesquisa 3 (LP – 3) do curso de Química da UFMS.

4.5.2. Obtenção das Curvas de DSC

As análises de DSC foram realizadas para confirmar a estabilidade térmica dos catalisadores até uma temperatura acima da temperatura de calcinação (450 °C).

Para as membranas, tais análises podem confirmar se há algum tipo de interação química entre a borracha e o óxido, que possa mudar algumas de suas características, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea da borracha, que ocorre por volta de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento DSC Q20 da TA instruments, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio (N_2), com fluxo de 50 mL min^{-1} , utilizando como suporte, cadinho de alumínio padrão (T zero) com tampa prensada. Esse equipamento também pertence ao laboratório de pesquisa 3 (LP – 3) do curso de Química da UFMS.

4.5.3. Obtenção dos Difractogramas de DRX e Refinamento Rietveld

As análises de DRX foram realizadas nos catalisadores com o intuito de verificar qual é a fase do óxido, tendo em vista que o objetivo é a obtenção da fase anatase. Essas análises foram refinadas método de Rietveld, utilizando o programa DBWS-9807 e os dados disponíveis no banco de padrões de difração ICDD para as fases identificadas nas amostras de TiO_2 . O refinamento Rietveld foi realizado para verificar os parâmetros de rede dos cristais, além da influência da prata na cristalinidade do material, através da largura do pico à meia altura (da sigla em inglês FWHM - Full Width at Half Maximum) que pode ser associada ao tamanho, amorficidade e defeitos das fases. Além disso, esse refinamento permite ainda realizar a Análise Quantitativa de Fase (da sigla em inglês - QPA), que mostra as fases alcançadas bem como a porcentagem de uma fase em outra (em mol%). Para as análises de DRX foi utilizado um equipamento da marca Rigaku, modelo Sistema D/MAX – 2100/PC, com radiação K_{α} do Cu ($1,5406\text{ \AA}$) acelerado por um potencial de 40 kV e uma corrente de 120 mA, sendo que a radiação K_{β} foi filtrada pelo Fe não monocromada. Usou-se fendas divergentes de $1/2^{\circ}$, com abertura de 5 mm e fenda de espalhamento $1/2^{\circ}$, com abertura de 0,3 mm. Foi utilizado ainda um goniômetro vertical varrido no modo de tempo fixo com passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de coleta de 1 s em cada ângulo, com varredura tipo $2\theta/\theta$ no intervalo de 10 a 80° . Esse equipamento pertence ao LIEC do Instituto de Química da UNESP - Araraquara.

4.5.4. Obtenção das Curvas de ERD

As amostras de catalisador foram analisadas pela técnica de reflectância difusa utilizando-se um aparato montado no laboratório de óptica e fotônica do departamento de física da UFMS, sob a coordenação do professor Samuel Leite de Oliveira. O equipamento consiste de uma lâmpada pulsada de xenônio da Ocean Optics PX2 ligada a um detector Ocean Optics USB-4000 por uma fibra óptica bifurcada, além da utilização do software da Ocean Optics Espectra Suite, para interpretar e coletar os dados. Para análise foi empregado o sulfato de bário (BaSO_4) como referência de reflexão total. Os catalisadores foram colocados no suporte para amostras do equipamento e foram varridos pela radiação eletromagnética em comprimentos de onda entre 200 e 800 nm. As medidas de reflectância difusa das amostras nos forneceram ainda os valores de absorbância em função dos comprimentos de onda em nm e também da energia em eV. Essa técnica permite avaliar como a presença do dopante e também suas diferentes quantidades influenciam nas propriedades ópticas do material. As curvas obtidas no modo absorbância em função da energia possibilitaram a obtenção dos valores de bandgap dos materiais que foram estimados pela extrapolação da regressão linear da borda de absorção. Esses equipamentos pertencem ao Laboratório de Óptica e Fotônica do Departamento de Física da UFMS.

4.5.5. Obtenção das Micrografias de MEV

As amostras dos catalisadores foram submetidas à técnica de MEV para verificar a morfologia da superfície, bem como a distribuição dos tamanhos de partículas e, se há alguma influência da quantidade de prata nos mesmos. Além disso, é importante saber como se dá a distribuição do catalisador sobre as membranas de borracha e, se a prata exerce alguma influência nas mesmas. As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6380LV, pertencente ao departamento de física da UFMS. As amostras foram colocadas sobre fitas de carbono e depois metalizadas com ouro por evaporação de alto vácuo (“*sputtering*”), e então submetidas à análise. A ampliação das imagens foi realizada com aumentos de 200 a 100.000 mil vezes.

4.5.6. Obtenção da composição por EDS

A técnica de EDS foi realizada nos catalisadores para verificar sua composição, além de confirmar a presença da prata na superfície dos óxidos. As membranas também foram submetidas a esta análise para verificar, além da composição, como o catalisador se distribui ao longo da seção transversal da borracha. As análises de EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6380LV, o mesmo equipamento utilizado nas análises de MEV.

4.6. Testes Fotocatalíticos para os Catalisadores em Pó

Para confirmar o poder fotocatalítico dos materiais sintetizados se faz necessário testá-los frente a uma solução contendo alguma substância orgânica (surfactantes, pesticidas, medicamentos, corantes, etc.). Para tais testes foi adotado o corante azul de metileno (AM) como modelo de substância que fornece uma boa quantidade de carbono orgânico. O Azul de Metileno foi selecionado por apresentar características favoráveis, tais como: forte adsorção à superfícies de óxidos metálicos, absorção óptica bem definida e intensa, e boa resistência à degradação causada pela luz (fotólise) (CHIN *et al*, 2010). Foram utilizados 500 mL de uma solução de AM com uma concentração de 0,045 g L⁻¹ ($1,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) que fornecem aproximadamente 25 ppm de carbono orgânico total (TOC). A concentração de catalisador utilizada nos ensaios foi de 0,5 g L⁻¹. Para os testes fotocatalíticos foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 80 W (HPL-N 80W da Phillips) como fonte de radiação. A lâmpada foi acondicionada dentro de um tubo de quartzo com encamizamento para circulação de água a fim de controlar a temperatura (em aproximadamente 30 °C) através de um banho termostaticado da Marconi modelo MA – 184. Foi utilizado um frasco tipo béquer para acondicionar 500 mL de solução a ser degradada.

O reator foi montado em um ambiente fechado (caixa de madeira) para amenizar qualquer influência externa sobre os experimentos. A Figura 25 apresenta um esquema que representa os componentes e a montagem do reator utilizado.

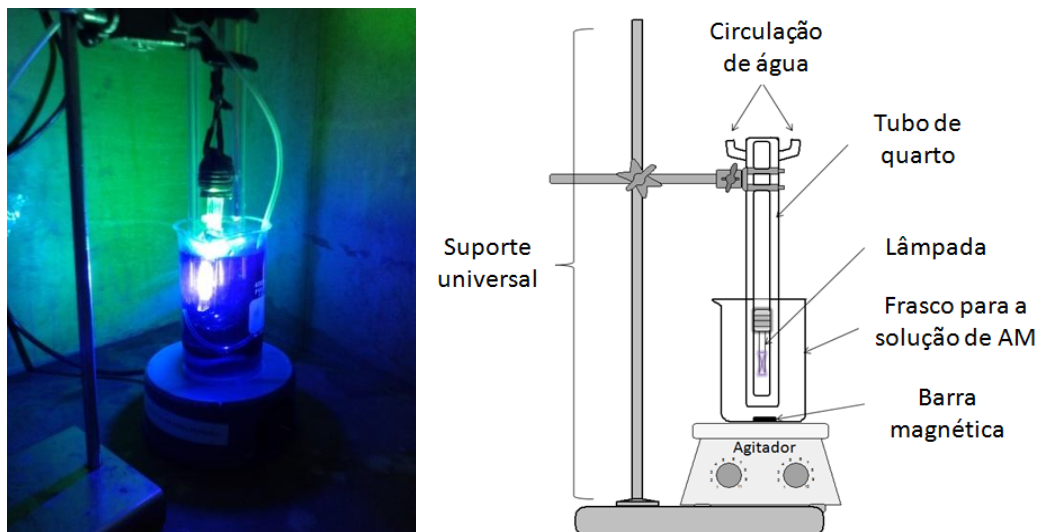


Figura 25 – Esquema representando o reator montado para os testes fotocatalíticos com os catalisadores em pó.

4.6.1. Ensaio Fotocatalítico para os Catalisadores

Nesta etapa a solução de AM (500 mL) foi adicionada ao reator iniciando-se a agitação a aproximadamente 200 rpm. Logo após (para os experimentos de fotocatalise), o catalisador foi adicionado ao sistema, que permaneceu em agitação sem a presença de luz durante 30 min, de modo a obter o equilíbrio de adsorção. As amostras foram coletadas de tempo em tempo, com retiradas de 2 mL cada, utilizando-se pipetas de vidro tipo Pasteur. Após a coleta da primeira amostra, no início da agitação chamada de amostra Pré, esperou-se o tempo de adsorção (30 min) para coletar a segunda amostra denominada T_0 . Após a coleta de T_0 (no tempo 0), a lâmpada foi acesa e, iniciaram-se as coletas das demais amostras nos tempos: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 130 min. Os intervalos entre as amostras são apresentados na Figura 26. Os ensaios de fotocatalise foram repetidos de forma idêntica para todos os catalisadores. Foi realizado ainda, um ensaio de fotólise, para avaliar qual a influência da radiação UV sobre o AM na ausência dos catalisadores.

Esse ensaio se deu da mesma forma que os ensaios de fotocatalise, porém, como não há adição de catalisador, não é necessário levar em conta o tempo de adsorção, assim, iniciaram-se as coletas a partir do T_0 .

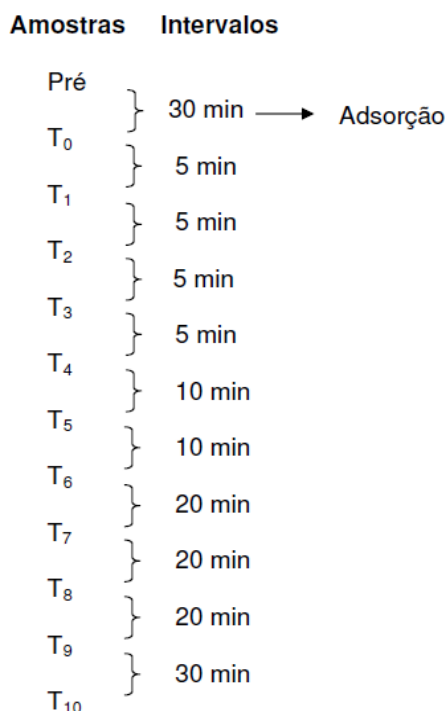


Figura 26 – Esquema representando os intervalos de tempo entre cada coleta.

O pH foi outro parâmetro testado para avaliar sua influência na degradação do AM mediante a fotocatalise. Essa influência foi avaliada apenas para o catalisador TA00, em três diferentes valores de pH (3, 7 e 10). Os resultados obtidos através desse ensaio possibilitaram a escolha do pH mais adequado para a realização da fotocatalise com os demais catalisadores. Os ajustes no pH foram obtidos com soluções concentradas de NaOH (para pH básico) e H₂SO₄ (para pH ácido).

4.6.2. Análise da Degradação do AM com os Catalisadores

O processo de degradação do AM foi monitorado pelas técnicas de espectrometria no UV-Vis e análise de TOC.

As análises de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi, modelo U – 3000 (pertencente ao laboratório de pesquisa LP – 5 da UFMS), no modo varredura, em um intervalo de comprimentos de onda de 400 a 800 nm, utilizando células (cubetas) de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As análises de TOC foram conduzidas em um analisador de carbono orgânico total (TOC) – Analytik Jena (modelo: Multi N/C 2100), com injeções de 250 µL de solução, em triplicata. Tais análises são fundamentadas na oxidação catalítica do carbono a elevadas temperaturas e na determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho.

As medidas de TOC podem indicar qual a eficiência dos catalisadores em mineralizar a matéria orgânica. A quantidade de TOC se dá pela Equação 9:

$$TOC = TC - IC \quad (9)$$

Onde:

- *TOC é o carbono orgânico total;*
- *TC é o carbono total e;*
- *IC é o carbono inorgânico (carbonatos e bicarbonatos).*

4.7. Testes Fotocatalíticos para as Membranas

Para os testes fotocatalíticos com as membranas também foi adotado o corante azul de metileno (AM) como modelo de substância orgânica a ser degradada. Foram utilizados 100 mL de uma solução de AM com uma concentração de 0,01 g L⁻¹ (3,13 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) que fornecem aproximadamente 6 ppm de carbono orgânico total (TOC).

Para os testes fotocatalíticos foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 80 W (HPL-N 80W da Phillips) como fonte de radiação. A lâmpada foi acondicionada dentro de um tubo de quartzo com encamizamento para circulação de água a fim de controlar a temperatura (em aproximadamente 30 °C) através de um banho termostatizado da Marconi modelo MA – 184. O tubo de quartzo foi colocado na posição horizontal, preso por dois suportes universais com garras. Foi utilizada uma placa de petri de 14 cm de diâmetro para acondicionar 100 mL de solução a ser degradada. O reator foi montado em um ambiente fechado (caixa de madeira) para amenizar qualquer influência externa sobre os experimentos.

A distância entre o tubo de quartzo (contendo a lâmpada) e a placa de Petri é de aproximadamente 12 cm. A Figura 27 apresenta um esquema que representa os componentes e a montagem do reator utilizado. As membranas foram cortadas de forma a facilitar a agitação, retirando-se uma parte circular do centro, de modo que a barra magnética do agitador possa circular livremente. As medidas e a forma das membranas podem ser vistas na Figura 28.

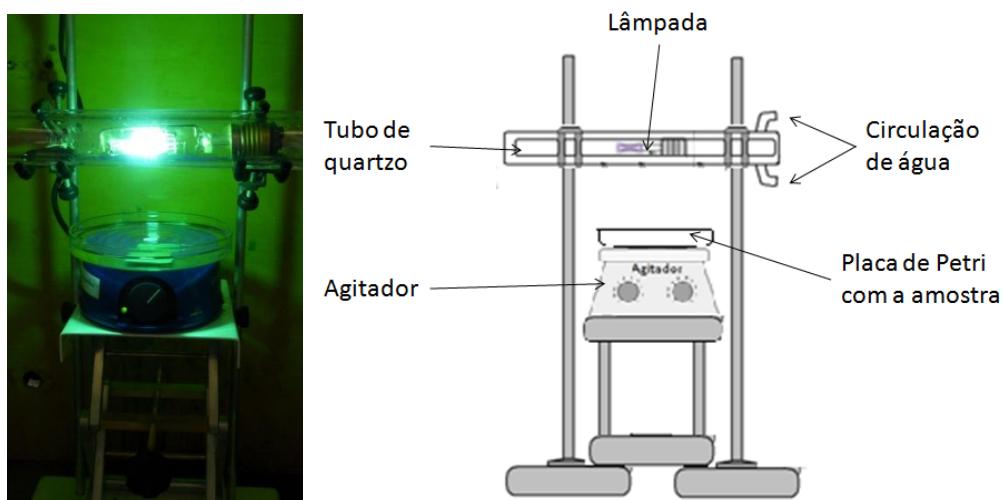


Figura 27 – Esquema representando o reator montado para os testes fotocatalíticos com as membranas.

Para evitar que as membranas se movimentassem, além de garantir que permanecessem imersas durante os experimentos, estas foram fixadas no centro da placa de Petri utilizando-se o látex 60 % (BDF) como material aderente.

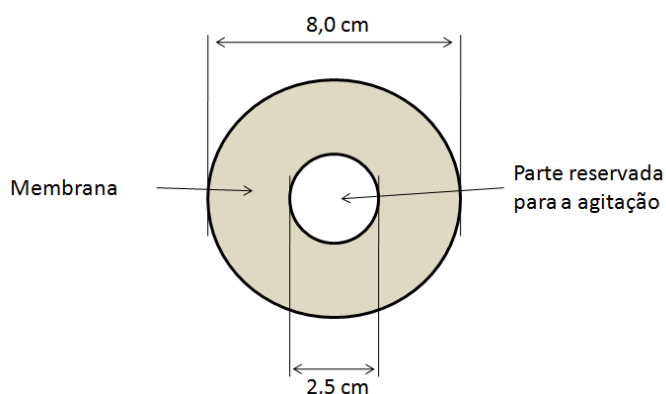


Figura 28 – Esquema representando a forma e as medidas das membranas.

Com tais medidas as membranas apresentaram uma área aproximada de $45,36 \text{ cm}^2$.

4.7.1. Ensaios Fotocatalíticos para as Membranas

Nesta etapa a membrana foi colocada na placa de Petri e, a solução de AM (100 mL) foi adicionada ao reator iniciando-se a agitação a aproximadamente 200 rpm sem a presença de luz durante 30 min, de modo a obter o equilíbrio de adsorção. As amostras foram coletadas de tempo em tempo, com retiradas de 2 mL cada, utilizando-se pipetas de vidro tipo Pasteur.

Após a coleta da primeira amostra, no início da agitação chamada de amostra Pré, esperou-se o tempo de adsorção (30 min) para coletar a segunda amostra denominada T_0 . Após a coleta de T_0 (no tempo 0), a lâmpada foi acesa e, iniciaram-se as coletas das demais amostras nos tempos: 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min. Os intervalos entre as amostras são apresentados na Figura 29.

O experimento de fotocatalise foi repetido de forma idêntica para todas as membranas. Foi realizado ainda, um ensaio de fotólise, para avaliar qual a influência da radiação UV sobre o AM na ausência dos catalisadores, além de um experimento apenas com uma das membranas (LTA00), na ausência de luz, para avaliar a adsorção. O pH foi ajustado, sendo adotado o mesmo pH da solução de AM para os experimentos com os catalisadores em pó (pH 7,0).

