UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

DIEGO HOLANDA PEREIRA DE SOUZA

Dissertação de Mestrado

**Investigação de Reações Fotoinduzidas sob Luz
Visível em Filmes Mesoporosos de TiO₂ Puros e
Modificados com Nanopartículas de Ouro via
Espectrometria de Massas**

Versão corrigida da dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

06/09/2018

DIEGO HOLANDA PEREIRA DE SOUZA

**Investigação de Reações Fotoinduzidas sob Luz
Visível em Filmes Mesoporosos de TiO₂ Puros e
Modificados com Nanopartículas de Ouro via
Espectrometria de Massas**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Ciências
(Química).*

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

H719i Holanda Pereira de Souza, Diego
Investigação de reações fotoinduzidas sob luz visível em filmes mesoporosos de TiO₂ puros e modificados com nanopartículas de ouro via espectrometria de massas / Diego Holanda Pereira de Souza. - São Paulo, 2018.
113 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: de Moraes Zamarion, Vitor

1. Atividade fotocatalítica. 2. Luz visível. 3. Titânia. 4. Estudo semi-quantitativo. 5. Espectrometria de massas. I. T. II. de Moraes Zamarion, Vitor, orientador.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Investigação de reações fotoinduzidas sob luz visível em filmes mesoporosos de TiO_2 puros e modificados com nanopartículas de ouro via espectrometria de massas"

DIEGO HOLANDA PEREIRA DE SOUZA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Tiago Araújo Matias
UFABC

SÃO PAULO
18 de outubro de 2018

Aos meus pais, família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pelas oportunidades que me concede e força e saúde para continuar batalhando.

Aos meus pais e família que sempre apoiaram meus estudos e sempre me encorajaram a nunca desistir, além de serem meu porto seguro.

À minha namorada, Adriana Pires, pelo seu companheirismo, sua paciência e por estar sempre presente nos momentos em que preciso.

Aos meus amigos, especialmente aos que fiz nessa jornada em São Paulo por terem tornado o período de pós-graduação mais divertido. Principalmente às pessoas do Grand Nanolab, do MCPL, do LQSN e do Laboratório de Nanomateriais e Catálise pelas discussões sobre ciências e projetos que tivemos, pelas conversas nada relacionadas com ciências e pelos cafés e cervejas que bebemos juntos.

Ao meu supervisor, Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion, pela oportunidade que me deu de trabalhar em um projeto de pesquisa na USP e por todo seu apoio para desenvolvê-lo, além de toda sua paciência, dedicação e por sempre está disposto a discutir novas ideias e a me ajudar no que eu precisasse.

Aos professores e pesquisadores pela ajuda que me deram: Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo, Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, Prof. Dr. Koiti Araki, Prof. Dr. Ana Maria da Costa Ferreira e especialmente ao Prof. Dr. Thiago Carita Correra que me ajudou bastante no desenvolvimento do meu trabalho, discutindo sobre o projeto e me dando liberdade de usar o espaço do seu laboratório e o espectrômetro de massas. Gostaria também de agradecer aos professores que participaram da minha banca de qualificação, pela disponibilidade que tiveram e contribuição dada ao encaminhamento do meu projeto: Prof. Dr. Vera Regina Leopoldo Constantino, Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues e Prof. Dr. Claudimir Lucio do Lago. Também agradeço aos alunos e aos técnicos dos grupos de pesquisa que me ajudaram e aos técnicos da Central Analítica do IQ-USP.

À FAPESP pelo apoio financeiro e bolsa concedida (Projeto n°: 2016/18354-1).

“Twenty years from now you will be more disappointed by the things you didn’t do than by the ones you did do. Sail away from the safe harbor. Explore. Dream. Discover.”

(Mark Twain)

RESUMO

Souza, D. H. P. **Investigação de reações fotoinduzidas sob luz visível em filmes mesoporosos de TiO₂ puros e modificados com nanopartículas de ouro via espectrometria de massas**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A titânia (TiO₂) é um material amplamente estudado devido ao seu baixo teor de toxicidade, alta disponibilidade e por apresentar propriedades que permitem ser utilizado em uma variedade de aplicações fotocatalíticas. Sua atividade fotocatalítica frente à degradação de poluentes orgânicos, por exemplo, pode ser melhorada quando se prepara uma mistura de fases desse material, como o TiO₂ P-25 apresenta. Entretanto, seu elevado valor de *band gap* lhe permite ser utilizado apenas quando incidido com radiação eletromagnética de alta energia ($\lambda < 390$ nm). O presente trabalho demonstra que quando TiO₂ P-25 é sintetizado em forma de filmes mesoporosos, seu *band gap* é reduzido e passa a apresentar atividade fotocatalítica sob incidência de luz visível. Essa redução é atribuída ao tratamento térmico que é aplicado no processo de preparo do material. Para comprovar sua atividade na ausência de radiação UV, um estudo foi conduzido a partir da análise da taxa de fotodegradação das moléculas 2-naftol, alaranjado de metila e 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina por espectrometria de massas utilizando o composto hexafluorofosfato de amônio como padrão interno. A metodologia desenvolvida pode também ser aplicada para conduzir outros ensaios semi-quantitativos por espectrometria de massas. Foi observado que os filmes de TiO₂ promovem foto-oxidação de 2-naftol sob incidência de luz visível e na presença de gás oxigênio após 6 horas de reação. A fotodegradação do alaranjado de metila e do 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina também foi confirmada, entretanto em uma taxa mais lenta. O processo também foi observado pela identificação de um subproduto da foto-oxidação do alaranjado de metila no espectro de massas e a partir do decaimento do seu pico de absorção em 468 nm por espectrofotometria no UV-Vis. Foi observado também que a titânia pode ter sua atividade fotocatalítica reduzida ao elevar o pH do meio. Além disso, foram produzidos filmes de titânia modificados com nanopartículas de ouro a partir da utilização de ácido tioglicólico como mediador e por *drop casting*. Os dois métodos

formaram filmes homogêneos de nanopartículas de ouro sobre o TiO_2 , e estes foram utilizados nos ensaios fotocatalíticos. Entretanto, a presença do metal prejudicou a eficiência fotocatalítica da titânia inibindo sua atividade quando excitada com luz visível. Dessa forma, filmes puros de TiO_2 P-25, além de ativos sob incidência de uma faixa espectral mais ampla da radiação solar, apresentam a vantagem de funcionarem como catalisadores heterogêneos de reações de fotodegradação de moléculas orgânicas podendo ser facilmente removidos do meio reacional ao final do processo.

Palavras-chave: Titânia. TiO_2 P-25. Fotocatálise. Luz visível. Espectrometria de massas. Semi-quantitativo.

ABSTRACT

Souza, D. H. P. **Investigation of photoinduced reactions under visible light in pure mesoporous TiO₂ films and modified with gold nanoparticles via mass spectrometry**. 2018. 113 p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Titania (TiO₂) is a widely studied material due to its low toxicity, high availability and to have properties that allow it to be used in a variety of photocatalytic applications. Its photocatalytic activity against the degradation of organic contaminants, for instance, can be even improved when preparing a mixture of phases of this material, as TiO₂ P-25 presents. However, its high *band gap* allows it to be used only when affected by high energy electromagnetic radiation ($\lambda < 390$ nm). The present work demonstrates that when TiO₂ P-25 is synthesized in the form of mesoporous films, its *band gap* is reduced, and it starts to present photocatalytic activity under visible light. This reduction is attributed to the heat treatment that is applied during the preparation process of the material. In order to verify its activity in the absence of UV radiation, a study was conducted based on the analysis of the photodegradation rate of 2-naphthol, methyl orange and 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine molecules by mass spectrometry using the compound ammonium hexafluorophosphate as an internal standard. The developed methodology can also be applied to conduct other semiquantitative assays via mass spectrometry. It was observed that TiO₂ films induced 2-naphthol photooxidation under visible light and in the presence of oxygen gas after 6 hours of reaction. Photodegradation of methyl orange and 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine was also confirmed, yet at a slower rate. The process was also observed by the identification of a methyl orange photooxidation by-product in the mass spectrum and from the decay of its absorption peak at 468 nm by UV-Vis spectrophotometry. It was also observed that titania may have its photocatalytic activity reduced by raising the pH of the medium. Furthermore, it was also produced titania films modified with gold nanoparticles through use of thioglycolic acid as a mediator and by *drop casting* method. Both techniques formed homogeneous films of gold nanoparticles over TiO₂, and their photocatalytic activity were also evaluated. Nevertheless, the presence of the metal impaired the photocatalytic efficiency of titania by inhibiting its activity when excited by visible light. All in all, pure TiO₂ P-25 films work under incidence of a wider

range of the solar spectrum and has also the advantage of functioning as heterogeneous catalysts for photodegradation reactions of organic molecules and can be easily removed from the reaction medium at the end of the process.