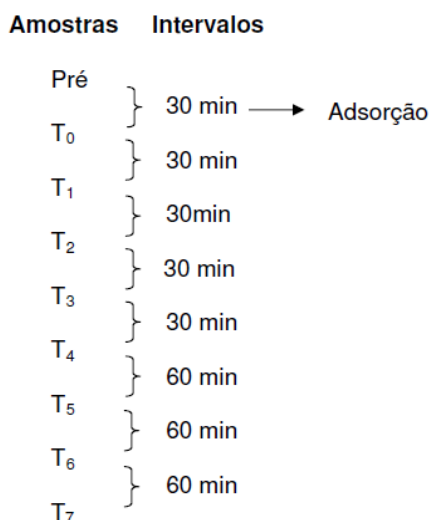


Figura 29 – Esquema representando os intervalos de tempo entre cada coleta para os ensaios com as membranas.

Para uma melhor investigação da influência da adsorção no desaparecimento do AM, foi realizado um teste, onde a membrana permaneceu imersa durante os 300 minutos, com coletas de amostras de tempo em tempo, da mesma forma que nos processos de fotocatalise, porém com exceção do Pré. Este teste foi realizado tomando-se apenas a membrana LTA00 como exemplo.

4.7.2. Análise da Degradação do AM com as Membranas

O processo de degradação do AM foi monitorado pela técnica de espectrometria no UV-Vis, realizada em um espectrofotômetro Hitachi, modelo U – 3000 (pertencente ao laboratório de pesquisa LP – 5 da UFMS), no modo varredura, em um intervalo de comprimentos de onda de 400 a 800 nm, utilizando células (cubetas) de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados Obtidos para os Catalisadores de Ag/TiO₂

Os catalisadores foram preparados nas mesmas condições, porém, o TA10, durante a síntese apresentou uma breve floculação logo após a mistura dos precursores iniciais. Esse fenômeno pode ter ocorrido provavelmente pelo início do processo de hidrólise causado durante a adição do isopropóxido de titânio ao frasco, e, foi revertido após a adição de um excedente de ácido nítrico (0,2 mL), e um excedente de álcool isopropílico (2,0 mL) ao sistema reacional.

Após a gelificação, os catalisadores TA00, TA05 e TA20 apresentaram boa transparência, enquanto o TA10 apresentou predominante coloração branca (Figura 30). Isso também pode ser consequência da adição do isopropóxido de titânio, pois foi verificado posteriormente que este atingiu a parede do frasco da mistura reacional, podendo ter hidrolisado tornando-se branco e opaco.

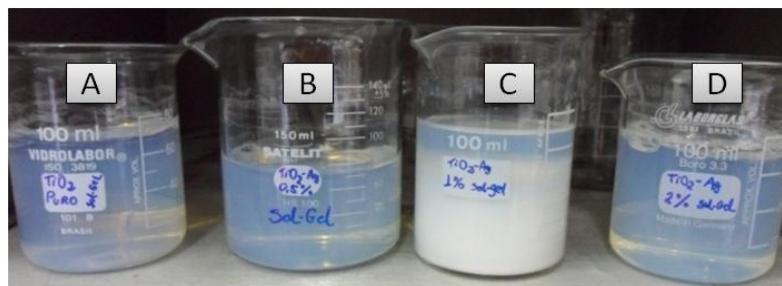


Figura 30 – Diferenças entre os catalisadores gelificados. A) TA00; B) TA05; C) TA10 e; D) TA20.

Após a calcinação dos catalisadores estes apresentaram coloração branca para os catalisadores TA00 e TA05, e, levemente acinzentada para os catalisadores TA10 e TA20, sendo mais escuros quanto maior a quantidade de prata de acordo com a Figura 31.

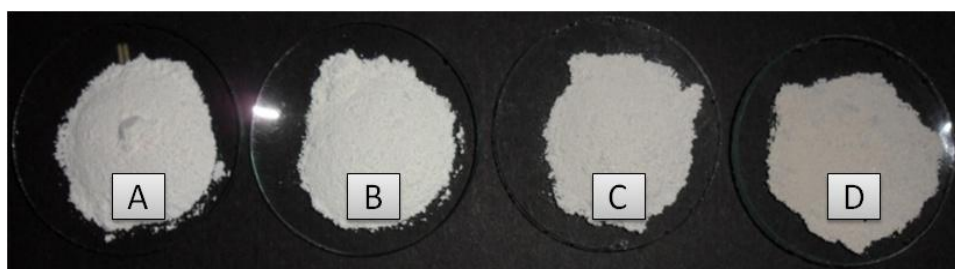


Figura 31 – Diferenças na coloração dos catalisadores em pó (A) TA00; (B) TA05; (C) TA10 e (D) TA20.

Segundo SANTOS (2010) a prata é um metal nobre facilmente foto-reduzido à sua forma metálica, assim, o escurecimento dos catalisadores é consequência redução dos íons Ag^+ do precursor da prata (Equação 10), para formarem nanopartículas de prata, e, quanto maior a quantidade de prata, maior é a intensidade da coloração.



Outra explicação para o escurecimento dos catalisadores seria a oxidação da prata na forma de Ag_2O , que se trata de um composto de coloração escura (SARTORI et al., 2008).

5.1.1. Curvas TG/DTG para os Catalisadores

Após a secagem dos catalisadores em estufa a 100 °C, estes foram submetidos à análise por TG/DTG, para verificar a presença de umidade e matéria orgânica proveniente da síntese, além é claro, de obter a melhor temperatura para a calcinação dos mesmos.

As curvas TG/DTG obtidas através dessa análise são apresentadas na Figura 32, onde se pode notar que todas as curvas TG apresentam basicamente o mesmo perfil. Note que há uma maior perda de massa para a amostra TA10, de 20,71 % contra 18,00 % para as demais amostras (TA00, TA05 e TA20) que pode ser atribuída às quantidades de HNO_3 e $CH_3CHOHCH_3$, para auxiliar na reversão do processo de hidrólise prematura, ocorrido durante a síntese.

As curvas DTG revelam a quantidade real de eventos para as perdas de massa de todos os catalisadores. Note que todas as curvas possuem três eventos, sendo que o primeiro, entre o início das curvas até aproximadamente 100 °C corresponde provavelmente à presença de umidade, sendo uma pequena parcela, visto que os catalisadores foram secos por 24 horas. A maior perda de massa pode ser atribuída provavelmente à matéria orgânica e, é representada pelos outros dois eventos, compreendidos aproximadamente entre 150 e 400 °C.

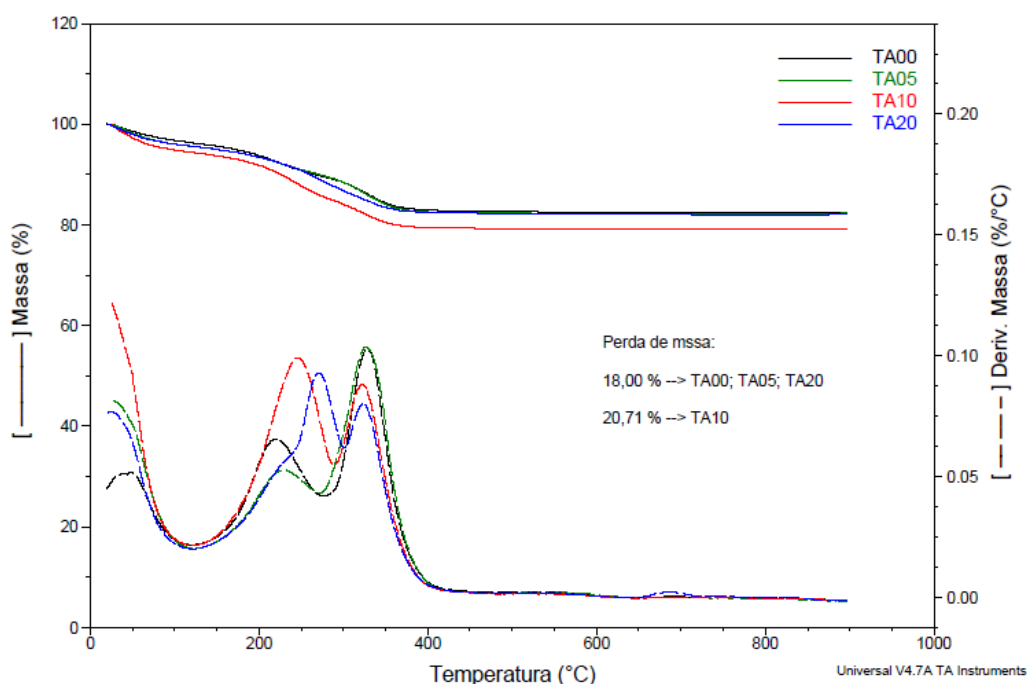


Figura 32 – Curvas TG/DTG para todos os catalisadores tratados a 100 °C em estufa por 24 h.

Esse resultado mostra que uma calcinação a 450 °C é suficiente para garantir que o material se encontre livre da matéria orgânica proveniente dos precursores. A temperatura de calcinação é um fator importante, visto que para garantir que o material seja constituído pela fase anatase, não se pode aquecê-lo a temperaturas próximas de 600 °C, pois neste ponto ocorre a transição de fase para rutilo.

A Figura 33 apresenta as curvas TG para as amostras de catalisador previamente calcinadas a 450 °C. Observe que mesmo após o aquecimento a 900 °C não há mudanças significativas de massas para nenhuma das amostras. Isso comprova que a calcinação a 450 °C foi eficaz na eliminação de praticamente toda a matéria orgânica proveniente da síntese, além disso, prova também que essas amostras são termicamente estáveis até a temperatura final da análise (900 °C).

Mesmo a perda de massa sendo pequena para todas as amostras nota-se uma singela diferença entre as curvas, sendo a perda é mais acentuada no catalisador TA00, e diminui conforme se aumenta a quantidade de prata. Isso pode ter ocorrido pela ocupação de alguns poros pela prata, impedindo assim a ocupação destes por umidade ou, qualquer outro possível adsorvato. Dessa forma, quanto maior a quantidade de prata, maior é a quantidade de poros ocupados.

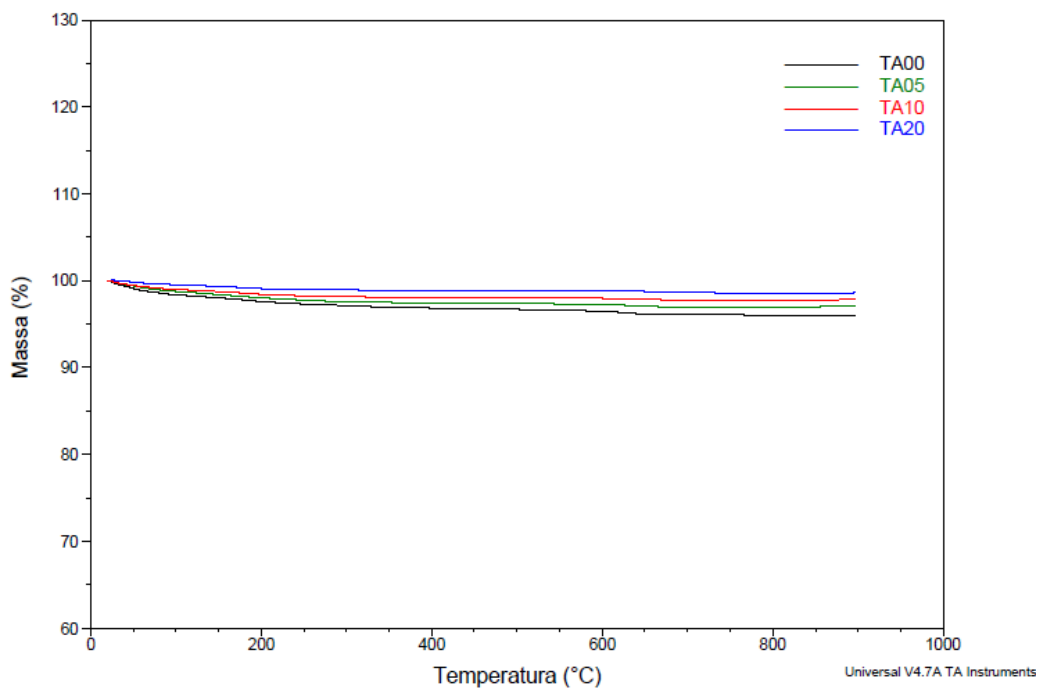


Figura 33 – Curvas TG para todos os fotocatalisadores tratados a 450 °C por 4h.

5.1.2. Curvas DSC para os Catalisadores

Observando as curvas de DSC para os catalisadores na Figura 34, pode-se notar que não há nenhum evento pronunciado, que evidencie alguma mudança na estrutura do material, como por exemplo, uma mudança de fase.

Esse resultado mostra que os catalisadores são termicamente estáveis até a temperatura de calcinação, permanecendo em sua fase de origem, mostrando que a temperatura de calcinação é a ideal, tendo em vista que mantém a identidade cristalina do material.

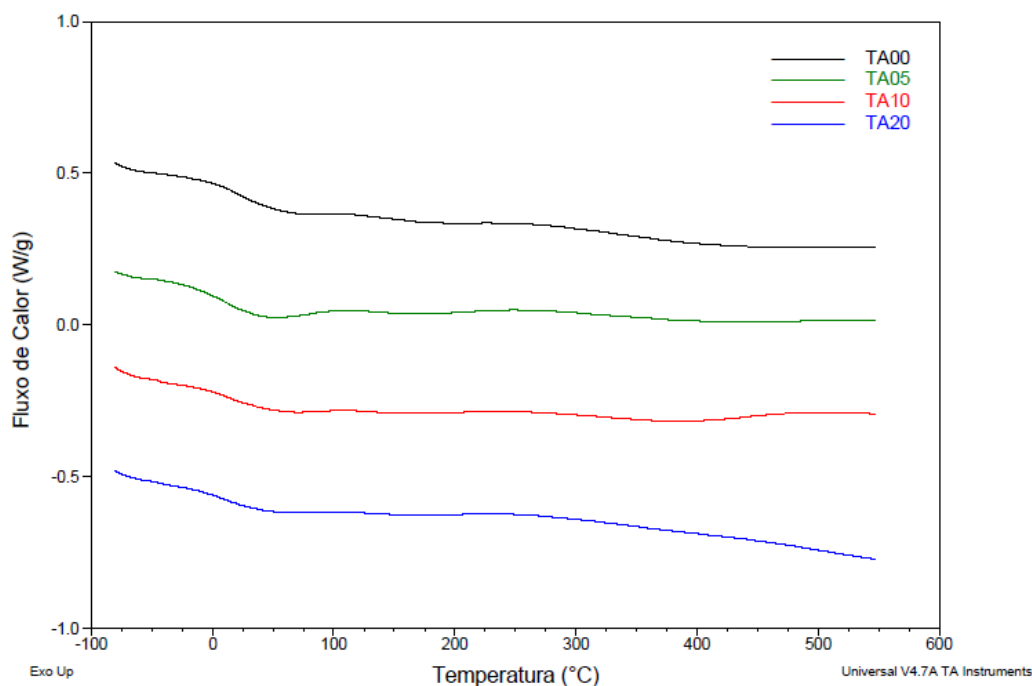


Figura 34 – Curvas de DSC obtidas para os catalisadores tratados a 450 °C por 4h.

5.1.3. Difratogramas de DRX e Refinamento Rietveld

A análise dos difratogramas permite identificar as fases e estrutura cristalina presentes nas amostras, mediante a identificação dos picos característicos de cada fase. Segundo MORO (2012), a fase anatase apresenta os principais picos característicos nos seguintes ângulos 25, 38, 48, 54, 55 e 63° (2 θ). Já a fase rutilo apresenta picos característicos principalmente em 27, 37 41, 44 (2 θ) (MATIOLI et al. 2012). Fazendo-se uso do método de refinamento (Rietveld) é possível interpretar esses padrões e observar a variação da quantidade de fases e alterações de estrutura e ainda, obter evidências dos prováveis mecanismos de formação e equilíbrio de fases que se estabelecem durante o processo de síntese, incluindo a influência dos tratamentos térmicos e efeitos da adição de modificadores, entre outros. Na Tabela 8 são mostrados os dados disponíveis no banco de padrões de difração ICDD para as fases identificadas nas amostras de TiO₂. Com base nestes modelos, as estruturas foram refinadas pelo método Rietveld para determinação dos parâmetros de rede, largura do pico à meia altura (da sigla em inglês FWHM - Full Width at Half Maximum) que pode ser associada ao tamanho do cristalito, amorficidade e defeitos das fases.

Para as fases tetragonais Anatase (An) e Rutilo (Rt) do dióxido de titânio, os parâmetros térmicos anisotrópicos e as coordenadas do oxigênio (componente z para a fase An e componentes x e y, para a fase Rt) foram também refinados.

Tabela 8 – Dados estruturais de referência para as fases identificadas nas amostras de TiO_2 modificados ou não com prata.

Identificação da Fase	Parâmetros de Célula	Coordenadas atômicas	
		Átomo de * Ti	Átomo de O
Anatase (A)	$a = b = 3.78 \text{ \AA}$	$x = 0$	$x = 0$
Composição: TiO_2	$c = 9.50 \text{ \AA}$	$y = \frac{3}{4}$	$y = \frac{3}{4}$
ICDD Ref.: 93098	$c/a = 2.513$	$z = \frac{1}{8}$	$z = 0,33$
SG: I41AmdZ	$V = 136.03 \text{ \AA}^3$	Sítio: 4	Sítio: 8
Rutilo (R)	$a = b = 4.53 \text{ \AA}$	$x = 0$	$x = 0,31$
Composição: TiO_2	$c = 2.93 \text{ \AA}$	$y = 0$	$y = 0,31$
ICDD Ref.: 53997	$c/a = 0.6468$	$z = 0$	$z = 0$
SG: P43/mnm	$V = 60.126 \text{ \AA}^3$	Sítio: 2	Sítio: 4

As Figuras 35, 36, 37 e 38 apresentam os difratogramas de raios x (DRX) para as amostras TA00, TA05, TA10 e TA20 respectivamente. Note que todas as amostras apresentam picos de fase anatase (001) e, somente a amostra TA10 apresenta o pico característico da fase rutilo (110) em $27,53^\circ$.

Todas as amostras foram calcinadas juntamente, pelo mesmo tempo, na mesma temperatura, utilizando o mesmo forno, porém, é possível notar através da Tabela 9 uma diferença na composição da amostra TA10, em relação às outras. Note que a composição das amostras TA00, TA05 e TA20 consiste apenas de fase anatase, enquanto que a amostra TA10, além da fase anatase, apresenta 4,1 % em mol de fase rutilo. Tais composições são corroboradas pelos difratogramas apresentados nas Figuras 35 a 38.

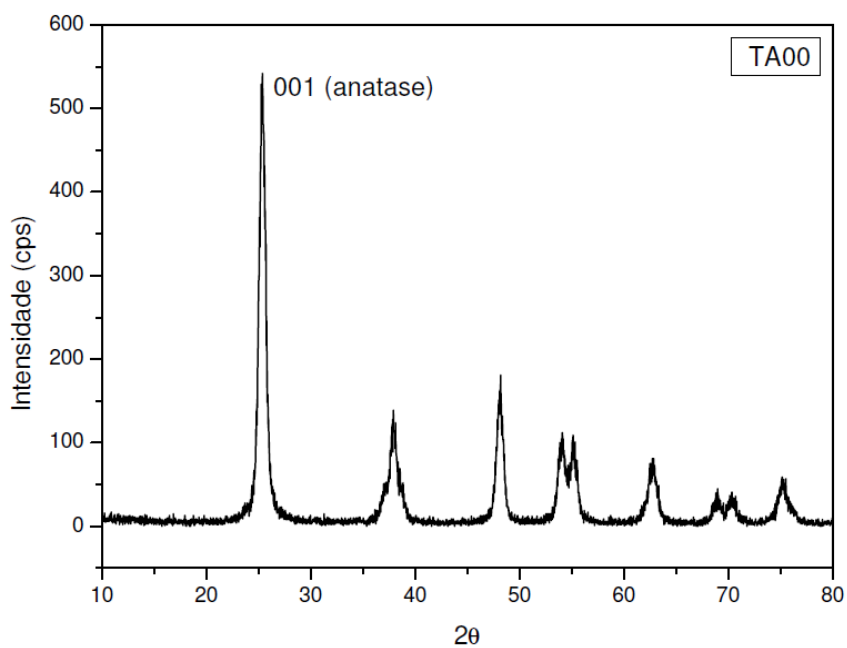


Figura 35 – Difratoograma de DRX para a amostra TA00, apresentando o pico 001, somente fase anatase.

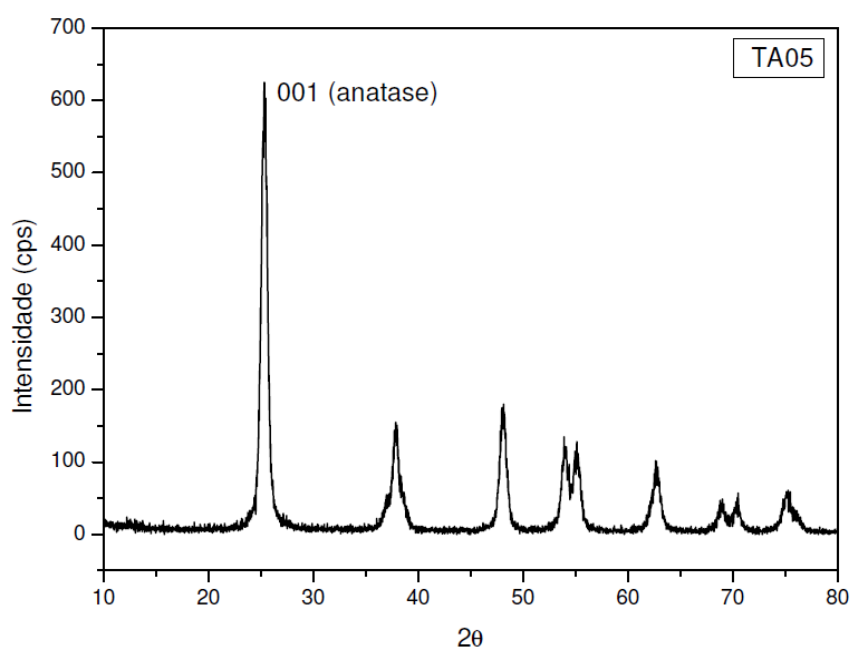


Figura 36 – Difratoograma de DRX para a amostra TA05, apresentando o pico 001, somente fase anatase.

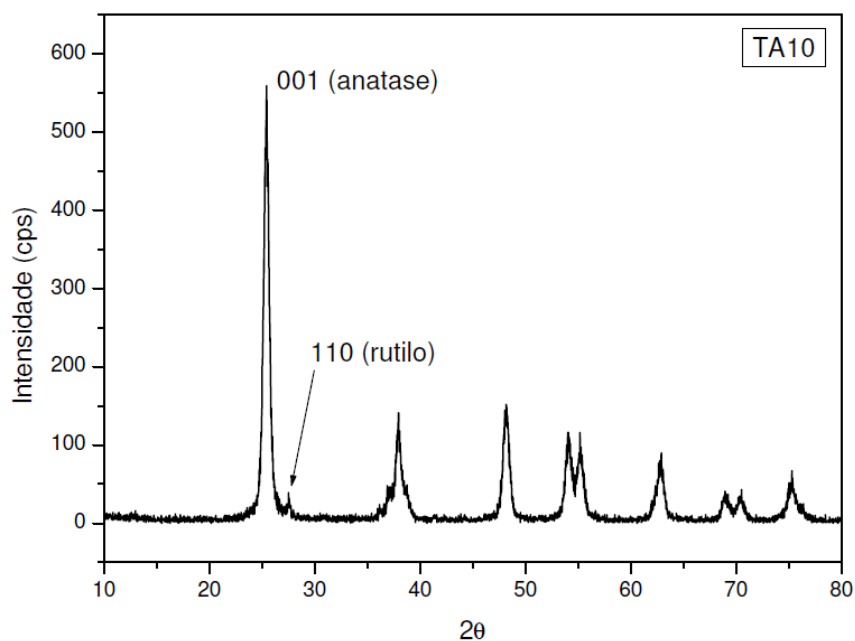


Figura 37 – Difratoograma de DRX para a amostra TA10, apresentando o pico 001 e 110, predominantemente fase anatase, com presença de fase rutilo.

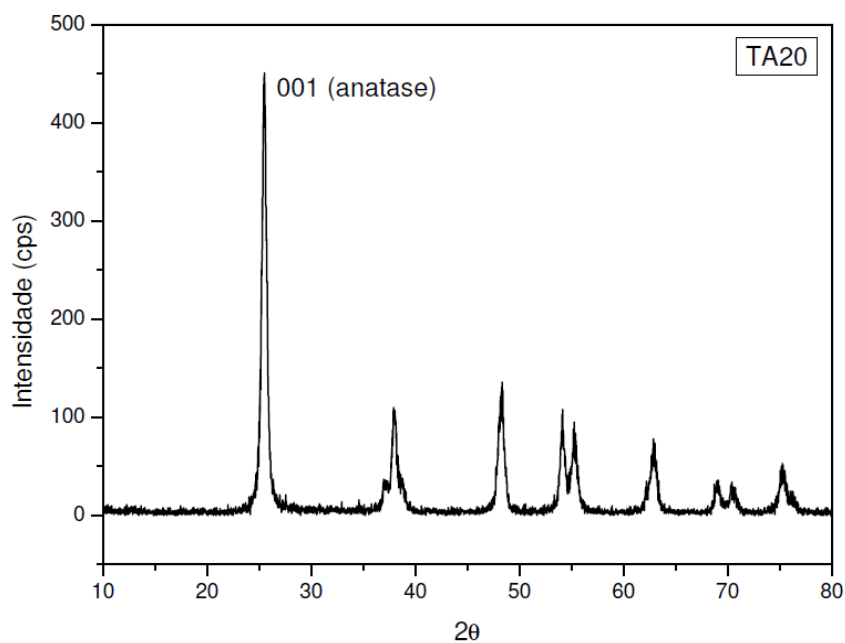


Figura 38 – Difratoograma de DRX para a amostra TA20, apresentando o pico 001, somente fase anatase.

Esse fato pode ter como causa a etapa de síntese das soluções Sol-Gel, uma vez que o isopropóxido de titânio é muito instável e se hidrolisa com facilidade em presença de umidade.

Notou-se durante a preparação desta amostra, que a parede do béquer apresentava incrustações de sólido branco, provavelmente por escorrimento do reagente no ato de sua adição, o que pode ter resultado em uma diferente cristalização durante o processo de secagem e calcinação, gerando esta quantidade de fase rutilo identificada nesta amostra. Além disso, essa amostra apresentou o problema de hidrólise prematura, necessitando de uma quantidade adicional de ácido e solvente.

A Tabela 9 mostra ainda, os fatores de qualidade de refinamento, a saber: R-WP (R-factor Weight Pondered) que significa fator R (de Refinamento) de Bragg ponderado pela massa; R-Exp (Expected Weighted Profile Factor) que é o fator do perfil ponderado esperado; e; o fator S (Godness of Fit) que significa qualidade de ajuste dado pela razão entre RWP e R-Exp ($S = RWP/R\text{Exp}$), que significa adequação dos perfis observado e calculado (SANCHES, 2011).

Observa-se que os valores de RWP se encontram próximos ao mínimo permitido estatisticamente pela qualidade dos dados coletados experimentalmente, o que resulta em valores de S muito próximos a unidade. Valores de S igual a 1 significam que o difratograma calculado pelo refinamento se adequou 100% ao difratograma observado e todos os valores extraídos nos cálculos exibem altíssimas precisão e exatidão nos valores.

Tabela 9 – *Análise Quantitativa de Fase (QPA) e Refinamento dos Fatores de Qualidade das amostras de TiO_2 pelo Método de Refinamento Rietveld.*

Amostra	QPA (mol%)	R-WP	R-Exp	S
TA00	Fase única Anatase	24,0	21.7	1.10
TA05	Fase única Anatase	23.0	20.4	1.13
TA10	4.1 mol% de Fase Rutilo	25.0	22.9	1.09
TA20	Fase única Anatase	29.1	26.0	1.12

A Tabela 10 apresenta os dados de parâmetros de rede, tetragonalidade (c/a), volume e densidade de cela unitária para as amostras de catalisador. Também são apresentados os dados de perfil do pico 001 da fase anatase (pico mais intenso), localizado em torno de 25° (2θ), com seu valor de FWHM. O fator R estrutural é associado à qualidade do modelo de estrutura cristalina obtido no refinamento.

Valores menores que 10% significam um modelo com alta adequação estrutural e os valores observados para as estruturas anatase nestas amostras mostram valores muito abaixo disso, o que reflete uma altíssima concordância dos valores obtidos com a estrutura real.

Tanto os valores do parâmetro a , como do parâmetro c tendem a se reduzir com a adição de prata. Entretanto, para a amostra TA10, o parâmetro c foge da progressão entre as amostras, o que está relacionado a um efeito anisotrópico (não simétrico entre os parâmetros a e c), provavelmente provocado pelo contato interfacial com a fase rutilo presente nesta amostra.

A tetragonalidade (c/a) está relacionada diretamente aos valores de $\Delta E_{\text{bandgap}}$, pois afeta as distâncias de ligações nas duas direções do cristal. É possível observar que a tetragonalidade tende a aumentar com o conteúdo de prata, com pequena fuga de progressão de valor na amostra TA10. Isso causa também uma variação no volume de cela unitária para esta amostra, que apresenta um valor maior do que esperado, considerando a progressiva redução observada com o aumento da quantidade de prata. Isso acaba afetando, obviamente, os valores de densidade, que se apresenta menor para esta amostra, do que o esperado na progressão de valores entre as amostras.

Tabela 10 – Parâmetros de rede refinados para a fase anatase das amostras de TiO_2 modificadas ou não com prata.

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	D (g.cm ⁻³)	FWHM Pico 001	Posição do Pico 001	Fator R
TA00	3.7843	9.5027	2.5111	136.09	3.901	0.700	25.36	3.73
TA05	3.7831	9.5023	2.5118	135.99	3.904	0.680	25.32	3.47
TA10	3.7838	9.5038	2.5117	136.07	3.902	0.610	25.41	3.65
TA20	3.7822	9.5017	2.5122	135.92	3.906	0.540	25.46	4.84

Os valores de FWHM são decrescentes, como função da quantidade de prata, o que indica um aumento de cristalinidade. Tamanhos de cristalitos maiores originam perfis de pico mais estreito, devido à menor distribuição de tamanhos em torno de um valor médio. Cristais mais ordenados estruturalmente apresentam picos estreitos e de alta intensidade, isso ocorre geralmente devido à menor quantidade de defeitos e deslocamentos de posições atômicas.

Amostras mais densas são melhores empacotadas, não restando espaços interno para relaxamento de posições atômicas, o que está em concordância com os valores de volume de cela unitária. Note que o volume médio de cela unitária do TiO_2 tende a diminuir quando o teor de prata aumenta, assim, a densidade tende a aumentar, o que pode reforçar as análises de TG desse material apresentados na Figura 33, visto que ao compactar os cristais, pode-se diminuir os espaços entre eles. Isso pode diminuir a capacidade de reter matéria orgânica, entre outros adsorvatos. A Tabela 11 mostra os mesmos dados cristalográficos visualizados na Tabela 9 acima, mas, referente à fase rutilo presente na amostra TA10, onde o pico mais intenso é o 110.

A fase rutilo é mais densa que a fase anatase e é fruto da maior organização estrutural e compactação atômica. O fator R desta fase mostra que a baixa concentração desta fase no difratograma afeta a qualidade dos cálculos, se comparada aos valores obtidos na fase anatase, mas são considerados ainda de alta qualidade.

Tabela 11 – *Parâmetros de rede refinada para a fase rutilo encontrada na amostra TA10.*

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	D (g.cm ⁻³)	FWHM	Posição	Fator – R
						Pico 110	do Pico 110	
TA10	4.5934	2.9601	0.6444	62.456	4.250	0.350	27.53	8.89

As Tabelas 12 e 13 mostram os fatores isotrópicos de temperatura (Fator B) para os átomos Ti e O na estrutura anatase e rutilo e o deslocamento do oxigênio na estrutura, em função da adição de prata. A prata não se insere nas estruturas anatase e rutilo, por se constituir uma fase metálica sem afinidade química com as fases do óxido. Como a fase metálica de prata não aparece nos perfis de difração de raios X, conclui-se que ela se distribui como clusters nanométricos, não permitindo a ocorrência de um conjunto de planos em profundidade suficientemente grande para originar um pico de difração definido. Pode ser considerada uma fase metálica amorfa dispersa na matriz de óxido cristalino.

Tabela 12 – Coordenadas Atômicas e Fator – B de temperatura para a estrutura anatase AO_2 .

Amostra	Fator B para o átomo A	Coordenada Z para o átomo O	Fator B para o átomo O
TA00	0.70	0.0841	1.15
TA05	0.55	0.0837	0.96
TA10	0.57	0.0834	1.01
TA20	0.51	0.0852	1.13

O fator B para o átomo de titânio tende a se reduzir com a adição de prata, o que corresponde a uma contração e adensamento da estrutura anatase. Fatores B baixos significam pouca mobilidade em torno de sua posição média na coordenada cristalográfica da estrutura. O fator B para os átomos de oxigênios são levemente maiores, indicando estarem um pouco mais livres na estrutura. No caso da fase rutilo, o titânio se encontra comprimido em seu sítio cristalográfico, enquanto o oxigênio pode oscilar mais. A tendência de redução da coordenada z do átomo de oxigênio na estrutura anatase indica que a estruturação e adensamento de fase são marcados pelo deslocamento do oxigênio em sua posição. Entretanto, a variação destes valores não permite interpretar adequadamente o mecanismo com que a prata auxilia na cristalização de fase, uma vez que vários deste parâmetros sofrem ação indireta do contato interfásico com os núcleos de prata.

Tabela 13 – Coordenadas Atômicas e Fator – B de temperatura para a estrutura rutilo AO_2 , encontrada na amostra TA10.

Amostra	Fator B para o átomo A	Coordenada x,y para o átomo O	Fator B para o átomo O
TA10	-0.50	0.3021	3.51

5.1.4. Resultados de ERD para os Catalisadores

Ao observar as curvas de reflectância na Figura 39, pode-se notar que a inserção de prata desloca a borda máxima de reflectância para valores maiores de comprimento de onda. Isso significa que os materiais modificados com prata têm absorção estendida até comprimentos de onda maiores, aumentando a região de absorção de luz, quando comparado ao material não modificado com prata.

Este efeito aumenta quando o conteúdo de prata é elevado, como resultado do aumento da reflectância especular.

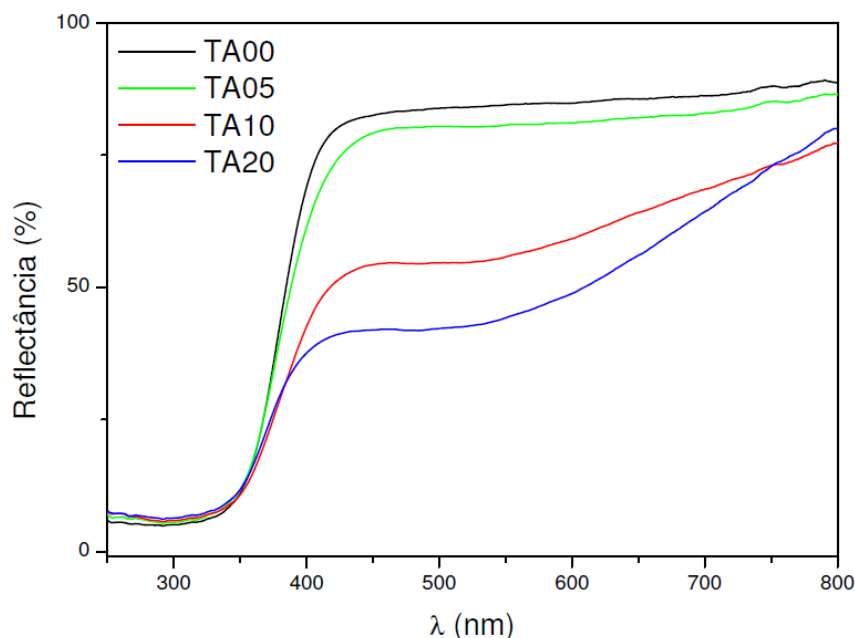


Figura 39 – Influência da prata nas curvas de reflectância dos catalisadores.