Key words: Titania. TiO_2 P-25. Photocatalysis. Visible light. Mass spectrometry. Semiquantitative.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do deslocamento da nuvem eletrônica das nanopartículas metálicas (esferas vermelhas), que ocorre por efeito do campo elétrico da radiação eletromagnética incidente.....	21
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura octaédrica distorcida do TiO_6 presente nas fases rutilo, anatase e brookita do TiO_2 . ³⁰ As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio (O^{2-}), e a esfera cinza o átomo de titânio (Ti^{4+}). Cada átomo de titânio é coordenado com seis átomos de oxigênio a partir de duas ligações axiais e quatro equatoriais.	23
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura tetragonal das fases anatase ($a = b = 3,78 \text{ \AA}$; $c = 9,50 \text{ \AA}$) e rutilo ($a = b = 4,58 \text{ \AA}$; $c = 2,95 \text{ \AA}$) e da estrutura ortorrômbica da fase brookita ($a = 5,43 \text{ \AA}$; $b = 9,16 \text{ \AA}$; $c = 5,13 \text{ \AA}$). ³¹ As esferas azuis representam o átomo de titânio (Ti^{4+}), e as esferas vermelhas o átomo de oxigênio (O^{2-}). ³²	23
Figura 4 – Representação do mecanismo de fotocatalise e as reações foto-redox promovidas pelo TiO_2	25
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de bandas do TiO_2 nas suas três formas cristalinas mais comuns. O comprimento de onda correspondente a cada valor de <i>band gap</i> para cada fase é aproximadamente 409 nm (rutilo), 387 nm (anatase) e 365 nm (brookita). A banda de valência do TiO_2 é formada por orbitais 2p do oxigênio hibridizados com os orbitais 3d do titânio, enquanto que a sua banda de condução é composta somente pelos orbitais 3d do titânio. ⁵⁴ Imagem é meramente ilustrativa e sua dimensão não representa o valor exato apresentado.....	26
Figura 6 – Modelo esquemático de alinhamentos de bandas entre fases e transferência favorável de elétrons da banda de condução do rutilo para banda de condução anatase. ^{53,58}	27
Figura 7 – Cores das suspensões de nanopartículas de ouro monodispersas com diferentes tamanhos. ¹¹³	30
Figura 8 – Equilíbrio químico entre $[\text{AuCl}_4]^-$ e suas espécies hidroxiladas ao aumentar o pH do meio a partir da adição de citrato.....	31
Figura 9 – Representação esquemática do mecanismo de formação e crescimento das sementes a partir da síntese das nanopartículas de ouro pelo método de Turkevich proposto por Wuithschick, M. <i>et. al.</i> (2015) ¹¹⁶ e Polte, J. (2015) ¹¹⁷	31

Figura 10 – Mecanismo de transferência de elétrons em um sistema formado por TiO ₂ modificado com nanopartículas de ouro. Adaptado de Ghosh, S. (2018) ¹²² .	33
Figura 11 – Mecanismo de absorção de luz e transferência de elétrons pelas nanopartículas de ouro suportadas sobre TiO ₂ . Adaptado de Takai, A. e Kamat, P. V. (2011) ⁸⁰ .	34
Figura 12 – Representação esquemática de um espectrômetro de massas e exemplos dos métodos mais comuns de inserção de amostra, fonte de ionização e analisador. Adaptado de Araujo, A. D. E. <i>et. al.</i> (2015) ¹²⁵ . Os significados de cada sigla são: HPLC – High Performance Liquid Chromatography, GC – Gas Chromatography, EI – Electron Ionization, CI – Chemical Ionization, APCI – Atmospheric Pressure Chemical Ionization, ESI – Electrospray, MALDI – Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, TOF – Time-Of-Flight, FT-MS – Fourier Transform Mass Spectrometry, LIT – Linear Ion Trap, QIT – Quadrupole Ion Trap, OIT – Octupole Ion Trap.	35
Figura 13 – Esquema representativo do sistema de espectrometria de massas utilizando <i>eletrospray</i> como fonte de ionização e um octopolo acoplado com ion trap como separador. ¹²⁶	36
Figura 14 – 5 mL da solução teste contendo dois filmes de nanopartículas ou uma placa de vidro limpa é borbulhada com gás oxigênio por 15 minutos em um tubo falcon totalmente coberto com papel alumínio (A). Após esse tempo, um balão cheio com gás oxigênio é preso na boca do tubo (B), sendo assim conduzido o teste no escuro. Para os testes conduzidos à claro, o papel alumínio é removido, e o tubo é mantido sob incidência direta de luz proveniente de uma lâmpada LED. 3 placas de vidro é colocada entre a lâmpada e o tubo (C), e todo o experimento é conduzido dentro de uma câmara escura.	45
Figura 15 - Imagem representativa de como a placa de vidro contendo filme de TiO ₂ NPs foi mantida suspensa e submersa na solução teste dentro do tubo falcon. Dessa forma, a barra magnética não colidia com o filme e garantia a homogeneização da solução. A imagem à direita é apenas uma aproximação da imagem à esquerda.	46
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkevich sobre substrato de silício.	52
Figura 17 - Espectro de absorção da suspensão coloidal de ouro na região do UV-visível (300 a 800 nm).	53

Figura 18 - Pasta de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO ₂ NPs) utilizada para síntese dos filmes.....	54
Figura 19 – Imagem do filme de TiO ₂ NPs disperso sobre vidro após processo de spin coating e calcinação (esquerda) e imagem de microscopia eletrônica de varredura do mesmo material sobre vidro condutor FTO (direita). Os pontos cinzas representam as nanopartículas de TiO ₂ , e os pontos pretos, os poros.....	55
Figura 20 - Esquema representativo das possíveis formas de interação entre grupo carboxílico e TiO ₂ . ¹³⁴	56
Figura 21 - Estrutura química da molécula ácido mercaptoacético, também conhecido como ácido tioglicólico.	57
Figura 22 - Imagem do filme de TiO ₂ com nanopartículas de ouro ancoradas via adição de ácido tioglicólico (AuNP/ATG/TiO ₂) (esquerda) e imagem de microscopia eletrônica de varredura do mesmo material sobre vidro FTO (direita). Os pontos mais claros na imagem do MEV representam as nanopartículas de ouro, as partículas cinzas são o TiO ₂ , e os pontos pretos são os poros do material.....	57
Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme AuNP/ATG/TiO ₂ sobre vidro FTO aproximada em 120000 vezes.....	58
Figura 24 – Imagem óptica da superfície do filme de TiO ₂ (esquerda) e da superfície do filme de AuNP/ATG/TiO ₂ (direita), ambos com aumento de 20 vezes. As imagens são esverdeadas, pois foram obtidas com uso do filtro do laser de comprimento de onda 532 nm.	58
Figura 25 – Nanopartículas de ouro depositadas sobre filmes de titânia via drop casting. À esquerda, imagem do filme de TiO ₂ com nanopartículas de ouro depositadas sem prévia lavagem de citrato (AuNP/CIT/TiO ₂) e sua respectiva imagem óptica. A imagem da direita mostra a camada de nanopartículas de ouro depositadas após remoção de excesso de citrato do meio (AuNP/TiO ₂) com sua respectiva imagem óptica. Ambas micrografias foram feitas com aumento de 20 vezes.....	59
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes AuNP/CIT/TiO ₂ (esquerda) e AuNP/TiO ₂ (direita) sobre vidro condutor FTO.....	60
Figura 27 - Imagem óptica com aumento de 20 vezes do filme AuNP/TiO ₂ utilizando microscópio Raman confocal a partir da incidência de um laser com comprimento de onda de 532 nm. A imagem mostra o nome do autor (marcado de vermelho) registrado no filme feito a partir da incidência do feixe de fótons provenientes do laser.....	61

Figura 28 - Gráficos de Tauc - $(F(R).h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ - para TiO_2 P-25 em pó (esquerda) e em forma de filme (direita) sobre o suporte de vidro e seus determinados valores de band gap.	64
Figura 29 - Gráficos de Tauc - $(F(R).h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ - para TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e filme de TiO_2 P-25 disperso sobre camada de sulfato de bário (azul).	65
Figura 30 – Espectro Raman do filme de TiO_2 P-25. Os picos em 141, 196, 394, 516 e 637 cm^{-1} representam vibrações da fase anatase, e os picos largos e discretos em 446 e 612 cm^{-1} (marcados com ♦) representam vibrações da fase rutilo. ¹⁵⁰	66
Figura 31 – Espectro Raman do filme de TiO_2 P-25 próximo à região onde vibrações provenientes de moléculas orgânicas poderiam ser detectadas ($1000 - 3000\text{ cm}^{-1}$).	66
Figura 32 – Análise termogravimétrica da pasta de TiO_2 P-25. Todo o processo foi conduzido sob ar atmosférico da mesma forma como é feito o preparo dos filmes. .	67
Figura 33 – Análise termogravimétrica do TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e do filme de TiO_2 P-25 raspado da placa de vidro (azul). Todo o processo foi conduzido sob ar atmosférico a uma rampa de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 35 a $800\text{ }^\circ\text{C}$	68
Figura 34 – Espectros de EDX das amostras de TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e do filme de TiO_2 P-25 raspado da placa de vidro (azul). O gráfico à direita é apenas uma magnificação do espectro obtido para o filme de TiO_2 P-25 raspado com indicação de cada emissão. A fonte de raios X de ródio gera as pequenas emissões de fluorescência em 2,558 keV ($L\alpha$) e em 2,683 keV ($L\beta$).	70
Figura 35 – Difratogramas de raio-X obtidos do TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e do filme de TiO_2 P-25 (azul). Os sinais característicos da fase anatase estão marcados com um asterisco. Todos os outros picos que aparecem nos difratogramas são referentes à fase rutilo. ^{143,153}	71
Figura 36 – Representação esquemática da estrutura de bandas do TiO_2 anatase com vacâncias de oxigênio. A remoção de um átomo de oxigênio conduz um ou dois elétrons a ocupar sua vacância para reduzir os custos energéticos de sua formação. Esses elétrons ocupam níveis de energia logo abaixo da banda de condução do TiO_2 , reduzindo assim parcialmente seu <i>band gap</i> . ¹⁶⁰	72
Figura 37 – Gráfico de variação da intensidade do sinal do pico de TMT (m/z 176) em função da concentração molar.	74

Figura 38 – Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa 1.10^{-5} mol L ⁻¹ (pH 7,0) da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina e representação da sua espécie química monovalente ([H ₂ TMT] ⁻).	74
Figura 39 - Gráficos de variação da intensidade do sinal de TMT (m/z 176) em função da concentração em solução aquosa (mol L ⁻¹). O gráfico à esquerda apresenta o resultado da intensidade do sinal obtido para a solução TMT 5.10^{-5} mol L ⁻¹ que foi injetada logo no início do dia. O gráfico à direita apresenta o resultado da intensidade do sinal obtido para a mesma amostra injetada em diferentes momentos. TMT (5.10^{-5} M) ₀ representa a intensidade do sinal de m/z 176 da alíquota injetada no início do dia (mesmo valor demonstrado no gráfico à esquerda) e TMT (5.10^{-5} M) ₁ representa a intensidade do sinal m/z 176 da alíquota injetada ao final do dia.....	75
Figura 40 – Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa 1.10^{-5} mol L ⁻¹ do composto NH ₄ PF ₆ e representação química do íon [PF ₆] ⁻	76
Figura 41 - Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa (pH 7,0) 1.10^{-5} mol L ⁻¹ do composto NH ₄ PF ₆ e 5.10^{-6} mol L ⁻¹ da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina.	77
Figura 42 – Espectro ESI(-)-MS da solução aquosa (pH 7,0) de TMT (5.10^{-6} mol L ⁻¹) e NH ₄ PF ₆ (1.10^{-5} mol L ⁻¹) no dia em que foi preparada (preto) e 15 dias após preparo (vermelho).	77
Figura 43 - Gráfico de variação da intensidade do sinal de [PF ₆] ⁻ (m/z 145) em função do tempo. Filme formado por AuNPs, lavadas com solução alcalina para remoção de excesso de citrato, ancoradas sobre TiO ₂ NPs (AuNP/TiO ₂) foi mergulhado em solução aquosa de NH ₄ PF ₆ 1.10^{-5} mol L ⁻¹ por 12 dias mantido sob agitação constante e incidência de luz.....	78
Figura 44 – Espectro de emissão da lâmpada LED azul (sem filtro UV) que é utilizada nos experimentos de fotodegradação (azul) e espectro de emissão de uma lâmpada UV (vermelho).	80
Figura 45 – Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa (pH 7,0) contendo 2-naftol ([NAF] ⁻) 3.10^{-5} mol L ⁻¹ e hexafluorofosfato de amônio ([PF ₆] ⁻) 5.10^{-5} mol L ⁻¹ e representação da estrutura química do íon alcóxido da molécula 2-naftol.....	81
Figura 46 – Gráfico de variação da razão da intensidade do sinal do íon [NAF] ⁻ pelo padrão interno [PF ₆] ⁻ em função do tempo, para filme de TiO ₂ P-25 (amarelo) e vidro (azul) sob incidência de luz azul LED e para filme de TiO ₂ P-25 no escuro (vermelho).	81

Figura 47 – Mecanismo de fotodegradação da molécula 2-naftol proposto por S. Qourzal et. al. (2008). ¹⁰⁶	82
Figura 48 - Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa (pH 7,0) contendo alaranjado de metila ([ADM] ⁻) $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol L ⁻¹ e hexafluorofosfato de amônio ([PF ₆] ⁻) $1 \cdot 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , e estrutura química do sal de alaranjado de metila. Esta molécula apresenta o pico base em m/z 304 (100%) e o seguinte padrão isotópico: 305 (15,4%) e 306 (4,5%). O pequeno sinal em m/z 219 é um ruído de alta intensidade que pode ser observado no modo negativo do espectrômetro de massas.....	83
Figura 49 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon [ADM] ⁻ pelo padrão interno [PF ₆] ⁻ ao longo de 6 horas (esquerdo) e 24 horas (direito), para filme de TiO ₂ P-25 (amarelo) e vidro (vermelho) sob incidência de luz azul LED e para filme de TiO ₂ P-25 no escuro (azul).	84
Figura 50 – Espectros ESI(-)-MS da solução teste contendo alaranjado de metila ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol L ⁻¹) e hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-4}$ mol L ⁻¹) com filmes TiO ₂ P-25 sob incidência de luz azul antes do início da reação (t = 0 min) e depois de 24 h (t = 1440 min). As estruturas químicas do sal de alaranjado de metila (m/z 304) e do subproduto do processo de oxidação da molécula (m/z 290) também são representadas.	85
Figura 51 – Espectro de absorção da solução teste de alaranjado de metila durante reação oxidativa com filmes TiO ₂ P-25 fotoinduzido por luz azul.	85
Figura 52 - Espectro ESI(-)-MS da solução teste contendo alaranjado de metila ($1 \cdot 10^{-6}$ mol L ⁻¹) e hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-4}$ mol L ⁻¹).....	87
Figura 53 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon [ADM] ⁻ pelo padrão interno [PF ₆] ⁻ ao longo de 4 horas (esquerdo) e 72 horas (direito), para placa de vidro limpa (vermelho) filme de TiO ₂ P-25 (azul), filme AuNP/TiO ₂ (amarelo) e filme AuNP/ATG/TiO ₂ (verde) todos sob incidência de luz branca LED.	87
Figura 54 - Espectros ESI(-)-MS da solução teste contendo alaranjado de metila ($1 \cdot 10^{-6}$ mol L ⁻¹) e hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-4}$ mol L ⁻¹) no início (t = 0 min) e após 72 h de reação para os sistemas montados com placa de vidro, filme TiO ₂ e filme AuNP/TiO ₂ . O pico em m/z 144 corresponde ao sinal do padrão interno, m/z 304 alaranjado de metila e m/z 290 subproduto da reação de fotodegradação.....	88
Figura 55 – Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon [H ₂ TMT] ⁻ pelo padrão interno [PF ₆] ⁻ em função do tempo, para filme de TiO ₂ P-25 e vidro sob	

incidência de luz azul LED (esquerda) e para filme de TiO₂ P-25 no escuro (direita).

.....89

Figura 56 – Espectro ESI(-)MS da solução teste contendo TMT e NH₄PF₆ antes (esquerdo) de inserir filme de TiO₂ P-25. À direita, espectro da mesma solução após manter o filme submerso por 34 h e submetê-lo à incidência de luz LED azul.90

Figura 57 – Esquema representativo das espécies químicas majoritárias da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina em solução aquosa de acordo com seus respectivos pK_{as}.90

Figura 58 - Espectro ESI(-)-MS da solução teste contendo TMT ($5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹), hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹) e trietilamina tornando o pH do meio próximo à 11,0. No espectro não é possível observar sinal em *m/z* 87,5 referente à espécie química bivalente de TMT.91

Figura 59 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon [H₂TMT]⁻ pelo padrão interno [PF₆]⁻ em função do tempo, para filmes TiO₂ P-25 sob incidência de luz azul LED. O gráfico à esquerda demonstra a taxa de fotodegradação da molécula de TMT catalisada por filme TiO₂ P-25 em solução pH neutro. O gráfico à direita demonstra a taxa de fotodegradação da molécula de TMT catalisada por filme TiO₂ P-25 em solução basificada com trietilamina.92

Figura 60 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon [H₂TMT]⁻ pelo padrão interno [PF₆]⁻ em função do tempo, para filme de AuNP/TiO₂ sob incidência de luz LED azul. O gráfico à esquerda demonstra a variação durante as primeiras 8 h de reação, e o gráfico à direita demonstra seu comportamento após as primeiras 50 h de reação.93

Figura 61 - Gráfico de variação da razão da intensidade do sinal do íon [H₂TMT]⁻ pelo padrão interno [PF₆]⁻ em função do tempo, para filme de AuNP/TiO₂ sob incidência de luz LED verde.94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Materiais nanométricos	20
1.1.1 Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂)	22
1.1.2 Nanopartículas de ouro (AuNPs)	29
1.2 Espectrometria de massas (MS)	34
2 OBJETIVOS.....	38
2.1 Objetivo geral	38
2.2 Objetivos específicos.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Síntese de nanopartículas e dos filmes de dióxido de titânio puros e modificados	39
3.1.1 Síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs).....	39
3.1.2 Preparo da pasta de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂NPs)	39
3.1.3 Preparo dos filmes de TiO₂NPs sobre lâminas de vidro.....	40
3.1.4 Deposição das AuNPs sobre os filmes de TiO₂NPs.....	40
3.1.4.1 Método químico: Dip coating em suspensões de AuNPs modificadas com ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico).....	40
3.1.4.2 Método físico: Drop casting de suspensão de AuNPs, sem excesso de citrato, sobre filmes de TiO ₂ NPs	41
3.2 Estudo de fotodegradação de substâncias orgânicas por espectrometria de massas (EM)	41
3.2.1 Preparo das soluções estoque de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT), 2-naftol (NAF) e alaranjado de metila (ADM).....	41
3.2.2 Metodologias de análise semi-quantitativa empregadas.....	42
3.2.2.1 Calibração externa	42
3.2.2.2 Padrão interno.....	42
3.2.3 Preparo das soluções teste utilizadas nos estudos de fotodegradação... 42	
3.2.3.1 Solução teste de 2-naftol.....	42
3.2.3.2 Solução teste de alaranjado de metila.....	43
3.2.3.3 Solução teste de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina.....	43
3.2.4 Ensaio fotocatalítico	44
3.3 Técnicas de caracterização dos materiais	47

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	47
3.3.2 Microscopia óptica.....	47
3.3.3 Área superficial específica e porosidade pelo método BET.....	47
3.3.4 Espectroscopia UV-visível e refletância difusa	48
3.3.5 Espectroscopia Vibracional (Raman).....	48
3.3.6 Análise termogravimétrica (TG).....	49
3.3.7 Análise elementar - CHN.....	49
3.3.8 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)	49
3.3.9 Difração de raios-X (DRX).....	50
3.3.10 Espectro de emissão de fonte de luz.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Síntese de nanopartículas e dos filmes de dióxido de titânio puros e modificados	51
4.1.1 Síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs).....	51
4.1.2 Preparo da pasta de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂NPs)	53
4.1.3 Preparo dos filmes de TiO₂NPs sobre lâminas de vidro.....	54
4.1.4 Deposição das AuNPs sobre os filmes de TiO₂NPs.....	55
4.1.4.1 Método químico.....	55
4.1.4.2 Método físico	59
4.2 Caracterização dos filmes de TiO₂NPs.....	62
4.2.1 Determinação da área superficial e dimensão dos poros do TiO₂ P-25 em pó e em forma de filmes pelo método BET.....	62
4.2.2 Determinação do band gap do TiO₂ P-25 em pó e em forma de filmes por refletância difusa.....	63
4.2.3 Investigação da presença de matéria orgânica nos filmes de TiO₂ P-25...65	
4.2.4 Análise de DRX do TiO₂ P-25 em pó e dos filmes.....	70
4.3 Estudo de fotodegradação de substâncias orgânicas por espectrometria de massas (MS)	73
4.3.1 Metodologias de análise semi-quantitativa empregadas.....	73
4.3.1.1 Calibração externa	73
4.3.1.2 Padrão interno.....	76
4.3.2 Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO₂NPs sob luz visível	79
4.3.2.1 Estudo de fotodegradação da molécula 2-naftol (NAF).....	80

4.3.2.2 Estudo de fotodegradação da molécula alaranjado de metila (ADM).....	83
4.3.2.3 Estudo de fotodegradação da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT)	89
5 CONCLUSÃO	95
REFERÊNCIAS.....	97
SÚMULA CURRICULAR	111

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais nanométricos

Átomos e moléculas são estruturas com tamanhos extremamente pequenos, apresentando dimensão inferior a 1 nm. Para um material ser considerado nanométrico, este precisa apresentar dimensão um pouco maior que a de átomos e moléculas, estando dentro da faixa de 1 e 100 nm.¹