A reflectância especular é mais significativa para as amostras com maior quantidade de prata e é consequência do maior recobrimento da superfície do óxido semiconductor de TiO_2 por núcleos de prata metálica, que atuam com refletores da radiação luminosa, diminuindo assim o aproveitamento quântico. Dessa forma, a reflectância especular é um fenômeno que apresenta pouca dependência com a frequência da radiação incidente, visto que ocorre em ângulos baixos em relação a fonte de radiação, enquanto a reflectância difusa ocorre entre os ângulos 30 e 90°. Esta migração da fase metálica para a superfície ocorre devido à saturação dos poros na fase cerâmica, como resultado da maior quantidade de prata. Isso é verificado invariavelmente nos trabalhos publicados utilizando metodologia de síntese química de materiais fotocatalisadores (CAVALHEIRO et al., 2008¹; CAVALHEIRO et al., 2008²).

5.1.5. Determinação das Energias de Bandgap (E_g) por ERD

Os experimentos de espectroscopia de reflectância difusa forneceram também dados de absorbância em função da energia em eV, necessários para a obtenção das energias de bandgap (E_g) dos materiais.

Quando um semicondutor começa a absorver uma determinada radiação, significa que a energia de bandgap (E_g) foi vencida pela energia correspondente a essa radiação ($h\nu$). Assim, energia mínima para que um elétron da banda de valência chegue à banda de condução, deve ser igual à energia fornecida pelo fóton absorvido (Figura 40).

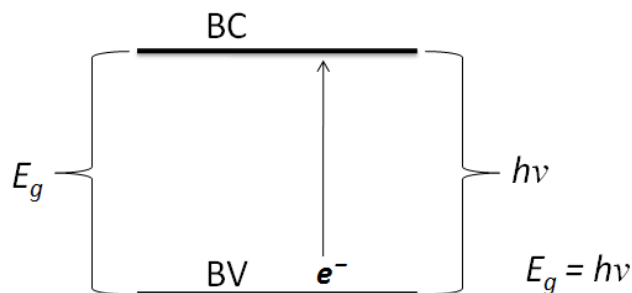


Figura 40 – Esquema representando a energia de bandgap, que deve ser vencida pela energia do fóton, para desencadear o processo fotocatalítico.

A Figura 41 mostra a sobreposição das curvas de absorbância em função da energia em eV para os catalisadores. É possível notar as diferenças entre elas, provenientes dos diferentes teores de prata. As bordas de absorção se iniciam próximo a 3,0 eV e possuem uma inclinação semelhante na parte intermediária, sugerindo assim que as energias de bandgap são parecidas para todos os catalisadores.

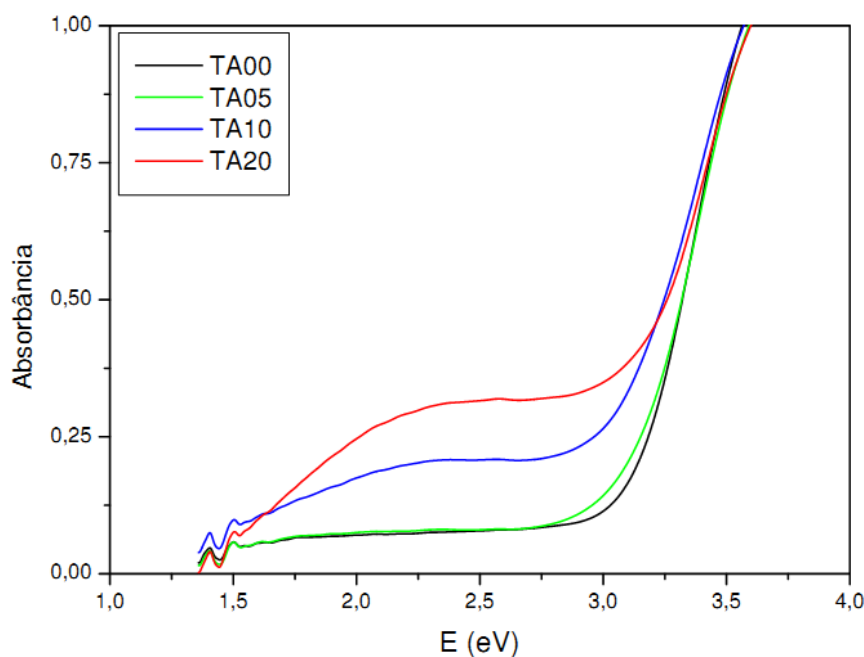


Figura 41 – Bordas de absorção dos fotocatalisadores em função das energias em eV.

Os valores de E_g foram obtidos pela regressão linear da borda de absorção para cada um dos catalisadores. A Figura 42 apresenta a extrapolação da reta tangente à curva de absorção para cada catalisador, e, os valores de E_g encontram-se no eixo X, para $Y = 0$.

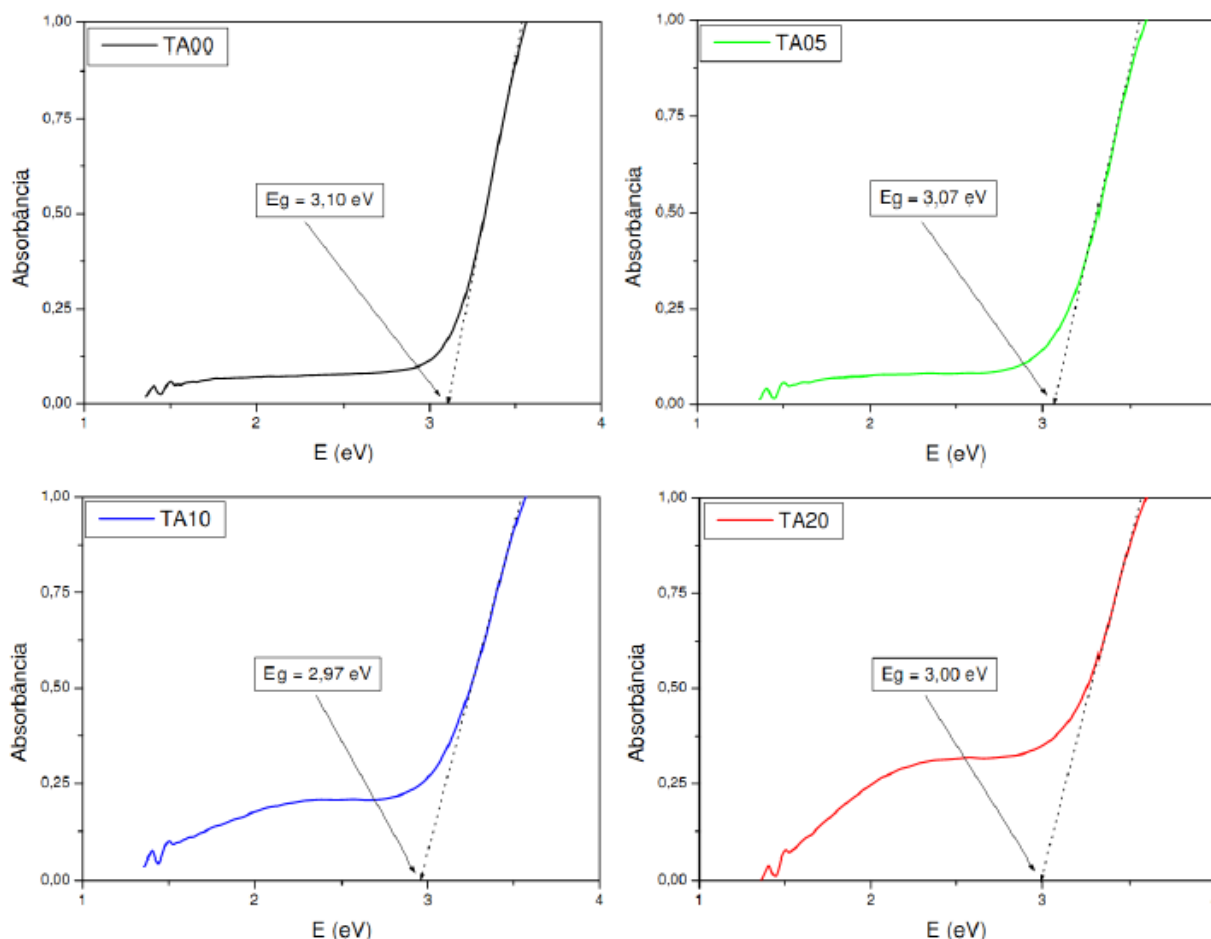


Figura 42 – Estrapolação da reta tangente à borda de absorção indicando o valor da energia de bandgap (E_g) para todos os catalisadores.

Observe que os catalisadores tendem a apresentar valores de E_g menores com a presença de prata, sendo a quantidade de prata inversamente proporcional à energia de gap. Porém, pode-se observar que o valor de E_g para o catalisador TA10 é menor que o valor para o TA20, apresentando assim, uma inversão na sequência mais provável. Essa inversão se deve provavelmente à presença da fase rutilo no catalisador TA10, comprovada pelas análises de DRX e o refinamento Rietveld. A fase rutilo apresenta um band gap menor que a fase anatase, e, acaba por atenuar o valor real da E_g .

Os valores de E_g para os catalisadores TA10 e TA20 não estão tão distantes, mas vale lembrar que o teor de rutilo na amostra de TA10 é de apenas 4,1 mol %. A energia de bandgap é um parâmetro relevante para o processo fotocatalítico, uma vez que quanto menor o E_g do material, este necessitará de luz de menor energia para ativá-lo podendo eventualmente ser empregada a luz visível para tal processo. Porém, dessa forma, o par elétron-lacuna apresentará um menor potencial redox, consequente, a capacidade de geração do radical $\bullet\text{OH}$ é afetada.

5.1.6. Micrografias (MEV) dos Catalisadores

A morfologia das partículas de catalisador pode influenciar na eficiência dos processos fotocatalíticos. Um material com partículas muito grandes pode perder eficiência devido à menor área superficial, sendo possível encontrar partículas que vão da escala micrométrica até a escala nanométrica.

A Figura 43 apresenta as micrografias dos fotocatalisadores com um aumento de 20.000 vezes.

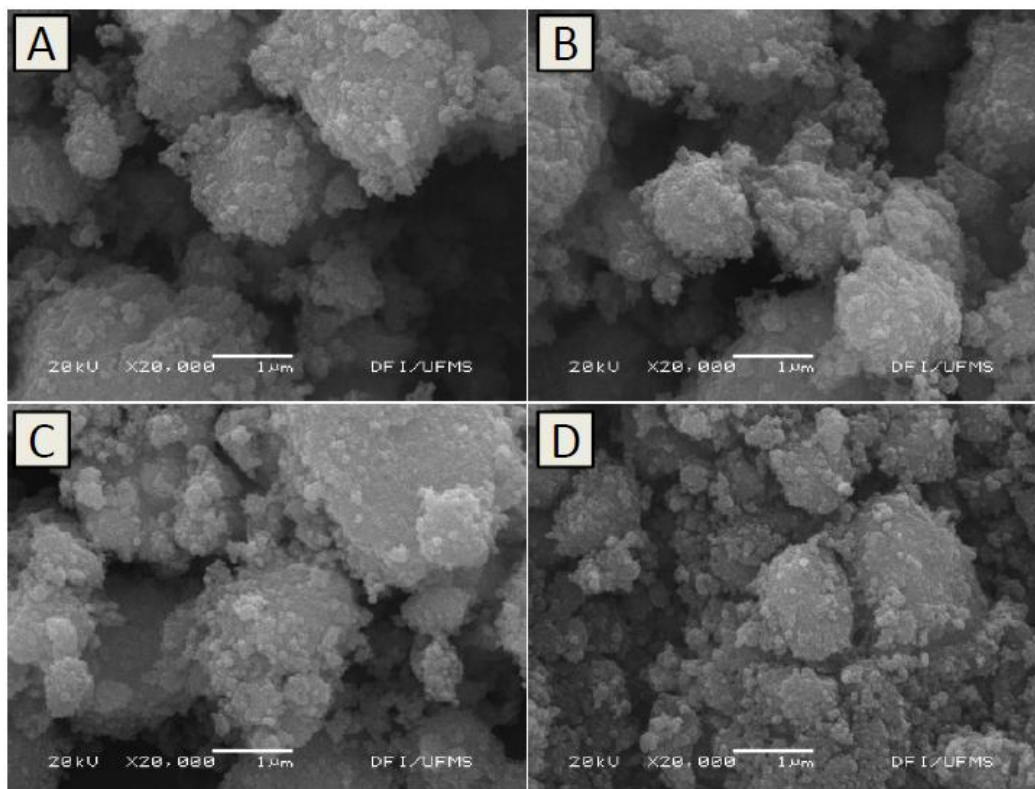


Figura 43 – Micrografias com aumento de 20.000 vezes para os fotocatalisadores: A) TA00; B) TA05; C) TA10 e; D) TA20.

A análise dessas micrografias aponta uma distribuição semelhante entre os mesmos, que apresentam desde grandes blocos na escala micrométrica até pequenas partículas pontuais na escala nanométrica. Em uma visão mais próxima, pode-se notar que as partículas maiores são na verdade aglomerados (tipo bloco) formados por partículas muito menores devido ao processo de sinterização. Tais partículas menores tendem a ser esféricas, como pode ser visto nas micrografias dos fotocatalisadores com um aumento de 100.000 vezes (Figura 44).

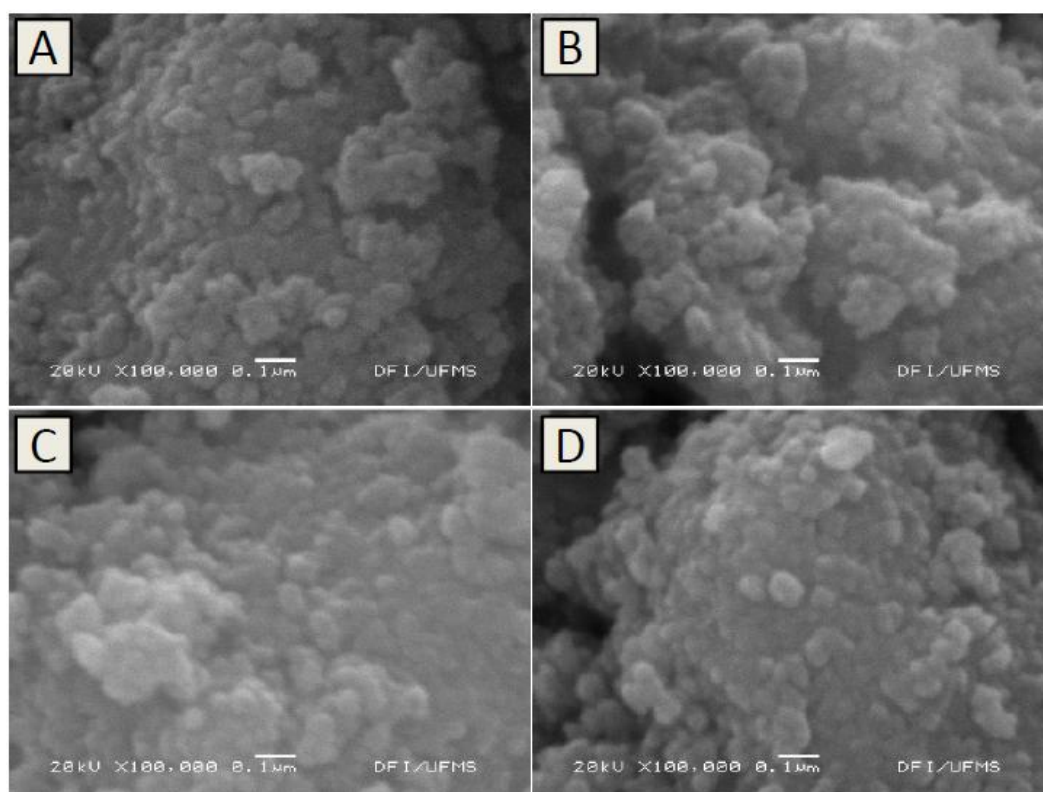


Figura 44 – Micrografias com aumento de 100.000 vezes para os fotocatalisadores: A) TA00; B) TA05; C) TA10 e; D) TA20.

Os resultados apresentados pelas micrografias obtidas por MEV mostram uma semelhança na aparência e forma para todos os fotocatalisadores, revelando assim, que a prata não influenciou na morfologia das partículas.

5.1.7. Composição dos Catalisadores por EDS

As análises das composições dos fotocatalisadores, realizadas por EDS, apresentaram valores percentuais (m/m) de prata, inferiores aos valores adicionados durante a síntese, como apresenta a Tabela 14.

Tabela 14 – Quantidades de Ag adicionada e, analisada por EDS, para os catalisadores.

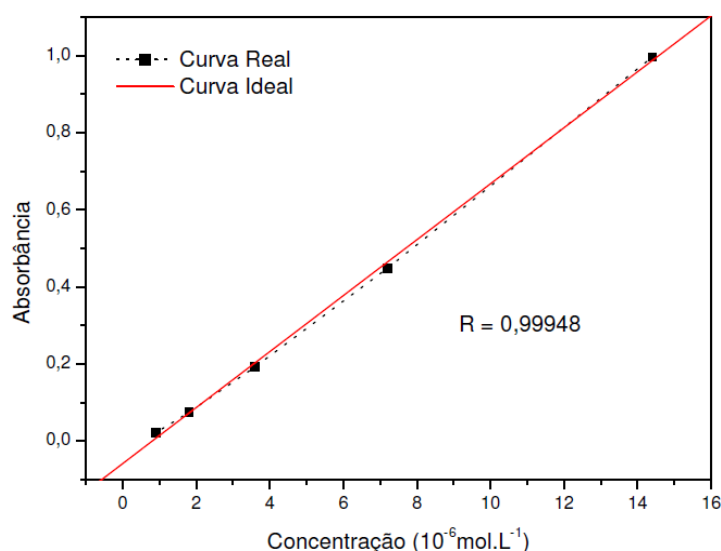
Catalisador	Quantidade de Ag adicionada (% m/m)	Quantidade de Ag analisada por EDS (% m/m)
TA00	0,00	0,00
TA05	0,50	0,19
TA10	1,00	0,66
TA20	2,00	1,08

Essa diferença entre a quantidade adicionada e a quantidade analisada pode advir do fato de as leituras das análises terem sido realizadas em uma camada muito superficial das partículas dos fotocatalisadores, sendo que parte da prata encontra-se oclusa nos poros e em camadas mais internas. Isso pode indicar que a distribuição da prata na matriz de TiO_2 não apresenta uma alta uniformidade.