Esses nanomateriais podem apresentar diferentes formas geométricas, como esferas, tubos, bastões, discos, entre outras. As nanoesferas são as formas termodinamicamente mais estáveis, pois possuem a menor energia superficial, sendo chamadas na literatura de nanopartículas.²

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), suspensões coloidais são formadas por partículas suficientemente pequenas ($\leq 1 \mu\text{m}$) para não serem afetadas por ação da força gravitacional, porém suficientemente grandes ($> 1 \text{ nm}$) para apresentar propriedades diferentes de soluções reais. Dessa forma, essas suspensões são sistemas compostos por partículas de tamanho coloidal (1 – 1000 nm) dispersos em um solvente que apresente fase contínua e composição ou estado diferente do colóide.¹

Suspensões coloidais de metais nobres geralmente apresentam cores características, o que sempre intrigou os cientistas, levando a estudos mais aprofundados com intuito de melhor compreender suas propriedades ópticas. Foi então, quando surgiu o termo plasmon,³ utilizado para descrever os elétrons da superfície do metal que oscilam ao ocorrer interação entre a nanopartícula e radiação eletromagnética incidente.²

Como a dimensão da nanopartícula é bem menor que o comprimento de onda da luz incidente, considera-se que todos os elétrons confinados no material sentem a mesma intensidade de campo durante mesmo intervalo de tempo. Isso faz com que os elétrons de valência do metal oscilem em ressonância com a frequência da luz que incide,⁴ como é demonstrado na Figura 1.⁵

Figura 1 - Representação esquemática do deslocamento da nuvem eletrônica das nanopartículas metálicas (esferas vermelhas), que ocorre por efeito do campo elétrico da radiação eletromagnética incidente.

O deslocamento da nuvem eletrônica gera polarização de cargas sobre a superfície do metal, formando uma região de carga negativa, onde há maior densidade eletrônica, e uma região positiva, onde há carência de elétrons. Essa oscilação coletiva dos elétrons é chamada de ressonância plasmônica, e como a densidade eletrônica permanece constante no interior da partícula e oscila apenas em sua superfície, este efeito é mais conhecido como ressonância plasmônica superficial.^{3,4}

O fenômeno da ressonância plasmônica superficial em algumas nanopartículas de metais nobres causa absorção de luz na região do visível, e por isso, ocorre reflexão de luz dentro do espectro de cores. Por conta deste fenômeno, as suspensões coloidais apresentam cores características, e estas dependem de diversos fatores, como o tamanho, a forma, o grau de agregação da nanopartícula e o tipo de metal que a compõe, além do índice de refração do solvente utilizado. Dessa forma, a energia de ressonância plasmônica superficial pode ser ajustada a partir da variação de pelo menos uma dessas condições.²

O estudo das propriedades ópticas das nanopartículas conduziram à descoberta e surgimento de um novo campo de pesquisa chamado nanoplasmônica^{†,6}. Com o estudo, vários tipos de aplicações utilizando-se este efeito apareceram, como Espalhamento Raman Amplificado por Superfície (do inglês, SERS), fotocatalise, biossensores, guias de onda, entre outras.⁷

Entretanto, não são somente as propriedades ópticas e plasmônicas destes materiais que geram interesse aos cientistas. Desde o final do século XX, pesquisas

[†] Nanoplasmônica: estudo dos fenômenos ópticos que ocorrem na vizinhança nanoscópica de superfícies metálicas.⁶

envolvendo nanomateriais crescem significativamente devido ao enorme potencial de aplicação que apresentam.²

Além disso, compostos nanométricos possuem características e propriedades que diferem por completo dos seus sólidos macroscópicos. Como exemplo, os metais nobres em geral apresentam elevada condutividade elétrica, mas quando reduzido à dimensão nanométrica, a densidade de estados das bandas de valência e de condução também diminuem, originando assim um *band gap*, tornando-o um material semicondutor ou isolante. O mesmo ocorre com os óxidos metálicos, que apresentam propriedades físico-químicas totalmente dependentes da dimensão que assumem. Modificações nos parâmetros de célula unitária e/ou estruturais podem ocorrer ao reduzir a dimensão do óxido, para garantir uma baixa energia livre superficial e, conseqüentemente, estabilidade termodinâmica. Dessa forma, nanoestruturas de óxidos podem assumir uma fase que seja instável na forma macroscópica.⁸ Ademais, as partículas nanométricas em geral apresentam uma razão superfície/volume consideravelmente maior que seus sólidos macroscópicos, o que garante uma maior densidade atômica na sua superfície, tornando esses átomos mais suscetíveis a reações químicas e interações com outros compostos.²

Por conta dessas intrínsecas características e propriedades que os nanomateriais apresentam, os centros de pesquisa estão estudando cada vez mais esses materiais, a fim de obter um maior conhecimento e desenvolver novas aplicações. Além da ciência, a indústria tem também enorme interesse no desenvolvimento de novos materiais nanométricos, pois a fabricação deles envolve menores custos de produção e uma química mais sustentável em relação à fabricação de materiais em escala macro e microscópica.²

1.1.1 Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, é um sólido branco, inodoro, não-inflamável e termicamente estável. Possui baixa toxicidade, é ecologicamente amigável, apresenta baixo custo e, por ser o óxido natural do nono elemento mais abundante da crosta terrestre, é altamente disponível. Este material é amplamente usado em produtos comerciais e industriais, como pastas de dente, medicamentos, alimentos, protetores solares, tintas, vernizes, papéis, plásticos, cerâmicas, entre outros.^{9,10} Além disso, TiO_2 é empregado em uma variedade de

processos fotocatalíticos, como produção de hidrogênio a partir da quebra de moléculas de água,^{11–14} células solares,^{15–18} redução de CO₂ para produção de combustível^{19–22} e degradação de poluentes orgânicos.^{23–27}

A titânia é comumente encontrada na natureza em três diferentes formas, as quais, em ordem de abundância, compreendem as estruturas cristalinas rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbico). Entretanto, a fase brookita é pouco estável e difícil de ser preparada, por isso menos estudada que as outras. Todas essas fases são formadas pelo átomo de titânio ocupando o centro de 6 átomos de oxigênio em uma estrutura octaédrica distorcida (TiO₆)^{28,29} (Figura 2). Suas estruturas cristalográficas estão apresentadas na Figura 3.

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura octaédrica distorcida do TiO₆ presente nas fases rutilo, anatase e brookita do TiO₂.³⁰ As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio (O²⁻), e a esfera cinza o átomo de titânio (Ti⁴⁺). Cada átomo de titânio é coordenado com seis átomos de oxigênio a partir de duas ligações axiais e quatro equatoriais.

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura tetragonal das fases anatase ($a = b = 3,78 \text{ \AA}$; $c = 9,50 \text{ \AA}$) e rutilo ($a = b = 4,58 \text{ \AA}$; $c = 2,95 \text{ \AA}$) e da estrutura ortorrômbica da fase brookita ($a = 5,43 \text{ \AA}$; $b = 9,16 \text{ \AA}$; $c = 5,13 \text{ \AA}$).³¹ As esferas azuis representam o átomo de titânio (Ti⁴⁺), e as esferas vermelhas o átomo de oxigênio (O²⁻).³²

A estabilidade das estruturas cristalinas do material é totalmente dependente da dimensão da partícula. No caso do TiO_2 , rutilo é a fase termodinamicamente mais estável em um sólido macroscópico. Entretanto, a fase brookita se torna mais estável para partículas com dimensão entre 11 e 35 nm, e a anatase admite a estrutura de maior estabilidade termodinâmica para partículas menores que 11 nm.³³

As estruturas cristalinas^{30,33-37} desse material, assim como suas propriedades ópticas e elétricas³⁸⁻⁴² são investigadas e reportadas desde o início do século XX por cientistas de todo o mundo, com o intuito de obter um melhor entendimento sobre os mecanismos de reações fotocatalíticas que o TiO_2 media e para gerar materiais comercialmente e industrialmente aplicáveis e mais eficientes.⁴³⁻

49

O termo fotocatalise se refere à aceleração de reações químicas na presença de substâncias chamadas fotocatalisadores, aos quais absorvem luz de comprimento de onda apropriado para serem ativados. Em semicondutores fotocatalíticos, como o TiO_2 , elétrons da banda de valência são excitados à banda de condução quando fótons com energia maior ou igual ao seu *band gap* incidem sobre eles, resultando na formação de um par e^-_{bc}/h^+_{bv} (elétron/buraco). Após formado, este par pode se recombinar voltando ao estado inicial, ou ser capturado por algum defeito presente no material. Entretanto, o que se espera é que o par e^-_{bc}/h^+_{bv} consiga se difundir para região superficial do catalisador, onde é capaz de induzir reações de transferência de carga para moléculas adsorvidas. Elétrons na banda de condução atuam como bons agentes redutores, podendo reduzir O_2 em radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$), enquanto que os buracos da banda de valência atuam como fortes agentes oxidantes. Estes são capazes de oxidar moléculas de H_2O e íons OH^- adsorvidos na superfície do material e resultar na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}^\cdot$) e radicais superóxidos protonados ($\text{HOO}^\cdot$). Durante o processo fotocatalítico, pares de elétron/buraco livres e as espécies reativas de oxigênio (ERO), como $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}^\cdot$ e $\text{HO}_2^\cdot$, reagem com substâncias orgânicas que se adsorvem na superfície do TiO_2 promovendo a decomposição desses compostos. O processo de fotocatalise promovido pela titânia e as reações de oxidação e redução estão representadas na Figura 4.^{31,50}

Figura 4 – Representação do mecanismo de fotocatalise e as reações foto-redox promovidas pelo TiO_2 .