5.2. Resultados dos Testes Fotocatalíticos para os Catalisadores

5.2.1. Análise da Degradação por Absorção Molecular no UV-Vis

Para saber a confiabilidade das análises por UV-Vis, é necessário saber se as leituras obedecem a lei de Lambert – Beer. Para isso, é feita uma curva de calibração da absorbância contra a concentração, de modo a obter uma reta. A Figura 45 apresenta a curva de calibração obtida para o AM, onde se pode notar que se trata de uma reta, com $R = 0,99948$, indicando alta confiabilidade nas medidas.

**Figura 45** – Curva de calibração obtida para o AM de absorbância contra concentração.

A Figura 46 apresenta a diminuição gradativa da intensidade da banda de absorção do AM, proveniente da degradação fotocatalítica.

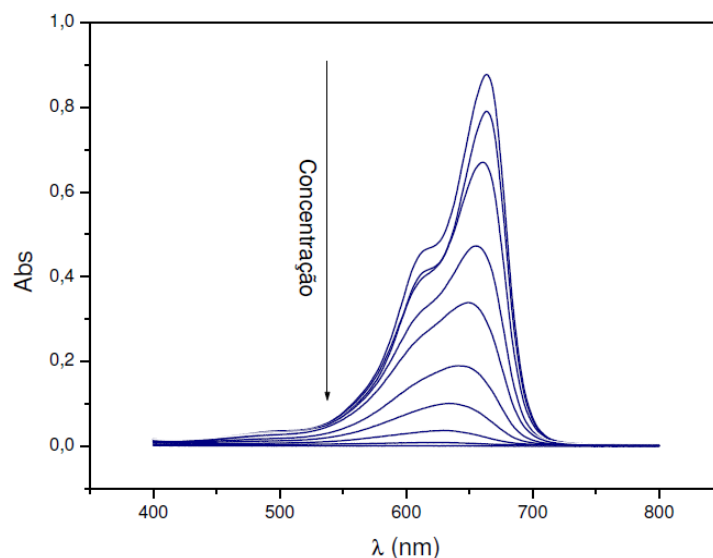


Figura 46 – Diminuição da absorbância do AM devido à diminuição da concentração.

Isso ocorre devido à diminuição da concentração do corante e, normalmente utiliza-se a altura do pico ou a integração da área sob a curva como medidas dessa concentração, desde que a lei de Lambert – Beer seja obedecida. A banda de absorção do AM apresenta o pico principal em comprimento de onda por volta de 655 nm (LAKSHMI et al., 1995).

Quando o pico da absorção principal muda de lugar, ou seja, passa a absorver em outro comprimento de onda, significa que a substância analisada não é mais a mesma, podendo se tratar de subprodutos formados durante o processo fotocatalítico.

A análise da influência do pH é mostrada na Figura 47, onde é possível notar que o melhor pH para se realizar a fotocátálise é o pH 7. Esse resultado é semelhante ao alcançado por LAKSHMI e seus colaboradores (1995).

As curvas obtidas para os pH's 3 e 7, possuem praticamente o mesmo valor final, porém, fazendo uma comparação no início da degradação, entre os tempos 0 e 30 minutos, observa-se uma curva com uma maior inclinação para o pH 7, o que indica uma maior cinética de degradação neste intervalo. Em consequência disso, esse foi o pH adotado para os ensaios de fotocátálise com todos os catalisadores.

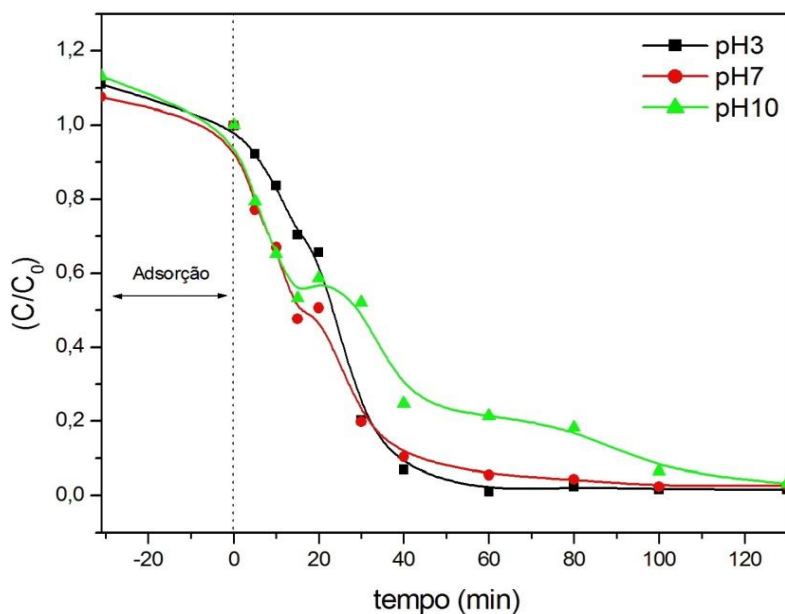


Figura 47 – Curvas normalizadas (C/C_0) para a degradação do AM frente ao catalisador TA00 em pH 3, 7 e 10.

A Figura 48 mostra o resultado da fotocatalise para todos os catalisadores e também para o ensaio de fotólise. Note que todos os catalisadores apresentaram alto potencial em degradar o corante, como pode ser constatado pela diminuição da concentração, mostrada pelas curvas normalizadas. A fotólise também degrada o AM, porém a intensidade dessa degradação é expressivamente menor que a degradação pela fotocatalise de qualquer um dos catalisadores.

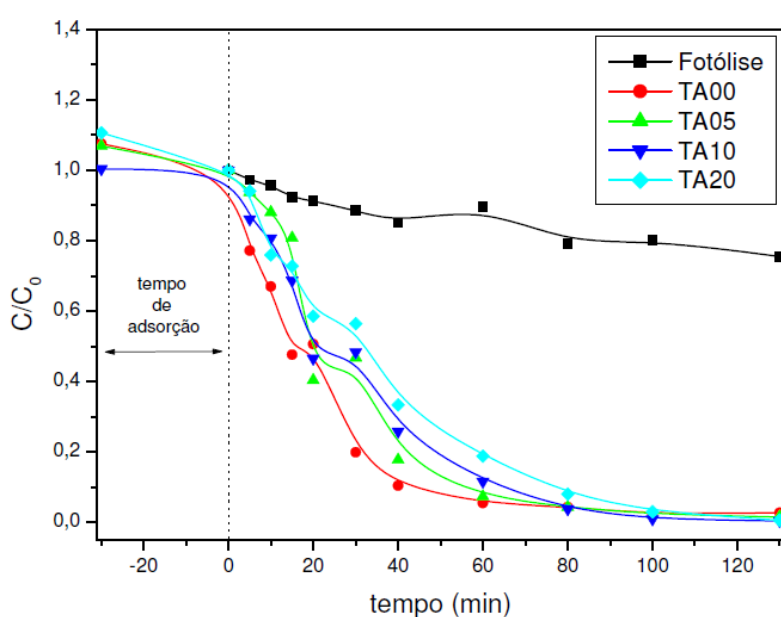


Figura 48 – Degradação do AM frente a fotólise e fotocatalise para todos os catalisadores, obtida por UV-Vis.

Todos os catalisadores apresentam praticamente o mesmo valor para a degradação final, porém dentre esses, o que apresenta o melhor resultado é o catalisador TA00. Esse catalisador apresenta uma curva com uma melhor degradação inicial, entre 0 e 60 minutos, indicando uma maior cinética pela maior inclinação da curva neste intervalo. A degradação permanece constante entre os pontos 100 e 130 minutos, devido ao fato de praticamente não existir mais corante a ser degradado, chegando a uma concentração ou coloração praticamente nula. Logicamente uma parte dessa degradação é proveniente da fotólise, sendo neste caso, aproximadamente 25 %.

5.2.2. Análise da Mineralização por TOC

As análises realizadas por UV-Vis são muito úteis na constatação da degradação do corante, porém, não revelam se essa degradação é proveniente de uma real mineralização ou apenas a transformação de uma substância em outra que deixa de absorver a radiação característica. Dessa forma, a análise do carbono orgânico total se torna muito útil, pois não faz distinção de qualquer substância orgânica. Sendo assim, quando bem realizada, tomando-se os devidos cuidados com contaminações durante as análises, essa técnica se torna mais confiável que as análises por UV-Vis. Analisando-se a Figura 49, é possível constatar o poder fotocatalítico dos catalisadores frente à fotólise, resultado esse que corrobora os obtidos pelas análises de UV-Vis.

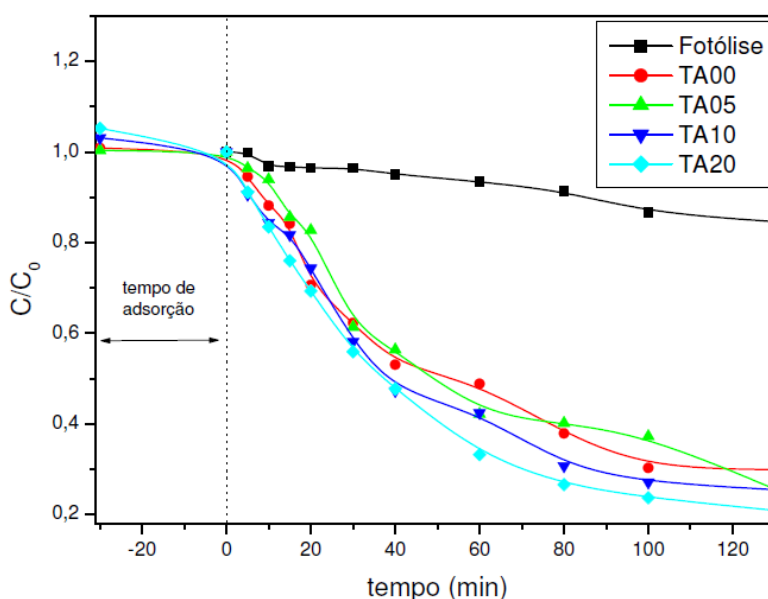


Figura 49 – Mineralização do AM frente a fotólise e fotocatalise para todos os catalisadores, obtida por TOC.

Neste caso é possível observar uma situação diferente, ou seja, todos os catalisadores modificados com prata apresentam uma degradação maior que o catalisador puro, sendo que o catalisador TA20 apresenta o melhor resultado. Esse catalisador possui uma curva de degradação sem as flutuações vistas nas outras, além de apresentar a melhor degradação em todos os pontos, incluindo o final.

Note que os resultados não parecem tão expressivos quanto os obtidos pelas análises de UV-Vis, porém, são resultados mais reais, pois não mostram apenas a degradação, mas sim a verdadeira mineralização ocorrida no processo. Esse resultado também pode ser expresso em porcentagem de mineralização, como pode ser visto na Figura 50.

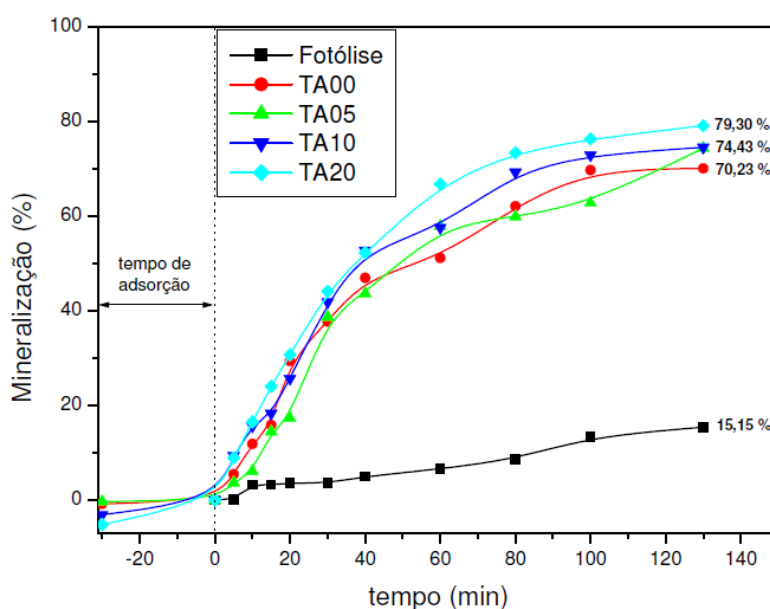


Figura 50 – Mineralização (%) do AM frente a fotólise e fotocatalise para todos os catalisadores, obtida por TOC.

A degradação alcançada com o catalisador TA20 é mais de 9 % maior que a alcançada com o catalisador TA00, e mais de 60 % maior que a degradação obtida pela fotólise. Esse resultado confirma a teoria, mostrando que a prata realmente potencializa a ação fotocatalítica do TiO_2 . Além disso, mostra que praticamente 80 % do carbono orgânico total é realmente mineralizado.

5.3. Resultados Obtidos para as Membranas

Das membranas preparadas visando analisar as distribuições das diferentes quantidades de catalisador, a membrana que apresentou o melhor preenchimento da área superficial da placa de petri foi a membrana com 15 % de óxido. Já a membrana que apresentou o pior resultado neste aspecto, foi a membrana com 50 % de catalisador, que apresentou fissuras na fase inferior contendo o óxido. O resultado pode ser constatado a olho nu, através da Figura 51. Em razão desse resultado todas as membranas contendo catalisador foram preparadas com o teor de 15 % dos mesmos.

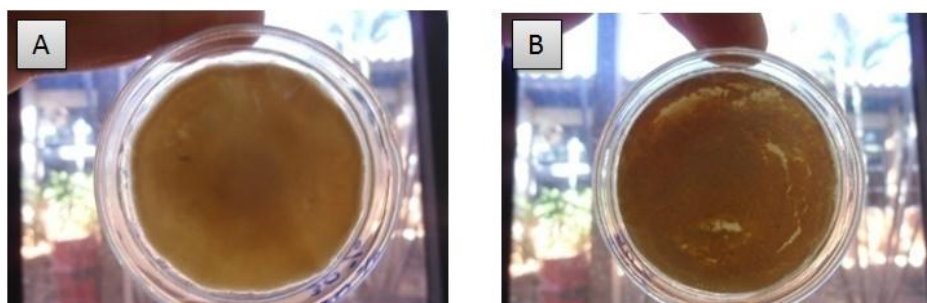


Figura 51 – Diferença no preenchimento da superfície das membranas com: A) 15 % e; B) 50 %; colocadas contra a luz.

As membranas preparadas pela adição de catalisador apresentaram um aspecto bifásico, sendo a parte superior composta por látex e a parte inferior composta majoritariamente pelos catalisadores adicionados (Figura 52).

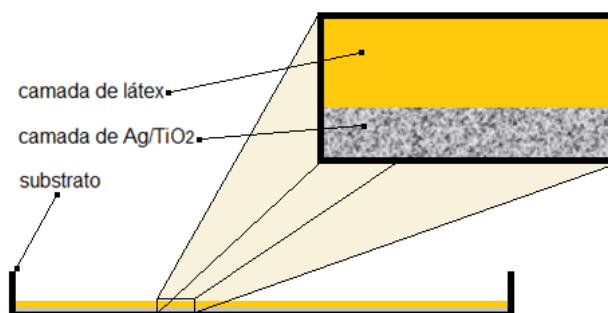


Figura 52 – Esquema representando o aspecto bifásico das membranas contendo o catalisador.

Isso ocorre pela diferença nas densidades do óxido e do látex, além de que a viscosidade do látex não é alta o bastante para manter as partículas de catalisador suspensas durante a secagem.

Dessa forma, ocorre a sedimentação das partículas do óxido antes do processo de secagem, e, logo após ocorre o aparecimento do emaranhado de redes poliméricas (formadas pela junção das partículas de borracha), formando assim, o filme de borracha sobre uma camada de catalisador (Figura 53).

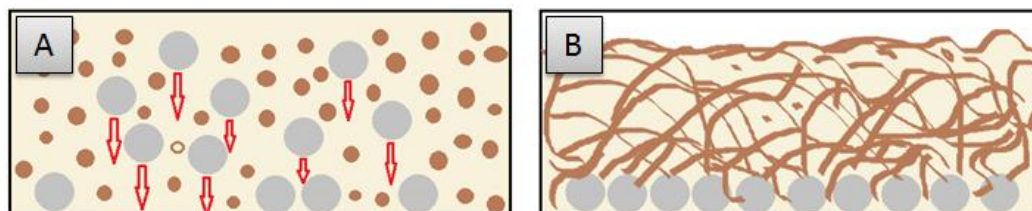


Figura 53 – A) sedimentação da fase óxido em suspensão e; B) formação do filme de borracha sobre a camada de óxido.

As membranas apresentaram diferentes colorações, que partem do bege ao marrom, com escalas na intensidade, proporcionais ao teor de prata, para as membranas com catalisador, como pode ser visto na Figura 54.

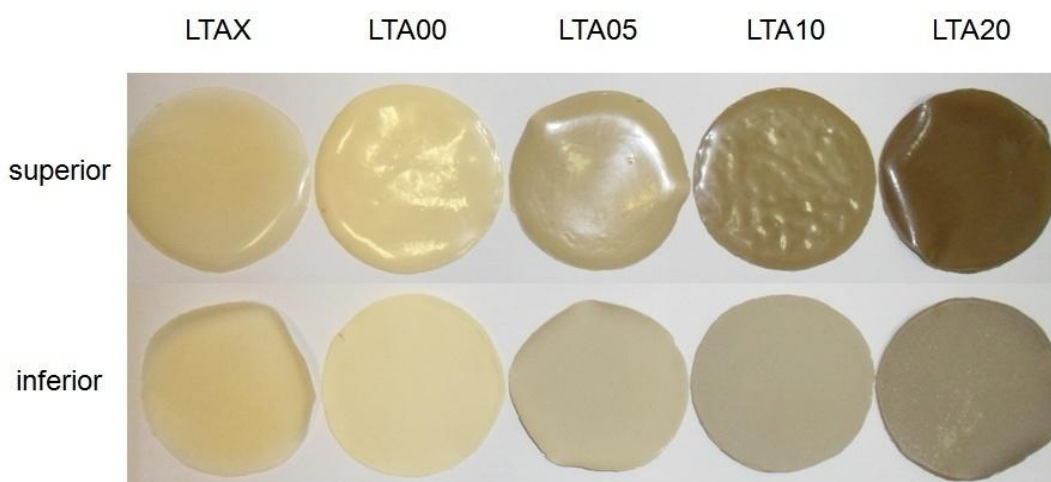


Figura 54 – Aparência e coloração das membranas de látex obtidas.

É evidente que essa coloração foi causada pela presença de prata proveniente dos catalisadores, sendo que esta pode ter sido oxidada em diferentes formas. Alguns compostos de prata possuem coloração escura, como é o caso do óxido de prata (Ag_2O) e do sulfeto de prata (Ag_2S).

5.3.1. Curvas TG/DTG para as Membranas

A Figura 55 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas para todas as membranas. Note que as curvas para as membranas impregnadas com os catalisadores apresentam uma boa semelhança, contendo resíduos finais por volta de 15 %, que é justamente a quantidade de catalisador adicionado à borracha.

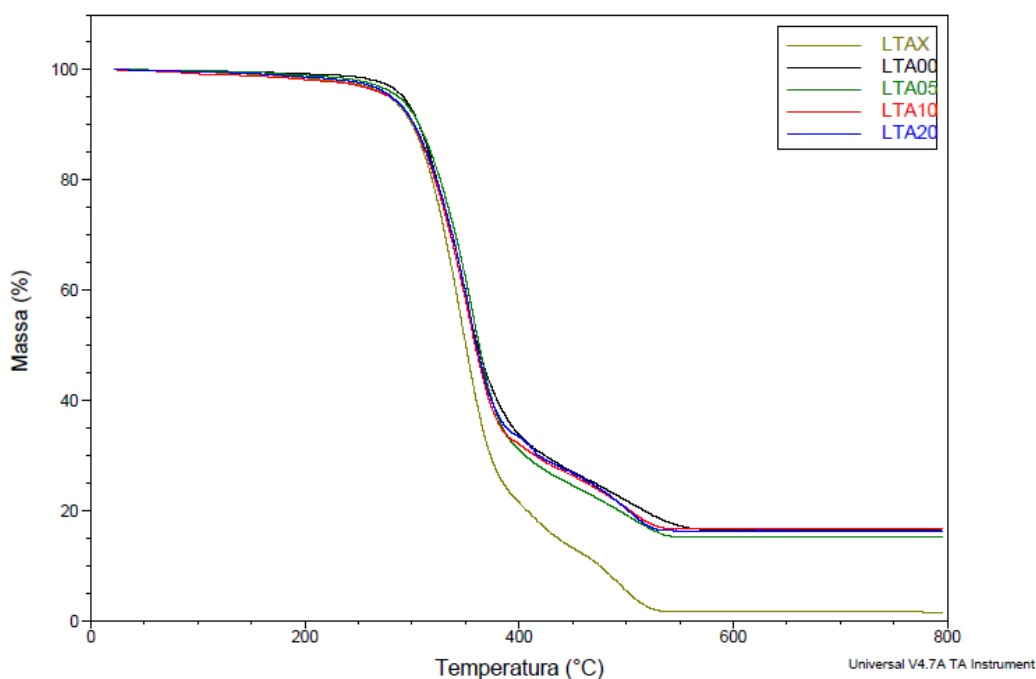


Figura 55 – Curvas TG para todas as membranas.

Outro aspecto importante é que o perfil das curvas termogravimétricas da borracha não sofre alterações significativas pela adição dos catalisadores, indicando que a química das membranas não é alterada pela adição dos catalisadores. Os valores de temperaturas de degradação T_d (obtidos por Onset Point) e também dos resíduos obtidos para cada membrana, estão expostos na Tabela 15.

Tabela 15 – Temperaturas de degradação e resíduos para todas as membranas.

Membrana	T_d (Onset Point) (°C)	Resíduo (%)
LTAX	305,71	1,56
LTA00	301,98	16,37
LTA05	307,09	15,14
LTA10	303,37	16,66
LTA20	304,84	16,28

As curvas de DTG, apresentadas na Figura 56 mostram que as perdas de massa provenientes do látex ocorrem em três etapas, sendo um grande evento que se inicia pouco acima de 200 °C (início da degradação) indo até 400 °C, seguido de outros dois eventos menos pronunciados que são finalizados próximos a 550 °C.

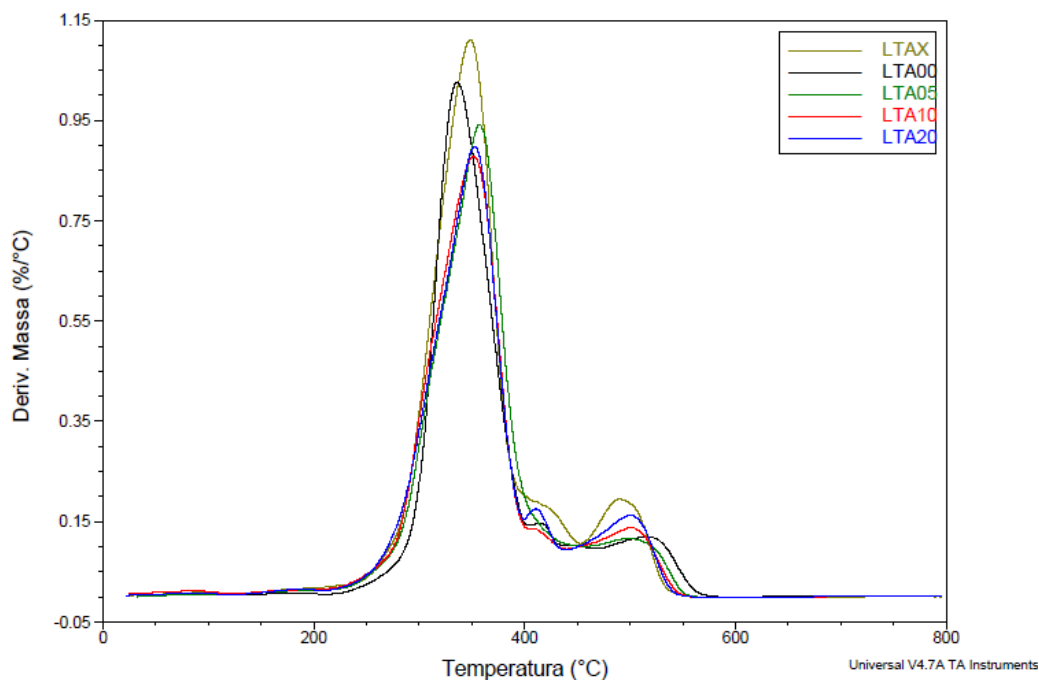


Figura 56 – Curvas DTG para todas as membranas.

5.3.2. Curvas DSC para as Membranas

A Figura 57 apresenta as temperaturas (Onset Point) de transição vítrea (T_g) obtidas por DSC para todas as membranas, onde se pode notar que todas se iniciam próximo à temperatura de -64 °C.

Há uma pequena diferença entre os valores de T_g , porém, não podem ser considerados significativos. Esse resultado sugere que os catalisadores não exercem influência significativa na química da borracha. Em outras palavras, não há interação entre os catalisadores e a borracha, que possa influenciar nas propriedades químicas da borracha e nem dos catalisadores. Esse é um fato interessante para a aplicação do material, pois a única interação que deve existir entre o catalisador e o suporte deve ser a aderência, sendo que dessa forma as propriedades fotocatalíticas dos óxidos são mantidas. Além disso, se mantêm também, as propriedades pelas quais a borracha natural se mostra interessante, como a flexibilidade e elasticidade.

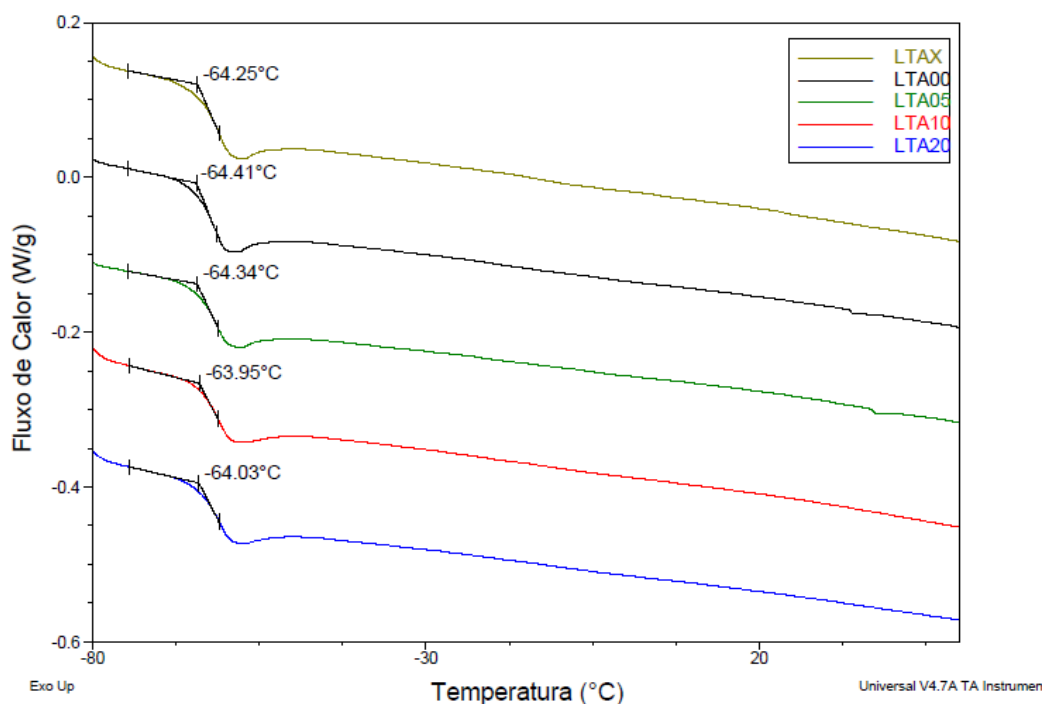


Figura 57 – Curvas DSC mostrando a Tg das membranas de látex.

A manutenção de tais propriedades da borracha, após a adição de catalisador, foi verificada visualmente como mostra a Figura 58.

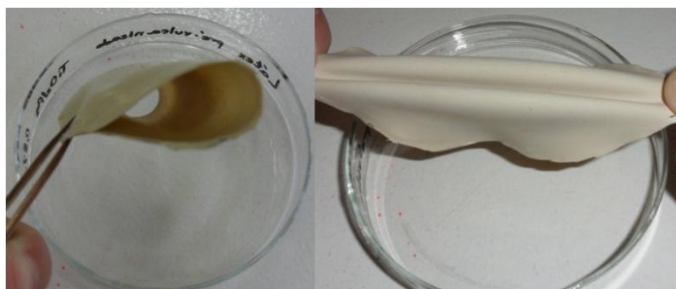


Figura 58 – Flexibilidade e elasticidade das membranas de látex impregnadas com catalisador.

5.3.3. Micrografias (MEV) das Membranas

A Figura 59 mostra a micrografia com aumento de 1.000 vezes, para a membrana de látex puro (LTAX). Analisando essa imagem, é possível notar algumas irregularidades, que podem ser causadas pela evaporação do solvente durante o processo de secagem.

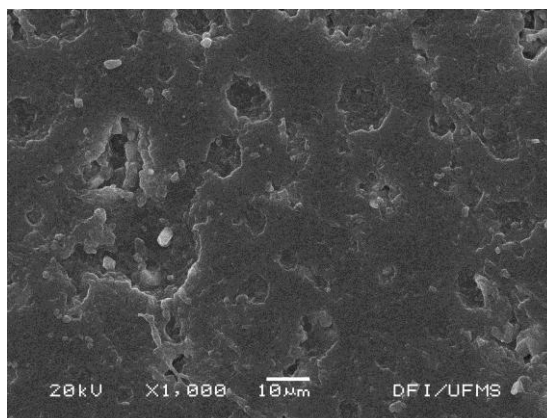


Figura 59 – Micrografia com aumento de 1.000 vezes para a membrana LTAX.

As micrografias para as demais membranas (LTA00, LTA05, LTA10 e LTA20) estão apresentadas na Figura 60. Essas imagens mostram uma superfície bastante irregular, com morfologia semelhante para todas as membranas contendo os diferentes catalisadores, sendo muito diferente da membrana LTAX. A superfície das membranas é composta por grandes blocos de catalisador, que são ligados por uma rede (emaranhado) de borracha que os mantêm aderidos à membrana.

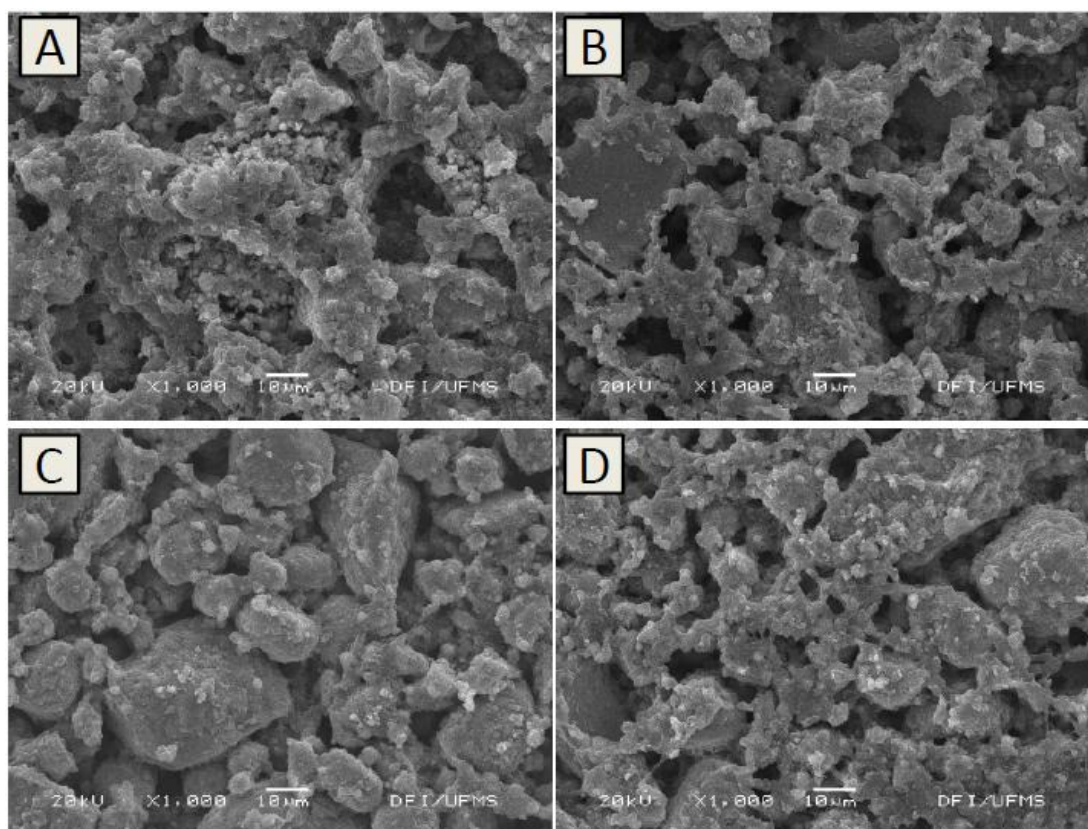


Figura 60 – Micrografias das amostras de: A) LTA00; B) LTA05; C) LTA10 e; D) LTA20.

Note que a forma e o tamanho das partículas aderidas conferem uma alta porosidade à superfície da membrana, devido à grande quantidade de espaços vazios entre elas. Outro fato importante observado em todas as membranas é que as partículas grandes ficam mais expostas, porém, a maioria das partículas pequenas se encontra encapsulada (recobertas) pelo látex, como pode ser visto na micrografia com aumento de 20.000 vezes, apresentada na Figura 61.

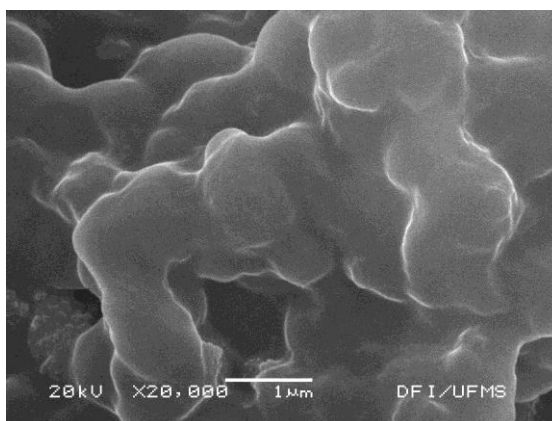


Figura 61 – Micrografia aumentada 20.000 vezes mostrando partículas de catalisador recobertas com látex.

O aspecto de dupla camada formado nas membranas pode ser visto claramente nas micrografias da seção transversal apresentadas em dois diferentes ângulos na Figura 62. Note que a camada superior da membrana é composta basicamente pelo catalisador, enquanto a parte inferior é constituída de látex.