Conforme mencionado anteriormente, os materiais apresentam propriedades e funcionalidades dependentes do seu tamanho. A titânia em dimensão nanométrica apresenta atividade fotocatalítica totalmente diferente do seu sólido macroscópico. Conforme o tamanho da partícula de TiO_2 diminui, a fração de átomos localizada na sua superfície aumenta, devido à maior razão de área superficial por volume, o que gera um aumento de sua atividade catalítica.⁵¹ Além disso, elétrons e buracos precisam percorrer menores distâncias em nanomateriais para atingir a superfície, o que os tornam mais reativos. Outro fator importante é que com a redução do tamanho da partícula, o *band gap* do semicondutor se intensifica, o que aumenta o potencial redox dos buracos da banda de valência e dos elétrons da banda de condução, permitindo reações foto-redox que geralmente não ocorrem nos materiais em suas formas macroscópicas.^{51,52} Todavia, esse largo valor de *band gap* que as nanopartículas de TiO_2 apresentam, como pode ser observado na Figura 5,^{31,53} limita sua atividade fotocatalítica apenas para radiações de alta energia ($\lambda < 390 \text{ nm}$) - faixa espectral do UV.⁴⁷

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de bandas do TiO_2 nas suas três formas cristalinas mais comuns. O comprimento de onda correspondente a cada valor de *band gap* para cada fase é aproximadamente 409 nm (rutilo), 387 nm (anatase) e 365 nm (brookita). A banda de valência do TiO_2 é formada por orbitais 2p do oxigênio hibridizados com os orbitais 3d do titânio, enquanto que a sua banda de condução é composta somente pelos orbitais 3d do titânio.⁵⁴ Imagem é meramente ilustrativa e sua dimensão não representa o valor exato apresentado.

Comparando-se nanopartículas de TiO_2 com mesma dimensão, porém com estruturas diferentes, cristalitos de anatase são fotocataliticamente mais ativos que os de rutilo. Apesar do *band gap* da titânia nessa estrutura ser maior e isso reduzir a faixa espectral de luz que o material é capaz de absorver, a estrutura anatase é formada por um par elétron/buraco mais móvel e apresenta menor taxa de recombinação. Além disso, o mínimo da banda de condução dessa estrutura apresenta um potencial de redução mais negativo do que o rutilo, o que aumenta seu potencial como agente redutor. Outro fator importante que intensifica a atividade fotocatalítica da anatase é sua superfície ser mais suscetível à adsorção de moléculas, o que favorece o processo de transferência de cargas.^{31,50,55}

Uma maneira usual de intensificar a atividade fotocatalítica do TiO_2 é por meio da mistura de fases. Como tanto rutilo quanto anatase exibem importantes características de bons fotocatalisadores, a mistura dessas duas estruturas intensifica o poder fotocatalítico do material devido a efeitos sinérgicos.^{53,55} Por conta disso, um material conhecido como TiO_2 P-25 Degussa (Evonik), que consiste em uma mistura de 30% rutilo e 70% anatase aproximadamente, com dimensão média de partículas de 25 nm, é amplamente utilizado, pois em geral exibe maior atividade fotocatalítica do que amostras de TiO_2 em fase pura.^{56,57} Scanlon, D. O. *et. al.* (2013)⁵³ demonstraram que essa atividade superior é promovida por um alinhamento das bandas de condução dos cristalitos de rutilo e anatase, sendo a banda de condução

de síntese de TiO_2 decorado com nanopartículas de prata,⁷⁸ a nova técnica de redução do TiO_2 para formação de defeitos no material,⁷⁹ entre outros.

Além do processo de dopagem ou modificação com impurezas, a atividade fotocatalítica da titânia também é influenciada pelas características físicas que o material apresenta, como morfologia, porosidade, área superficial, presença de hidroxilas na superfície e tamanho do cristalito.⁵⁹ Sabendo-se disso, um dos parâmetros investigados para otimização fotocatalítica do TiO_2 é a forma da sua estrutura física. Filmes finos mesoporosos são estruturas que têm sido amplamente pesquisadas, pois apresentam elevada área superficial das partículas e organização espacial das camadas bem estruturadas, o que ajuda na transferência de cargas.⁸⁰ Outra vantagem do uso de filmes é que eles atuam como um catalisador heterogêneo de fácil remoção do meio ao final da reação, dispensando assim métodos mais sofisticados e demandosos de separação de misturas. Partículas suspensas tendem a agregar, o que não ocorre quando elas estão dispostas em forma de filme.⁸¹ Além disso, o TiO_2 em pó, quando utilizado como fotooxidante de efluentes em ambientes aquáticos, é considerado por alguns pesquisadores como um poluente secundário.^{82,83}

Dessa forma, vários estudos de síntese de filmes de TiO_2 e deposição sobre diferentes suportes, como cerâmicas,⁸⁴ aço inoxidável,^{85,86} placas de vidro⁸⁷ e até mesmo cimentos,^{88,89} vêm sendo realizado. Diferentes técnicas de preparo dos filmes estão disponíveis na literatura, como sol-gel,^{90–92} eletroquímica,⁹³ *sputtering*⁹⁴, deposição química,^{95,96} entre outros. Dentre esses, o método sol-gel é o mais simples de ser operado, contudo, como ele parte de um precursor de titânio, os filmes são formados por somente uma das fases (anatase ou rutilo).⁸⁹ Com o intuito de aumentar sua atividade fotocatalítica, diversas técnicas de dopagem do precursor de titânia com TiO_2 P-25 têm sido investigadas.^{97–99} Além disso, vários outros estudos de síntese de filmes à base de titânia e modificados com impurezas a fim de torna-los ativos sob luz visível estão reportados na literatura.^{100–102}

Apesar da ampla variedade de estudos a respeito da atividade fotocatalítica de filmes de titânia já reportados, nenhum envolvendo filmes puros de TiO_2 P-25, utilizados nos sistemas de células solares, foi encontrado. O emprego desses filmes como agentes fotocatalisadores de reações de degradação de poluentes orgânicos pode ser bastante vantajoso, pois sua técnica de preparo é muito simples e rápida, eles são formados 100% por TiO_2 P-25 e apresentam boa aderência e estabilidade

sobre vários tipos de suportes, como o vidro, por exemplo. Além disso, podem funcionar como base para o ancoramento de nanopartículas de metais nobres. Conforme já discutido anteriormente, os metais nobres têm sido reportados como modificadores bastante eficientes para a ativação do TiO_2 sob luz visível, aumentando assim sua performance fotocatalítica.³¹

Dessa forma, almeja-se investigar a atividade fotocatalítica destes filmes de TiO_2 P-25 mesoporosos puros e modificados com nanopartículas de ouro frente à degradação de substâncias orgânicas. As moléculas escolhidas para condução dos experimentos foram 2-naftol e alaranjado de metila, pois ambas são poluentes orgânicos bastante tóxicos. Ademais, vários estudos de degradação desses componentes catalisada pelo TiO_2 sob luz UV estão reportados na literatura.^{103–109} Outra molécula também utilizada nos testes foi a 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina,¹¹⁰ pois apresenta uma estrutura química e grupos funcionais diferentes das outras, podendo gerar informações complementares à respeito dos tipos de moléculas que podem ser fotooxidadas pela titânia. Além disso, é um reagente barato e pode ser utilizado posteriormente em estudos de interação com a superfície das nanopartículas de ouro.

1.1.2 Nanopartículas de ouro (AuNPs)

As nanopartículas de ouro são materiais amplamente estudados, e um grande número de publicações sobre essas substâncias está presente na literatura.¹¹¹ Isso ocorre, porque essas partículas apresentam: um método fácil, direto e simples de síntese; propriedades optoeletrônicas características e alta aplicabilidade, principalmente na catálise e em sensores biológicos. Além disso, as nanopartículas de ouro são as nanopartículas metálicas mais estáveis que existem.^{111,112}

Devido ao efeito de ressonância plasmônica superficial, as suspensões coloidais de ouro esférico apresentam cores características, como é apresentado na Figura 7:¹¹³

Figura 7 – Cores das suspensões de nanopartículas de ouro monodispersas com diferentes tamanhos.¹¹³

As nanopartículas de ouro com dimensão aproximada de 30 nm refletem luz vermelha (~ 700 nm), pois absorvem luz na porção verde (~ 520 nm) do espectro. Enquanto que nanopartículas de maior tamanho, como 90 nm, refletem luz de energia maior, luz azul (~ 450 nm), pois o comprimento de onda de absorção da ressonância plasmônica superficial aumenta.¹¹⁴

O método mais comum de síntese dessas suspensões coloidais de ouro é pelo método de Turkevich (1951),¹¹⁵ que consiste em refluxar uma solução aquosa diluída de sal de ouro (HAuCl_4) com citrato trissódico, que funciona como redutor e estabilizante. Em 1973, Frens¹¹¹ conseguiu desenvolver o método para sintetizar nanopartículas de tamanhos diferentes a partir da variação da quantidade de citrato adicionado.

O mecanismo de formação das nanopartículas de ouro pelo método de Turkevich é amplamente debatido na literatura, pois é uma técnica simples que garante formação de nanopartículas homogêneas e monodispersas, contudo é uma síntese difícil de ser investigada e compreendida.

Wuithschick, M. *et. al.* (2015)¹¹⁶ e Polte, J. (2015)¹¹⁷ propõem o seguinte mecanismo: ao adicionar citrato à solução aquosa do sal de ouro, ocorre uma variação de pH que o eleva de 3,3 para aproximadamente 6,5. Isso faz com que a concentração de íons OH^- no meio aumente, o que conduz à formação de maior quantidade de espécies hidroxiladas de ouro (Figura 8). O citrato, por apresentar menor potencial de redução que o sal de ouro, reduz as espécies de $[\text{AuCl}_4]^-$ restantes à Au^0 , mas não conseguem reduzir as espécies hidroxiladas. Esses átomos de Au^0 formados

aglomeram-se entre si atraídos por interações van der Waals conduzindo à formação dos primeiros clusters (sementes). Essas sementes formam então uma dupla camada elétrica sobre suas superfícies que atraem as espécies hidroxiladas de ouro, promovem sua redução fazendo assim com que as sementes cresçam originando as nanopartículas. O fato de ao adicionar citrato no meio elevar o pH da solução e consequentemente diminuir a concentração de espécies $[\text{AuCl}_4]^-$ é o processo que delimita a quantidade de sementes formadas e faz com que as nanopartículas apresentem tamanhos definidos e homogêneos. Todo o mecanismo proposto está representado na Figura 9.

Figura 8 – Equilíbrio químico entre $[\text{AuCl}_4]^-$ e suas espécies hidroxiladas ao aumentar o pH do meio a partir da adição de citrato.

Figura 9 – Representação esquemática do mecanismo de formação e crescimento das sementes a partir da síntese das nanopartículas de ouro pelo método de Turkevich proposto por Wuithschick, M. *et. al.* (2015)¹¹⁶ e Polte, J. (2015)¹¹⁷.

Entretanto, esse mecanismo ignora que a reação de formação das AuNPs é uma reação redox e que precisa levar em consideração o que pode acontecer com o citrato durante a reação. Logo, sua concentração, aliada a diferentes procedimentos sintéticos, pode levar a estabilizar um intermediário da reação na superfície das nanopartículas, alterando assim a sua reatividade.¹¹⁸

Outra técnica de síntese de nanopartículas de ouro com dimensão controlada é a partir da adição de alcanotiol ao meio reacional, primeiramente reportado por Mulvaney e Giersig em 1993.¹¹¹ As moléculas tioladas tendem a se ligar fortemente ao ouro, pois tanto o metal quanto o enxofre apresentam caráter mole, formando assim uma interação do tipo mole-mole. Para a síntese ocorrer, também é necessário realizar adição de um composto que funcione como agente redutor do Au^{3+} , como o citrato ou o borohidreto de sódio, por exemplo.¹¹²

As nanopartículas de ouro apresentam uma elevada razão superfície/volume o que garante boa reatividade e alta aplicabilidade em uma larga variedade de reações catalíticas.¹¹⁹ Quando suportadas em óxidos metálicos, como a titânia, podem potencializar a atividade catalítica do semiconductor induzindo reações de combustão, oxidação parcial de hidrocarbonetos, hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados, redução de óxidos nitrogenados, entre outras. Contudo, as propriedades catalíticas geradas pelas nanopartículas de ouro são extremamente dependentes do tipo de suporte, do método de preparo do catalisador e particularmente do tamanho e forma dos materiais.¹²⁰

O sistema nanométrico Au/TiO_2 tem se demonstrado como um fotocatalisador promissor tanto para reações de produção de hidrogênio quanto para reações de oxidação de contaminantes orgânicos, e isso ocorre devido à mudança na estrutura eletrônica do semiconductor promovida pela presença do metal.¹²¹

Os níveis de Fermi[‡] de alguns metais nobres se posicionam ligeiramente abaixo do mínimo da banda de condução do TiO_2 . Isso permite uma transferência dos elétrons fotoexcitados da banda de condução da titânia para a superfície do metal, que funciona como um capturador de elétrons, enquanto que os buracos permanecem na banda de valência do TiO_2 (Figura 10). Dessa forma, a taxa de recombinação elétron/buraco reduz significativamente o que aumenta o potencial fotocatalítico do material.^{31,80} Entretanto, esse efeito promovido pela presença das nanopartículas de

[‡] Níveis de Fermi: maior nível de energia ocupado por elétrons de um material na temperatura de zero absoluto. Ao elevar temperatura, os elétrons começam a existir em níveis de energia mais altos.¹²⁶

ouro só ocorre quando o material é incidido com radiação UV devido ao elevado valor de *band gap* que a titânia apresenta.

Figura 10 – Mecanismo de transferência de elétrons em um sistema formado por TiO_2 modificado com nanopartículas de ouro. Adaptado de Ghosh, S. (2018)¹²².

Uma outra vantagem promovida pela modificação do TiO_2 com nanopartículas de metais nobres que apresentam propriedade de ressonância plasmônica superficial é a ativação do semiconductor sob luz visível. Como já mencionado, o fenômeno de ressonância plasmônica ocorre quando a frequência dos fótons incidentes sobre a partícula coincide com a frequência natural dos elétrons de valência do material, que produz um movimento oscilatório coletivo dos elétrons de valência. Esses elétrons excitados, que apresentam energia 1,0 - 4,0 eV maior que o nível de Fermi do metal, são transferidos facilmente para a banda de condução da titânia (Figura 11). Esse efeito aumenta o número de elétrons disponíveis para as reações foto-redox e estende a atividade fotocatalítica do semiconductor para a região do visível.^{31,80}

Figura 11 – Mecanismo de absorção de luz e transferência de elétrons pelas nanopartículas de ouro suportadas sobre TiO_2 . Adaptado de Takai, A. e Kamat, P. V. (2011)⁸⁰.

Dessa forma, sabendo-se da importância do desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos ambientalmente amigáveis e ativos sob luz visível, e sabendo-se que a atividade fotocatalítica da titânia pode ser melhorada a partir da modificação deste material por incorporação de metais nobres, decidiu-se realizar um estudo de fotodegradação catalisada por filmes de TiO_2 P-25 puros e modificados com nanopartículas de ouro.

A técnica de espectrometria de massas foi escolhida para condução dessa análise, pois é uma ferramenta simples e rápida, permite detecção de subprodutos de reação e dispensa o uso de moléculas que necessariamente apresentem faixa de absorção UV-Vis.

1.2 Espectrometria de massas (MS)

De acordo com Greaves, J. e Roboz, J. (2014),¹²³ um espectrômetro de massas é um instrumento analítico que converte as moléculas de uma amostra em íons na fase gasosa, separa a mistura de íons resultante de acordo com a razão massa/carga (m/z) a partir do uso de campos elétricos ou magnéticos, ou por uma combinação de ambos e gera um espectro de sinais (picos) dos quais tanto a razão massa/carga quanto a intensidade (abundância) de cada espécie iônica pode ser determinada. As intensidades são resultado da corrente gerada por cada íon assim que ele atinge o detector. Essas correntes são representadas então em forma de altura e área do pico que são expressas em unidades arbitrárias.¹²⁴

Todo e qualquer espectrômetro de massas contém os seguintes elementos: um injetor de amostras para introduzir o composto a ser analisado; uma fonte de ionização para produzir ou extrair os íons da amostra; um ou vários analisadores de massa para separar os íons; um detector para quantificar os íons discriminados no separador de massas; e um processador de dados para gerar o espectro de massas (Figura 12).¹²⁵

Figura 12 – Representação esquemática de um espectrômetro de massas e exemplos dos métodos mais comuns de inserção de amostra, fonte de ionização e analisador. Adaptado de Araujo, A. D. E. *et. al.* (2015)¹²⁵. Os significados de cada sigla são: HPLC – High Performance Liquid Chromatography, GC – Gas Chromatography, EI – Electron Ionization, CI – Chemical Ionization, APCI – Atmospheric Pressure Chemical Ionization, ESI – Electrospray, MALDI – Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, TOF – Time-Of-Flight, FT-MS – Fourier Transform Mass Spectrometry, LIT – Linear Ion Trap, QIT – Quadrupole Ion Trap, OIT – Octupole Ion Trap.

Dentre os diversos tipos de componentes, foi empregado neste trabalho um espectrômetro de massas com fonte de ionização do tipo *eletrospray* (ESI) e um separador do tipo armadilha de íons (*ion trap*). Este aparelho apresenta o seguinte mecanismo de funcionamento: uma solução diluída é bombeada por uma seringa para um capilar de sílica que é mantido sob um potencial de 3 - 5 kV (positivo ou negativo) relativo ao contra eletrodo, o que gera um elevado campo elétrico (10^6 V m^{-1}). O campo aplicado induz uma acumulação de cargas na superfície do líquido localizado no fim do capilar que quebra formando pequenas gotas. Um gás injetado coaxialmente auxilia na nebulização da solução em forma de spray de pequenas gotas carregadas que se dispersa por um espaço limitado. Essas gotas passam então por uma região onde encontram uma corrente de gás aquecido na direção oposta para remover as últimas moléculas de solvente. A evaporação forma progressivas gotas menores com eventual liberação dos íons na forma de vapor (mecanismo de evaporação dos íons). Além disso, quando as forças Coulombicas repulsivas entre cargas iguais presentes

na superfície da gota excedem as forças de tensão superficial, as gotas desintegram em menores unidades mantendo-se carregadas, até que apenas uma espécie carregada reste (mecanismo do resíduo carregado). Os íons dessolvatados são então conduzidos por uma série de lentes eletrostáticas, funis e, finalmente, por um octapolo, a partir de uma combinada influência de potenciais elétricos e vácuo diferencial, até a armadilha de íons. Esta é formada por eletrodos metálicos que geram um campo elétrico no interior da armadilha a partir da combinação das voltagens de rádio frequência e corrente contínua. Os íons ficam presos em uma trajetória estável no interior dessa célula, mas ao modificar a amplitude dos potenciais aplicados de forma progressiva, íons específicos têm sua trajetória desestabilizada e são eventualmente ejetados para o detector. Dessa forma, pode-se fazer o escaneamento de uma gama de massas gerando espectro com diferentes valores de m/z (Figura 13).^{123,125}

Figura 13 – Esquema representativo do sistema de espectrometria de massas utilizando *eletrospray* como fonte de ionização e um octopolo acoplado com ion trap como separador.¹²⁶

A técnica de espectrometria de massas foi escolhida para condução dos experimentos, pois é uma ferramenta simples e rápida, permite detecção de substâncias incolores e em concentrações muito baixas, não apresenta efeito de matriz e gera informações sobre intermediários e subprodutos de reações. Além disso, a ciência carece de metodologias quantitativas utilizando a ferramenta de MS, e o

desenvolvimento de um novo método semi-quantitativo pode ser promissor para aplicações industriais, clínicas e na pesquisa científica.¹²⁷

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar filmes de TiO_2 P-25 puros e modificados com nanopartículas de ouro, caracterizá-los e investigar a atividade fotocatalítica desses materiais frente à degradação de poluentes orgânicos via espectrometria de massas.

2.2 Objetivos específicos

- a) Desenvolver métodos de modificação superficial dos filmes de TiO_2 P-25 com nanopartículas de ouro.
- b) Estudar as propriedades e caracterizar os filmes puros de TiO_2 P-25 e os filmes modificados com nanopartículas de ouro.
- c) Investigar o potencial fotocatalítico dos materiais sintetizados frente à degradação das substâncias orgânicas: 2-naftol, alaranjado de metila e 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina.
- d) Desenvolver uma nova metodologia de estudo semi-quantitativa utilizando a técnica de espectrometria de massas por *eletrospray*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese de nanopartículas e dos filmes de dióxido de titânio puros e modificados

3.1.1 Síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs)

Para síntese das nanopartículas de ouro, utilizou-se o método de Turkevich¹¹⁵ com modificações.