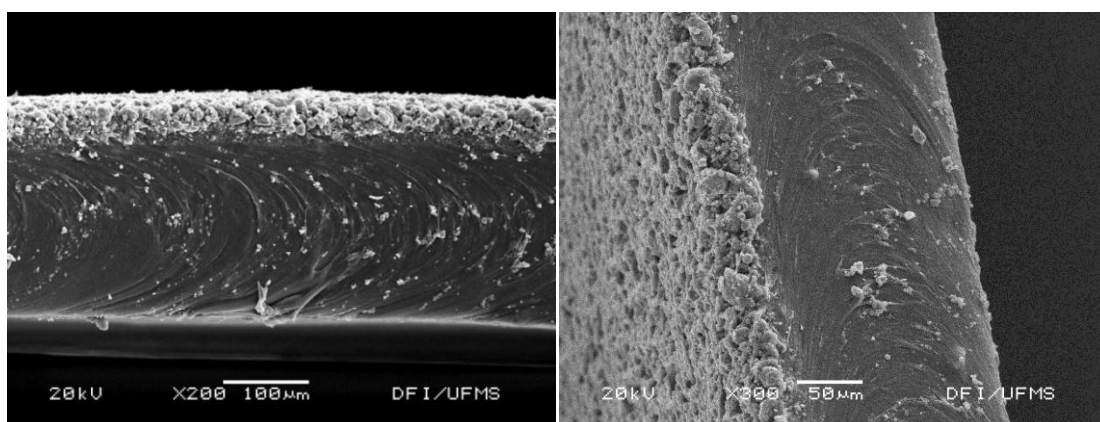


Figura 62 – Micrografias da seção transversal mostrando as duas camadas formadas em todas as membranas impregnadas com o catalisador.

A ação fotocatalítica do TiO_2 é um fenômeno de superfície, necessitando de luz, para que ocorra a promoção dos elétrons, e, formação de lacunas (SCHEFFER, 2011). O mecanismo de funcionamento da ação biocida da prata também está fundamentado no contato da prata com os microorganismos. Dessa forma, as membranas apresentando duas camadas distintas se mostram interessantes, pois a parte ativa do material, ou seja, os catalisadores se concentram nas superfícies, sendo o látex utilizado apenas como suporte.

Se as partículas do catalisador estiverem no interior da membrana, estas não serão aproveitadas, pois provavelmente não terão contato com microorganismos, além de não poderem aproveitar a luz incidente na superfície. A fase ativa deve permanecer na superfície, assim, da forma em que o material se encontra distribuído na membrana, pode ser mais bem aproveitado (Figura 63).

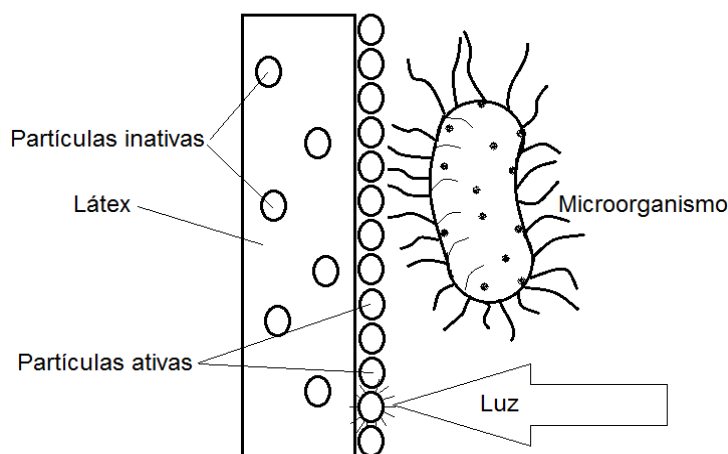


Figura 63 – Esquema mostrando partículas de Ag/TiO_2 ativas e inativas, dispersos em uma matriz de látex.

5.3.4. Composição das Membranas por EDS

As membranas também foram submetidas à análise de EDS, para avaliar a real composição da superfície impregnada com o catalisador. Para isso, foi analisada a presença de titânio (proveniente dos catalisadores) e carbono (proveniente da borracha). Os resultados estão apresentados na Tabela 16, onde se pode notar que quase a metade da composição, ou seja, da porcentagem em massa, da superfície impregnada é de titânio em relação ao carbono. Já quando se observa o percentual no número de átomos, o titânio representa uma quantidade bem menor.

Esses resultados mostram que há uma quantidade expressiva de titânio na superfície da borracha, corroborando as observações a olho nu e também os resultados obtidos pelas micrografias de MEV.

Tabela 16 – Composição da superfície impregnada das membranas de borracha: Relação entre Ti e C em massa (%) e em N° de átomos (%).

Membrana	Massa (%)		N° de átomos (%)	
	C	Ti	C	Ti
LTAX	99,86	0,11	99,97	0,03
LTA00	51,20	48,80	80,71	19,29
LTA05	55,23	44,59	83,14	16,83
LTA10	52,46	47,00	81,58	18,33
LTA20	50,12	49,28	80,14	19,75

Foi realizada também, uma análise da composição da secção transversal de uma das membranas (membrana LTA00), para verificar a presença de titânio (proveniente do catalisador) e carbono (proveniente da borracha) ao longo de sua espessura. O resultado desta análise é apresentado na forma de gráfico, apresentado na Figura 64. Essa representação é apenas uma demonstração qualitativa, e não tem nenhum compromisso real com as quantidades dos elementos apresentados.

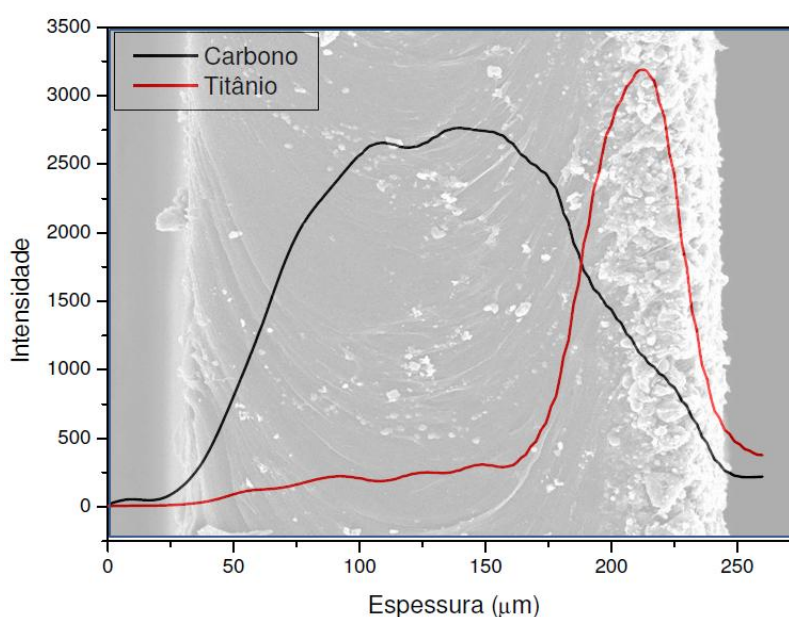


Figura 64 – Representação da distribuição do carbono e do titânio ao longo da secção transversal da membrana LTA00.

Note que ao longo da espessura da membrana, quando a quantidade de carbono atinge um máximo, quase não há a presença de titânio, e, quando o titânio atinge um máximo, existe ainda uma quantidade de carbono, indicando a presença de borracha entre as partículas do catalisador, mantendo-as aderidas à superfície.

Esse resultado foi obtido apenas para a membrana LTA00 (como exemplo), porém, serve como modelo para todas, visto que se mostram distribuídas da mesma forma.

5.4. Resultados dos Testes Fotocatalíticos para as Membranas

Os resultados obtidos para os testes de adsorção, fotólise e fotocatalise com as membranas são apresentados na Figura 65, que apresenta as diferenças nas porcentagens de consumo de AM. Note que tanto a adsorção quanto a fotólise exercem influência na descoloração da solução de AM, sendo a fotólise mais efetiva que a adsorção.

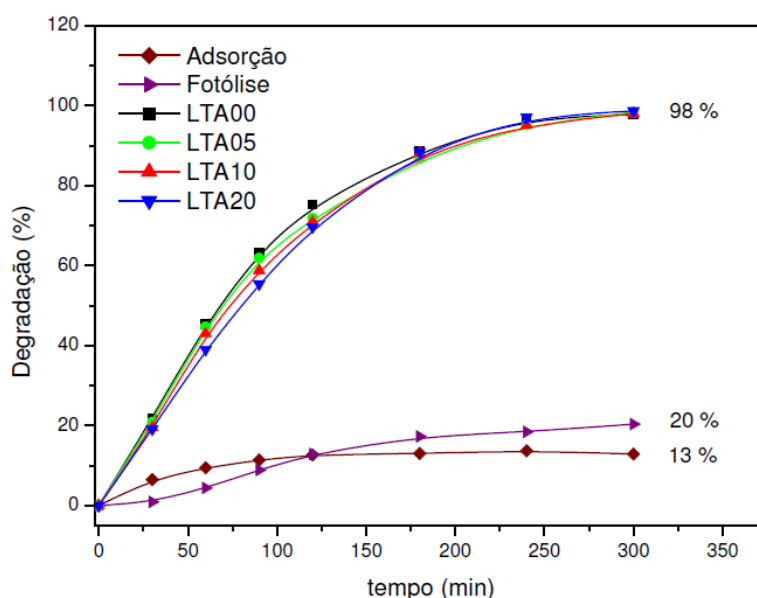


Figura 65 – Porcentagens de degradação do AM frente às membranas, a fotólise e a adsorção.

A fotocatalise apresenta uma degradação muito mais expressiva que os processos de adsorção e fotólise, mostrando que os processos fotocatalíticos realmente ocorrem nas superfícies das membranas. Nota-se que as curvas referentes às membranas possuem o mesmo comportamento, com uma pequena diferença na inclinação entre os tempos 30 e 180 min.

No intervalo (30 – 180 min) a degradação é ligeiramente maior para a membrana LTA00 (sem prata), sendo gradativamente menor com o aumento no teor de prata. Porém, ao tempo final dos ensaios o AM é praticamente eliminado da solução (em 98 %), resultado observado para todas as membranas.

O ensaio de adsorção é realizado na ausência de luz UV, dessa forma, quando em presença de luz todo o AM adsorvido na superfície dos catalisadores impregnados pode ser degradado pela fotocatalise

A Figura 66 apresenta (A) o início da agitação com a membrana imersa na solução de AM, sendo da mesma forma para os ensaios de adsorção e fotocatalise; (B) a membrana imersa na solução de AM após o ensaio de adsorção; (C) a membrana imersa na solução de AM após o ensaio de fotocatalise; (D) a membrana após o ensaio de adsorção, fora da solução; (E) a membrana após o ensaio de fotocatalise, fora da solução.

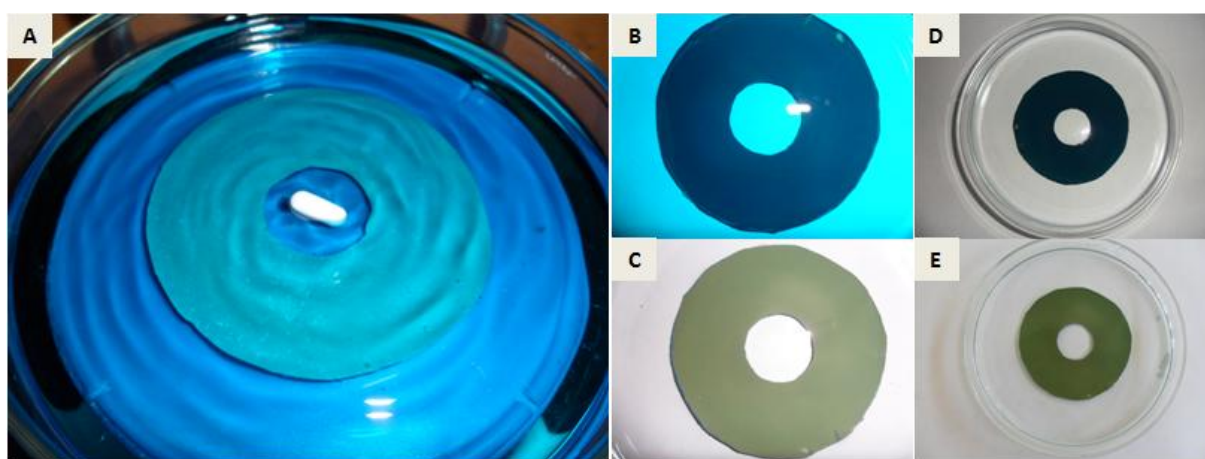


Figura 66 – Diferença na coloração da solução e da membrana após os ensaios de adsorção e fotocatalise.

Nota-se que após o experimento de adsorção, a membrana apresentou coloração azulada proveniente do AM, comprovando que o corante foi adsorvido. Porém, a solução de AM permanece com sua coloração característica (azul), comprovando que a adsorção não elimina todo o corante da solução. Após o processo de fotocatalise, tanto a membrana quanto a solução perdem a coloração característica do AM. Esses resultados mostram que mesmo havendo adsorção, o processo de fotocatalise realmente ocorre e é efetivo na degradação do AM, visto que a coloração azulada da solução e da membrana desaparece.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, é possível concluir que:

O método Sol-Gel se mostra eficiente para a obtenção dos catalisadores a partir de soluções, pois, de acordo com os difratogramas (DRX), todas as amostras apresentaram fase anatase, e mesmo com os problemas durante a síntese a amostra TA10, apresentou apenas 4,1 % de fase rutilo.

A temperatura de calcinação a 450 °C se mostra ideal, pois permite a eliminação de praticamente toda a matéria orgânica proveniente da síntese, além de não permitir que os catalisadores mudem para a fase rutilo, permanecendo então a fase anatase, como mostram os resultados de TG e DRX.

A prata não influencia na morfologia das partículas dos catalisadores, como constatado por MEV, porém, auxilia na cristalinidade desses materiais, como provaram as análises por DRX. Além disso, a prata auxilia na diminuição do bandgap do TiO₂.

Os catalisadores são eficientes na eliminação do AM, como mostram os resultados obtidos pelos testes fotocatalíticos, comprovados por espectrometria no UV-Vis e análises de TOC.

Os dados de UV-Vis, nas análises do processo de fotocatalise, mostram que a prata não influenciou na degradação final do AM, porém, os dados de TOC mostram que o catalisador TA20 (que possui maior quantidade de prata) é o mais eficiente na mineralização da matéria orgânica.

É possível se obter membranas de borracha a partir da metodologia adotada neste trabalho, variadas em formas, diâmetros e espessuras.

Os catalisadores não influenciam a química da borracha de forma significativa, como mostram os dados obtidos por DSC, visto que a Tg das membranas ocorrem por volta da mesma temperatura. Dessa forma a borracha não sofre alterações nas suas propriedades, mantendo seu potencial de aplicação.

As membranas se mostraram eficientes na degradação do AM, como mostram os resultados obtidos pelos testes fotocatalíticos, comprovados por espectrometria no UV-Vis. Dessa forma, com os resultados obtidos, pode-se afirmar que os materiais obtidos são passivos das aplicações às quais foram propostos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuidade desta pesquisa poderá ser direcionada com a execução de testes biocidas contra bactérias e fungos, tendo em vista que se encontra explícito no título deste trabalho, que a finalidade do material sintetizado é atuar como fotocatalisador e biocida. Além disso, os materiais obtidos podem ser submetidos a testes fotocatalíticos utilizando-se a radiação solar, simulando aplicações reais em ambientes externos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, Y. U.; KIM, E. J.; KIM, H.T.; HAHN, S. H. **Materials Letters**, v. 57, p. 4660, 2003.
- ALVES, A. K.; **Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO₂ por Electrospinning: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica**. Tese (Doutorado em Engenharia) – UFRS, Porto Alegre – RS, 2008.
- ARAÚJO, A. B.; **Degradação de Poluentes Orgânicos Utilizando Filmes de TiO₂ Modificados com Íons Prata**. (Tese de Doutorado) UNESP, Araraquara-SP. 2006.
- AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. **The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review, v. 7, p. 127–144, 2006.
- BAGNARA, M.; **Estudo da Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de TiO₂ Dopados com Nitrogênio**. Dissertação de Mestrado – UFRS. Porto Alegre, RS. 2011.
- BAIRD, C.; **Química Ambiental**, 2º ed.; Ed. Bookman, Porto Alegre - RS.; 2002.
- BALASUBRAMANIAN G.; DIONYSIOU D. D.; SUIDAN M. T.; BAUDIN I.; LAINE J. M.; **Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 73, 2004.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C.; **Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais**. *Química Nova*, Vol. 31, nº 1, p. 114 – 122. 2008.
- BUTH, D. F.; **Degradação Fotocatalítica da Tetraciclina em Solução Aquosa Empregando TiO₂ Suportado**. Dissertação de Mestrado – UFRS, Porto Alegre, RS. 2009.
- CAMARGO, P. H. C.; **Síntese, Caracterização e Aplicações de Alcóxidos Heteronucleares de Fe/V/Ti Como Precursores de Fonte Única para o Processo Sol – Gel**. Dissertação (Mestrado em Química) UFPR – Curitiba, PR; 2005.
- CAMPOS P. B. **Avaliação do Tratamento de Sulfeto de Hidrogênio Através de Fotocatálise**. TCC em engenharia química – UFSC-Florianópolis/julho/2009.
- CARRETERO-GONZALEZ, J. et al.; **Real-Time Crystallization of Organoclay Nanoparticle Filled Natural Rubber under Stretching**, *Macromolecules*, V. 41, Number 7, April 8, 2008.
- CAVALHEIRO, A. A; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. J.; **Effect of Scandium on the Structural and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films**. *Journal of Materials Science*. v. 43, p. 602-608. 2008¹.
- CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C. ; VALENTE, J. P. S. ; SAEKI, M. J. ; FLORENTINO, A. O. J.; **Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films**. *Material Science.*, V 43, p. 602-608, 2008².

CHAO, H.E.; YUN, Y.U.; XINGFANG, H.U.; LARBOT, A.; **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1457, 2003.

CHAVES, R. C. P.; **Avaliação do Teor de Metais Pesados na Água Tratada do Município de Lavras – MG. Tese de mestrado UFLA**; Lavras – MG. p. 44. 2008.

CHIN, S.; PARK, E.; KIM, M.; JUNG, J.; **Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ nanoparticles prepared by a thermal decomposition process. Powder Technology**, nº 201; p. 171–176; 2010.

CHO, Y.; CHOI, W. J.; **Photochemistry and Photobiology A**, v. 148, p. 129, 2002.