Primeiramente, preparou-se 47 mL de uma solução aquosa $5,4 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de ácido tetracloridoáurico (III) tri-hidratado (HAuCl₄.3H₂O) (Aldrich, 99,9%). Esta solução foi transferida para um balão de fundo redondo que foi mantida sob agitação constante, aquecimento e refluxo. Ao atingir temperatura de 110 °C, 3,0 mL de solução aquosa de citrato trissódico 2-hidrato (Merck, 99%) 0,03 mol L⁻¹ foram adicionados. A mistura foi então mantida sob agitação constante e aquecimento por mais 10 minutos. Após esse tempo, o aquecimento foi cessado, e a mistura foi deixada sob agitação por mais 20 minutos. A suspensão de nanopartículas de ouro, que apresenta coloração vermelha, foi então removida do balão de fundo redondo e armazenada em frasco de vidro dentro da geladeira para posterior utilização.

3.1.2 Preparo da pasta de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂NPs)

A pasta de nanopartículas de dióxido de titânio foi sintetizada pelo método utilizado por Guimarães, R. R. (2016)²⁹.

3,0 g de TiO₂ P-25 comercial Degussa (Evonik) foram macerados de forma suave em um almofariz, e a este foram adicionados 0,5 mL de ácido acético glacial (Vetec, 99,7%), 1,5 mL de água ultrapura e 15 mL de etanol (Synth, 97%) seguidos de sucessivos e intercalados processos de homogeneização e maceração. A suspensão final foi transferida para um béquer, utilizando-se 100 mL de etanol. A mistura foi então mantida sob agitação constante por 5 minutos, e em banho ultrassônico pelo mesmo tempo. Esta última etapa foi repetida duas vezes consecutivas.

A suspensão de nanopartículas foi então transferida para um balão de fundo redondo, e a esta foram adicionados 10,0 g de α -terpineol (Sigma-Aldrich, 90%)

e 16,5 g de solução 10% m/m de etil celulose (Sigma-Aldrich) em etanol. A mistura foi deixada sob agitação constante por 2 h. Após esse tempo, o etanol foi rotaevaporado para obtenção da pasta de nanopartículas de TiO_2 .

3.1.3 Preparo dos filmes de TiO_2NPs sobre lâminas de vidro

As lâminas de vidro utilizadas são lâminas comuns de microscopia com espessura aproximada de 1,0 mm. Estas foram cortadas de modo a obter peças com 1,25 cm de largura e 3,75 cm de altura. Após cortadas, elas foram lavadas com água ultrapura e detergente neutro. Estas foram então mergulhadas em solução 1:1 metanol (Vetec, 99,9%):ácido clorídrico (Synth, 30%), ácido sulfúrico concentrado (Neon, 97,37%)¹²⁸ e em etanol, sendo submetidas a um banho ultrassônico por 30 minutos em cada etapa e sendo intercaladas por lavagem com água ultrapura.

Os filmes foram preparados dispersando-se a pasta de TiO_2NPs sobre as lâminas de vidro em uma área correspondente à $3,125 \text{ cm}^2$ (1,25 cm de largura x 2,5 cm de altura). Com intuito de formar filmes finos e homogêneos, o sistema foi montado sobre um *spin coater* e submetido à uma rotação de 3500 rpm por 60 segundos. Os filmes foram então calcinados em mufla a 100°C por 10 minutos e a 450°C por 30 minutos sob uma rampa de $40^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.1.4 Deposição das AuNPs sobre os filmes de TiO_2NPs

3.1.4.1 Método químico: Dip coating em suspensões de AuNPs modificadas com ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico)

3,0 mL de suspensão de nanopartículas de ouro foram adicionados a um tubo falcon, e a este foi adicionado 1,0 mL de solução aquosa de ácido tioglicólico $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Após serem submetidas a uma agitação constante por 1 h, um filme de TiO_2NPs foi mergulhado na suspensão e mantido submerso por 4 h.

Os filmes de TiO_2 modificados com AuNPs por interação química foram então denominados AuNP/ATG/TiO_2 .

3.1.4.2 Método físico: Drop casting de suspensão de AuNPs, sem excesso de citrato, sobre filmes de TiO₂NPs

As suspensões de nanopartículas de ouro foram primeiramente submetidas a um processo de lavagem para remoção de excesso de citrato do meio.¹²⁹ Dessa forma, 10 mL de suspensão de nanopartículas de ouro foram centrifugadas à 4000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi removido, e o precipitado ressuspenso em 5 mL de solução aquosa básica (pH aproximadamente igual à 10,5), que foi centrifugado sob mesmas condições de velocidade e tempo. Esta etapa foi repetida 3 vezes, e após a última centrifugação, o precipitado foi ressuspenso em 5 mL de água destilada, que foi centrifugado à 4000 rpm por 10 minutos.

Gotas desta suspensão de nanopartículas de ouro foram depositadas de forma homogênea sobre todo o filme de TiO₂NPs com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. O sistema foi deixado para secagem de forma natural à temperatura ambiente e este procedimento foi repetido 3 vezes até obtenção de um recobrimento completo e homogêneo dos filmes de titânia com nanopartículas de ouro.

Os filmes de TiO₂ modificados com AuNPs por deposição física foram então denominados AuNP/TiO₂.

3.2 Estudo de fotodegradação de substâncias orgânicas por espectrometria de massas (MS)

3.2.1 Preparo das soluções estoque de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT), 2-naftol (NAF) e alaranjado de metila (ADM)

A solução estoque de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (M.M. = 177,27 g mol⁻¹), com concentração molar de 1.10⁻⁴ mol L⁻¹, foi preparada por dissolução de 1,77 mg do sólido em 100 mL de água ultrapura.

A solução estoque de 2-naftol (M.M. = 144,17 g mol⁻¹), com concentração molar de 3.10⁻³ mol L⁻¹, foi preparada por dissolução de 4,3 mg do sólido em 10 mL de água ultrapura.

A solução estoque de alaranjado de metila (M.M. = 327,33 g mol⁻¹), com concentração molar de 1.10⁻³ mol L⁻¹, foi preparada por dissolução de 3,3 mg do sólido em 10 mL de água ultrapura.

3.2.2 Metodologias de análise semi-quantitativa empregadas

3.2.2.1 Calibração externa

Soluções aquosas de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT) nas concentrações $1,0 \cdot 10^{-7}$, $5,0 \cdot 10^{-7}$, $1,0 \cdot 10^{-6}$, $5,0 \cdot 10^{-6}$, $1,0 \cdot 10^{-5}$, $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ foram preparadas a partir da solução estoque de TMT e injetadas no espectrômetro de massas.

Uma curva de calibração externa foi construída plotando-se um gráfico de intensidade do sinal versus concentração da substância.

3.2.2.2 Padrão interno

Uma solução estoque de hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆) (M.M. = 163,00 g mol⁻¹) com concentração molar de $1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ foi preparada por dissolução de 16,3 mg do sal em 10 mL de água ultrapura.

A partir da solução estoque, soluções aquosas de hexafluorofosfato de amônio com concentrações $1 \cdot 10^{-6}$ e $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ foram preparadas e injetadas no espectrômetro de massas.

Uma solução aquosa (pH 7,0) contendo TMT em concentração $5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ e NH₄PF₆ com concentração $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ foi preparada a partir das suas respectivas soluções estoque e injetada no espectrômetro de massas. Após 15 dias de preparo da solução, a mesma foi injetada novamente no aparelho.

Um filme de AuNP/TiO₂ foi mergulhado em uma solução aquosa NH₄PF₆ com concentração molar $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Alíquotas desta solução foram injetadas no espectrômetro de massas, e a intensidade do sinal do íon [PF₆]⁻ foi monitorada por 12 dias.

3.2.3 Preparo das soluções teste utilizadas nos estudos de fotodegradação

3.2.3.1 Solução teste de 2-naftol

A solução utilizada para análise foi preparada por adição de 25 µL da solução estoque de hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹) e 50 µL da solução

estoque de 2-naftol ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em 4925 μL de água ultrapura em um tubo falcon. A solução final apresenta um volume total de 5,0 mL e contém $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato e $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de 2-naftol. Esta solução foi utilizada em ensaios de fotodegradação catalisada por filmes de TiO_2NPs sob incidência de luz azul LED (6 W) e monitorada por espectrometria de massas.

3.2.3.2 Solução teste de alaranjado de metila

A solução utilizada para análise foi preparada por adição de 50 μL da solução estoque de hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e 12,5 μL da solução estoque de alaranjado de metila ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em 4937,5 μL de água ultrapura em um tubo falcon. A solução final apresenta um volume total de 5,0 mL e contém $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato e $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de alaranjado de metila. Esta solução foi utilizada em ensaios de fotodegradação catalisada por filmes de TiO_2NPs sob incidência de luz azul LED (6 W) e monitorada por espectrometria de massas e por espectrofotometria de absorção no UV-Vis.

Outra solução foi preparada com menor concentração de alaranjado de metila. Adicionou-se 50 μL da solução estoque de hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e 5 μL da solução estoque de alaranjado de metila ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em 4945 μL de água ultrapura em um tubo falcon. A solução final apresenta um volume total de 5,0 mL e contém $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato e $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de alaranjado de metila. Esta solução foi utilizada em ensaios de fotodegradação catalisada por filmes de TiO_2NPs , AuNP/TiO_2 e AuNP/ATG/TiO_2 sob incidência de luz branca LED (3 W).

3.2.3.3 Solução teste de 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina

A solução utilizada para análise foi preparada por adição de 5 μL da solução estoque de hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e 250 μL da solução estoque de TMT ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em 4745 μL de água ultrapura em um tubo falcon. A solução final apresenta um volume total de 5,0 mL e contém $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato e $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TMT. Esta solução foi utilizada em ensaios de fotodegradação catalisada por filmes de TiO_2NPs sob incidência de luz azul LED (6 W). Também foi utilizada em ensaios de fotodegradação catalisada por filmes de AuNP/TiO_2 sob incidência de luz verde LED (4 W).

Outra solução teste também foi preparada elevando-se o pH do meio. Adicionou-se 5 μL da solução estoque de hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), 250 μL da solução estoque de TMT ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e 25 μL de trietilamina em 4720 μL de água ultrapura em um tubo falcon. A solução final apresenta um volume total de 5,0 mL e contém $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato e $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de TMT e pH aproximadamente 11,0. Esta solução foi utilizada em ensaios de fotodegradação catalisada por filmes de TiO_2NPs sob incidência de luz azul LED (6 W).