COLPINI, L. M. S.; **Estudo e Aplicações dos Óxidos SiO₂, TiO₂ e Al₂O₃ e dos Óxidos Mistos V₂O₅/ SiO₂, V₂O₅/ TiO₂ e V₂O₅/Al₂O₃ Obtidos Pelo Método Sol-Gel. (Dissertação Mestrado) UEM, Maringá-PR. 2005.**

COSTA, H. M.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; **Aspectos Históricos da Vulcanização. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 2, p. 125-129. 2003.

COSTA, L. L.; **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese (Doutorado em Química – UnB), Brasília – DF; 2009.**

DANIEL L. A.; BRANDÃO C. C. S.; GUIMARÃES J. R.; LIBÂNIO M.; DE LUCA S. J.; **Métodos Alternativos de Desinfecção da Água**, PROSAB; p.1-149; 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras. EDIPUCRS**, Porto Alegre – RS, 2007.

EL BADAWY, A.; **Assessment of the Fate and Transport of Silver Nanoparticles in Porous Media. (Dissertation of Doctored) University of Cincinnati – USA. 2011.**

ESCÓCIO, V. A.; **HÍBRIDOS DE BORRACHA NATURAL COM MICA. (Dissertação de Mestrado) UFRJ**, Rio de Janeiro – RJ; 2006.

FELTRIN, C. W.; **Síntese e Propriedades do ZnO: Correlação Entre Propriedades Estruturais e Atividade Fotocatalítica. (Dissertação de Mestrado) UFRGS**, Porto Alegre – RS. 2010.

FERREIRA I. V. L.; DANIEL L. A.; **TiO₂ Heterogeneous photocatalysis in Secondary Wastewater Treatment; Eng. Sanit. Ambiental**; v.9; n.4; p.335-342; 2004.

FRIOLANI, M., **utilização da biomembrana de látex de seringueira (hevea brasiliensis) em lesões diafragmáticas de coelhos – estudo experimental**, Dissertação de Mestrado, UNESP – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL, 2008.

FUZARI JR, G. C.; **“Obtenção e Caracterização de Filmes de PHB e de Blendas de PHB com Borracha Natural” (Dissertação de Mestrado) UNESP – Ilha Solteira, SP; 2008.**

GAVRILOV, V. Y.; ZENKOVETS, G. A. **Kinetics and Catalysis**, v. 2, p. 34, 1993.

GONÇALVES, P. S.; CARDOSO, M.; COLOMBO, C.C.; ORTOLANI, A. A.; MARTINS, A. L.M. & SANTOS, I. C. I. **Variabilidade genética da produção anual da seringueira:**

estimativas de parâmetros genéticos e estudo de interação genótipo x ambiente. *Bragantia*, Campinas, 49 (2):305-320, 1990.

GONZALEZ R. D.; LOPEZ T.; GOMEZ R. *Catálisis Today*, v. 35, p. 293, 1997.

HAUSINGER, H.; SCHMELZ, H.; KNÖZINGER, H.; *Applied Catalysis*, v. 39, p. 267, 1988.

HE, C.; YU, Y.; HU, X.; LARBOT, A.; *Applied Surface Science*, v. 200, p. 239, 2002.

HENGLEIN, A.; *Journal of Physical Chemistry*, v. 83, p. 2209, 1979.

HERCULANO, R. D.; **Desenvolvimento de Membranas de Látex Natural para Aplicações Médicas.** *Tese (Doutorado em Ciências) USP*, Ribeirão Preto – SP. 2009.

HIRATSUKA R. S.; SANTILLI C. V.; PULCINELLI S. H. *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 171, 1995.

HONORATO, S. B.; **EFEITO ANTIOXIDANTE DE COMPONENTES DO LÁTEX DA SERINGUEIRA E MANGABEIRA SOBRE A DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DO POLI (1,4-CIS-ISOPRENO) SINTÉTICO;** (*Dissertação de Mestrado*) UFC - Fortaleza,CE; 2005.

IONASHIRO, M.; **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial.** *Giz editorial*, Araraquara – SP. 2004.

JACINTO M. J. **Síntese e Estudo Catalítico dos Óxidos TiO₂, CuO/TiO₂, Cu/TiO₂ Obtidos pelo Processo Sol-Gel Envolvendo Hidrólise Homogênea.** (*Dissertação de Mestrado*) UEM, Maringá-PR. 2004.

JARDIM W. F.; ZIOLLI R. L. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 319, 1998.

KAHN H. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química.** (PMI-2201). P. 1-11. 2004

KOLARICH, D., ALTMANN, F., SUNDERASAN, E., **Structural analysis of the glycoprotein allergen Hev b 4 from natural rubber latex by mass spectrometry,** *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1760, 715–720, 2006.

LAKSHMI, S.; RENGANATHAN, R.; FUJITA, S.; **Studi on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, n° 88. p. 163 – 167; 1995.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.; **The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookiteTiO₂.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, n° 24, p. 1 – 6; 2012.

LI, X. Z.; LI, F. B.; *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 2381, 2001.

LIU, Y.; WANG, X.; YANG, F.; YANG, X.; **Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films.** *Microporous and Mesoporous Materials*, n° 114; p. 431 – 439. 2008.

MACEDO L. C.; PAULI E. D.; MANECHINI B. P.; ZAIA M. D. A.; SANTANA H. **Remediação de Águas Residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais Aplicados a Fotocatálise Eletroquímica.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 27, n. 1, p. 11-21, jan./jun. 2006.

MARCIANO F. R. **Estudo de Crescimento de Filmes de DLC com Nanopartículas de Prata para Aplicações Espaciais e Biomédicas.** (Dissertação de mestrado) INPE, São José dos Campos - SP. 2008.

MARTIN, E. S.; **“Síntese e Caracterização de Blendas de Polianilina com Látex de Borracha Natural”.** *Dissertação de Mestrado* – UNESP; Ilha Solteira – SP; 2008.

MATIOLO, A.; MIAGAVA, J.; GOUVÊA, D.; **Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO₂ nanométrico pelo excesso de superfície de SnO₂.** *Cerâmica*, 58, p. 53-57. 2012.

MATOS, C. F.; **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látexes poliméricos.** *Dissertação de Mestrado* – UFPR; Curitiba, PR. 2011.

MAZZER, C. A.; CAVALCANTI, O. A.; **Introdução à Gestão Ambiental de Resíduos.** *Infarma*, v.16, nº 11-12, 2004.

MILLS A.; HILL G.; BHOPAL S.; PARKIN I. P.; NEILL S. A. O. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, v. 160, p. 185, 2003.

MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J.; ***Solar Energy***, 56, p.421, 1996.

MODESTO, O. J.; **Inativação de Bactérias em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea: Efeito da Adição de Metais.** *Dissertação (Mestrado em Química)* – UNESP, Araraquara – SP, 2008.

MORAVIA, W. G.; **Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Através de Processo Oxidativo Avançado Conjugado com Sistema de Separação por Membranas.** (Tese de Doutorado) UFMG, Belo Horizonte - MG. 2010.

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M.; **Nanotubos de TiO₂ Dopados com Nitrogênio: Comparação das Atividades Fotocatalíticas de Materiais Obtidos Através de Diferentes Técnicas.** *Química Nova*, Junho – 2012.

MRUÉ, F., et al.; **Evaluation of The Biocompatibility of a New Biomembrane.** *Materials Research*, v. 7, p. 277-283, 2004.

MRUÉ, F., et al.; AL., **Miringoplastia com a utilização de um novo material bio sintético.** *Revista Brasileira de Otorrinolaringologia*, v. 69, p. 649-655, 2003.

MRUÉ, F., **Substituição do esôfago cervical por prótese bio sintética de látex: estudo experimental em cães,** *Dissertação de mestrado.* USP – Faculdade de Medicina, Ribeirão Preto, 1996.

MUGUERZA, C., CAPOT, F., PORRI, J.-L., JACOB, J.-L., MERGE, D. VERVLOET. **Latex allergy: allergen identification in hevea brasiliensis fractions by immunoblotting,** *Clinical & Experimental Allergy*, v. 26, I 10, p. 1177 – 1181, 2006.

NAHIME B. O.; **Síntese e Caracterização Estrutural de Filmes Finos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$** . *Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)*. UNESP – Ilha Solteira – SP. 2007.

NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J. T.; HO, C. C.; **Efect of Deproteinized on the Proteins and Properties of Natural Rubber Latex during Storage**. *Macromol. Symp.* 288, 95 – 103. 2010.

NETO E. A. B; RIBEIRO C.; ZUCOLOTTO V. **Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens**. (*Comunicado técnico 99*) São Carlos, SP. Novembro, 2008.

NIYAMA E.; ALENCAR A. C.; VILA L. D.; STUCCHI E. B.; DAVOLOS M. R. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 183, 2004.

NUNES, P. G. A.; **Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectrometrias UV-VIS e NIR**. *Tese (Doutorado em Química) – UFPB*, João Pessoa – PB, 2008.

OLIVEIRA, A. C.; DAMASCENO, Q. S.; **Superfícies do ambiente hospitalar como possíveis reservatórios de bactérias resistentes: uma revisão**. *Rev Esc Enferm USP*; 44(4); p. 1118 – 1123; 2010.

OLIVEIRA, J.A.A. de, HYPPOLITO, M.A., NETTO, J.C., MRUÉ, F., **Miringoplastia com a utilização de um novo material biossintético**. *Revista Brasileira de Otorrinolaringologia*. 69-5, 2003.

PASCHOALINO, M. P.; **Utilização da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Atmosferas Confinadas**. *Dissertação (Mestrado em Química Analítica) UNICAMP*, Campinas – SP; 2006.

PAULO, N. M., MACHADO, M. A., SILVA, CONCEIÇÃO, M. da, **Biomembrana de látex natural (*Hevea brasiliensis*) com polilisina a 0,1% para Herniorrafia perineal em um cão**. *Acta Scientiae Veterinariae*. 33-1, 79-82, 2005.

PEVERARI, C.; **Compostos de Terras Raras, com Alta Absortividade no Ultravioleta, como Agentes de Proteção de Radiações Solares UV-A e UV-B**. *Tese (Doutorado em Ciências) – USP*, Ribeirão Preto – SP, 2007.

PINHEIRO, S. C. L.; RAIMUNDO JR, I. M.; **Uso de Membranas de Nafion para a Construção de Sensores Ópticos para Medidas de pH**. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 5, 932-936, 2005.

POZZO R. L.; BALTANÁS M.A.; CASSANO A. E. **Catalysis Today**, v. 39, p. 219, 1997.

RIPPEL, M. M.; **Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural**. (*Tese de Doutorado*) UNICAMP – Campinas, SP. 2005.

RODRIGUES D. C. M.; **Síntese de Filmes Finos do Sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos**. *Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)*. UNESP – Ilha Solteira – SP. 2009.

RUBIO M. I. M.; **Descontaminación de Água de Lavado de Envases de Plaguicidas Mediante Fotocatálisis Solar**. *Tesis Doctoral (Doctorado en Ciência Química)* Universidad de Almeria, Almeria – Espanha. 2000.

SABATINI, C. A.; **Modulação de Fluorescência de Amino coumarinas e Acridinas por Nanopartículas de Prata.** (*Dissertação de Mestrado*) USP – São Carlos, SP. 2007.

SADER, S.L.; COUTINHO NETTO, J.; BARBIERI NETTO; MAZZETO, S.A.; ALVES JR, P.; VANNI, J.C.; SADER, A.A., “**Substituição parcial do pericárdio de cães por membrana de látex natural**”. *Rev. Bras. Circ. Cardiovasc.*, 15, 4, Oct/Dec (2000).

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F.; **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha.** *Cerâmica* 56, p. 162-167; 2010.

SANCHES, E. A.; **Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli (0-metoxianilina).** *Tese (Ciência e Engenharia de Materiais)* USP – São Carlos, SP. 2011.

SANCHES R.; PELEGRINI R.; KUBOTA L.T.; DURÁN N.; PERALTA-ZAMORA P. **Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas.** *Química Nova*, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

SANTANA, V. C.; **O Papel dos Antibióticos na Resistência Bacteriana.** *Revista Cesumar*, nº 1, V.11, PP 129 – 138. 2006.

SANTOS, J. M.; CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; RALL, V. L. M.; SAEKI, M. J.; FLORENTINO, A. O.; **Estudo das propriedades estruturais e bactericidas do dióxido de titânio modificado com prata.** *In: 31a Reunião Anual (SBQ).* 2008.

SANTOS, J.M.; “**Desenvolvimento de Biocidas Inorgânicos a Base de Óxidos de Titânio e Silício com Prata para Desinfecção de Águas Contaminadas com Microrganismos**”. 2010. 142 f. *Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais).* UNESP, Botucatu – SP, 2010.

SAUER T. **Tratamento de Efluentes de Curtume Através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica Seguida por Adsorção em Carvão Ativado.** (*Tese de Doutorado*). Florianópolis-SC, Brasil, 2006.

SARTORI, E. R.; BATISTA, E. F.; FATIBELLO, O. F.; **Escurecimento e Limpeza de Objetos de Prata - Um Experimento Simples e de Fácil Execução Envolvendo Reações de Oxidação-Redução.** *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA*, nº 30, novembro – 2008.

SCHEFFER, F. R.; **Nanoestrutura de TiO₂: Síntese, Caracterização e Aplicação.** *Trabalho de Conclusão de Curso* – UFRS; Porto Alegre, RS. 2011.

SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. J.; **Photochemistry and Photobiology A**, v. 113, p. 181, 1998.

SHCUKIN, D.; USTINOVICH, E.; SVIRIDOV, D.; PICHAT, P.; **Photochemistry Photobiology Science**, v. 3, p. 142, 2004. SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.; KAMAT, P.; **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 11439, 2001.

SKOOG D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental 5º ed.** – *Bookman*. Porto Alegre. 2002.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; **Origem e Destino de Interferentes Endócrinos em Águas Naturais.** *Caderno Temático Volume 6, UNICAMP, Campinas – SP.* 2007.

SONAWANE R S.; HEGDE S. G.; DONGARE M. K. **Materials Chemistry and Physics.** v. 77, p. 744. 2002.

SOUTINHO H. F. C. **Design Funcional de Vestuário Interior.** (Dissertação de Mestrado) Universidade do Minho. 2006.

SRIWONG, C.; WONGNAWA, S.; PATARAPAIBOOLCHAI, O.; **Photocatalytic activity of rubber sheet impregnated with TiO₂ particles and its recyclability.** *Catalysis Communications.* 9, 213–218; 2008.

SRIWONG, C.; WONGNAWA, S.; PATARAPAIBOOLCHAI, O.; **Recyclable thin TiO₂-embedded rubber sheet and dye degradation.** *Chemical Engineering Journal*, 2012.¹

SRIWONG, C.; WONGNAWA, S.; PATARAPAIBOOLCHAI, O.; **Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and recyclability.** *Journal of Environmental Sciences*, 24(3) 464–472; 2012.²

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.; KAMAT, P. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 11439, 2001.

SUMITA, T.; YAMAKI, T.; YAMAMOTO, S.; MIYASHITA, A. **Applied Surface Science**, v. 200, p. 21, 2002.

SUN, S-Q.; SUN, B.; ZHANG, W. WANG, D.; **Preparation and antibacterial activity of Ag-TiO₂ composite film by liquid phase deposition (LPD) method.** *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 31, Nº 1, pp. 61–66, February 2008.

SUNG-SUH, H.M.; CHOI, J.R.; HAH, H.J.; KOO, S.M.; BAE, Y.C.; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p. 37, 2004.

TAUCHERT E. ; PERALTA-ZAMORA P. **Avaliação de Processos Fotoeletroquímicos no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários.** *Eng. Sanit. Ambient.* v.9 n.3 Rio de Janeiro jul./sep. 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., **Processos Oxidativos Avançados.** *Caderno Temático Volume 3, Campinas, Agosto - 2004.* (acesso: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>).

VALADARES, L. F.; **Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex.** (Dissertação de Mestrado) UNICAMP, Campinas – SP; 2005.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; **Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio.** *Ecl. Quím.*, vol. 30, Nº 4, p. 7-13, São Paulo-SP. 2005.

VIOL, B. J.; LOUREIRO, F. A. M.; PEREIRA, R. P.; MOTA, C. J. A.; ROCCO, A. M.; **Matrizes poliméricas compósitas Nafion®/Zeólita Y nanométrica condutoras protônicas para aplicação em Células a Combustível.** *29ª Reunião Anual (SBQ).* 2006.

WEINBERG, J.; **Guia do SAICM para as ONGs: Enfoque Estratégico para o Gerenciamento Internacional das Substâncias Químicas**. IPEN, Curitiba – PR, 2009.

WOLD, A.; **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 280, 1993.

WOOD, P. M.; **The potential diagram for oxygen at pH 7**. *Biochem. J.* 253, p. 287-289. 1988.

WUTKE M. C. B. **Desinfecção do Ar em Ambientes Confinados Pela Ação Combinada de Dióxido de Titânio e Luz Ultravioleta (TiO₂/UV)**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) UNICAMP*, Campinas – SP. 2006.

XAVIER R. N. **Avaliação da Eficiência de um Reator de Carvão Ativado Impregnado com Prata no Tratamento de Águas Residuárias Geradas em Laboratórios de Análises Clínicas**. (*Dissertação de Mestrado*). Universidade Positivo, Curitiba - PR. 2008.

XIN B.; JING L.; REN Z.; WANG B.; FU H. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 2805, 2005.

YASSUMOTO, L.; OSAJIMA, J. A.; TAKASHIMA, K.; **Efeitos de oxidantes e sais inorgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir mediada por dióxido de titânio**. *Eclética Química*, São Paulo; V. 32; nº 1; p. 27-32, 2007.

ZHANG, H.; WANG, G.; CHEN, D.; XIAOJUN, L.; LI, J.; **Tuning Photoelectrochemical Performances of Ag TiO₂ Nanocomposites via Reduction/Oxidation of Ag**. *Chem. Mater.*, Vol. 20, Nº 20, 6543–6549. 2008.

ZHANG L.; KANKI T.; SANO N.; TOYODA A. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 105, 2003.