3.2.4 Ensaio fotocatalítico

Para realização dos experimentos de fotodegradação o seguinte procedimento foi realizado: 15 mL da solução teste de uma determinada substância (2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, 2-naftol ou alaranjado de metila) foram preparados. 3 alíquotas de 5 mL desta solução foram transferidas para 3 tubos falcons (15 mL) diferentes completamente cobertos com papel alumínio para proteção de luz. Cada tubo foi então submetido a um dos seguintes testes:

- a) **Branco:** uma lâmina de vidro completamente limpa com mesma dimensão das placas utilizadas para preparo dos filmes de TiO_2NPs (1,25 cm de largura e 3,75 cm de altura) foi mergulhada em um dos tubos falcons contendo a solução teste e uma barra magnética. A solução foi então borbulhada com gás oxigênio por 15 minutos, e, depois disso, um balão cheio com oxigênio foi preso à boca do tubo. A folha de alumínio que recobre o tubo foi removida, e o sistema foi montado sobre um agitador magnético posicionado em frente à uma fonte de luz (lâmpada LED azul, verde ou branca). Entre o tubo e a lâmpada foram colocadas três placas de vidro com espessura de 2 mm cada funcionando como um filtro UV. O sistema todo foi montado dentro de uma caixa escura garantindo que somente a luz da fonte era incidida sobre o tubo.
- b) **Luz:** duas placas de vidro contendo filme de nanopartículas (TiO_2NPs , AuNP/TiO_2 ou AuNP/ATG/TiO_2) foram mergulhadas em um dos outros dois tubos, e o mesmo procedimento descrito para o teste branco foi realizado.

c) **Escuro:** duas placas de vidro contendo filme de nanopartículas (TiO_2NPs , AuNP/TiO_2 ou AuNP/ATG/TiO_2) foram mergulhadas no terceiro tubo. Após borbulhar gás oxigênio por 15 minutos na solução e prender um balão com oxigênio na boca do tubo, o sistema foi montado sobre um agitador magnético dentro de uma caixa escura, garantindo que nenhuma radiação eletromagnética era incidida sobre o sistema. O tubo permaneceu recoberto com a película de alumínio durante todo o experimento.

A figura a seguir (Figura 14) demonstra as etapas acima descritas para condução do ensaio fotocatalítico.

Figura 14 – 5 mL da solução teste contendo dois filmes de nanopartículas ou uma placa de vidro limpa é borbulhada com gás oxigênio por 15 minutos em um tubo falcon totalmente coberto com papel alumínio (A). Após esse tempo, um balão cheio com gás oxigênio é preso na boca do tubo (B), sendo assim conduzido o teste no escuro. Para os testes conduzidos à claro, o papel alumínio é removido, e o tubo é mantido sob incidência direta de luz proveniente de uma lâmpada LED. 3 placas de vidro é colocada entre a lâmpada e o tubo (C), e todo o experimento é conduzido dentro de uma câmara escura.

As placas de vidro foram mantidas suspensas e mergulhadas na solução pelas próprias paredes internas do fundo cônico do tubo falcon. Por conta deste formato do tubo, é possível manter a homogeneização da solução a partir do movimento de uma barra magnética presente no seu interior, sem que esta colida com o filme de nanopartículas e o destrua. A imagem a seguir representa a forma como o sistema foi montado (Figura 15).

Figura 15 - Imagem representativa de como a placa de vidro contendo filme de TiO_2NPs foi mantida suspensa e submersa na solução teste dentro do tubo falcon. Dessa forma, a barra magnética não colidia com o filme e garantia a homogeneização da solução. A imagem à direita é apenas uma aproximação da imagem à esquerda.

Uma pequena alíquota de 70 μL de cada solução era coletada após cada 60 minutos de reação durante 6 horas ou mais e injetada no espectrômetro de massas. A taxa de decaimento de todas as moléculas orgânicas utilizadas para o teste ($[\text{H}_2\text{TMT}]^-$, $[\text{NAF}]^-$ ou $[\text{ADM}]^-$) foi monitorada de acordo com a razão da intensidade do sinal do seu respectivo íon sobre a intensidade do sinal do padrão interno ($[\text{PF}_6]^-$) em função do tempo. A fotodegradação da molécula alaranjado de metila também foi acompanhada pela técnica de espectrofotometria de absorção no UV-Visível utilizando o aparelho UV-2600 da Shimadzu baseado no decaimento do pico de absorção à 468 nm em função do tempo.

Todos os experimentos foram conduzidos no Molecular Chemical Physics Laboratory do Instituto de Química da USP utilizando o espectrômetro de massas da AmaZon 3D ion trap (Bruker Inc.) no modo negativo e em alta resolução (FWHM 0,2). Todos os testes foram feitos após calibração do aparelho com solução Agilent tunemix ESI-L. Os parâmetros da fonte de íons Apollo-II ESI utilizados foram: pressão do nebulizador = 7,3 psi, fluxo de injeção = 10 $\mu\text{L min}^{-1}$, fluxo de gás seco (N_2) = 4 L min^{-1} , temperatura de gás seco (N_2) = 180 $^\circ\text{C}$, voltagem do capilar = 4500 V, voltagem da ponta do capilar = 500 V, número médio de scans = 50. A injeção das amostras era sempre intercalada com um processo de “limpeza” do sistema utilizando água, acetonitrila e água novamente.

3.3 Técnicas de caracterização dos materiais

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da USP utilizando um microscópio JEOL, modelo JSM7401F, equipado com canhão de emissão de campo (FEG) e detector do tipo ET para elétrons secundários, possibilitando coleta de imagens com resolução de 1 nm. As tensões de aceleração são relatadas em cada micrografia, em kV.

O método utilizado para preparo de cada amostra é comentado na seção resultados e discussão.

3.3.2 Microscopia óptica

As imagens ópticas dos filmes de TiO₂NPs foram feitas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP a partir de um Microscópio Óptico *Alpha WITec* equipado com um laser de 532 nm e 633 nm.

3.3.3 Área superficial específica e porosidade pelo método BET

As análises foram feitas tanto para o TiO₂ P-25 em pó (mesmo precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) quanto para o filme, que foi raspado do vidro, macerado e inserido no analisador ASAP 2020N da Micromeritics pertencente ao Laboratório de Sólidos Lamelares do Instituto de Química da USP. Aproximadamente 300 mg de cada amostra foram utilizados e desgaseificadas a 150 °C por 12 h sob pressão reduzida antes de proceder com as medidas de adsorção de nitrogênio a – 196 °C.

A área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) das duas amostras foi determinada pelo método de multiponto BET usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa $P/P_0 = 0,03$ e $0,20$. Isotermas de dessorção foram utilizadas para determinar a distribuição do tamanho de poros pelo método BJH (Barret-Joyner-Halender), assumindo um modelo de poro cilíndrico. O volume de

adsorção de nitrogênio à pressão relativa $P/P_0 = 0,98$ foi usado para determinar o volume total de poros.

3.3.4 Espectroscopia UV-visível e refletância difusa

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção UV-Visível da Shimadzu (2600) pertencente ao Laboratório Grand Nano do Instituto de Química da USP.

Os experimentos de espectrofotometria foram feitos inserindo a amostra em cubetas de vidro com comprimento de 1,0 cm, na faixa espectral de 300 a 800 nm, utilizando-se água destilada como branco da análise.

Para realização dos experimentos de refletância difusa, foi montado no UV-Visível 2600 Shimadzu o acessório da esfera de integração ISR-2600. As placas de vidro contendo os filmes eram presas por uma garra, e a análise foi realizada na faixa espectral de 200 a 800 nm com utilização de uma peça de sulfato de bário como branco.

As amostras também foram analisadas por meio de raspagem dos filmes para obtenção do material em forma de pó que foi disperso homogeneamente sobre um filme de sulfato de bário. Nesse caso, uma peça de sulfato de bário também foi utilizada como branco. O *band gap* de cada amostra foi estimado por gráficos de Tauc plotados a partir do espectro de refletância difusa. O mesmo procedimento foi conduzido para determinação do *band gap* da amostra de TiO₂ P-25 em pó (mesmo precursor utilizado para preparo da pasta de titânia).

3.3.5 Espectroscopia Vibracional (Raman)

Os espectros Raman dos filmes de TiO₂NPs foram obtidos utilizando-se um microscópio Raman confocal da Witec com laser de excitação em 533 nm na faixa de 100 a 2000 cm⁻¹ com potência de 11,25 mW cm⁻² por 30 segundos. As análises foram conduzidas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP.

3.3.6 Análise termogravimétrica (TG)

12,5 mg da pasta de TiO₂ P-25 foi inserida em uma termobalança (modelo STA i 1500) e mantida sob ar atmosférico sintético a um fluxo de 50 L min⁻¹. A amostra foi aquecida a 100 °C por 10 min, a 450 °C por 30 min, a 500 °C por 10 min, a 600 °C por 10 min, a 700 °C por 10 min, a 800 °C por 10 min e a 900 °C por 30 min. Todo o processo foi conduzido com uma rampa de 50 °C min⁻¹. A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

A técnica de análise termogravimétrica foi realizada também com as amostras de TiO₂ P-25 em pó (mesmo precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) e dos filmes de TiO₂ P-25 raspados das placas de vidro. Aproximadamente 5,0 mg de cada amostra foram aquecidos de 30 a 800 °C sob uma rampa de 20 °C min⁻¹ submetidos a um fluxo de ar atmosférico sintético de 50 L min⁻¹. As análises foram conduzidas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP a partir de um analisador termal da Shimadzu (modelo DTG-60).

3.3.7 Análise elementar – CHN

A quantidade em massa percentual dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de TiO₂ P-25 em pó (mesmo precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) e dos filmes de TiO₂ P-25 raspados das placas de vidro foram obtidas a partir de um analisador elementar da Perkin Elmer 2400 series ii acoplado com um detector de condutividade térmica (TCD). A análise foi também conduzida apenas com o porta-amostra, um cadinho de estanho, sob as mesmas condições experimentais que os outros testes. O experimento foi realizado na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.3.8 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Os espectros de EDX das amostras de TiO₂ P-25 em pó (mesmo precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) e dos filmes de TiO₂ P-25 raspados das placas de vidro foram obtidos a partir de um espectrômetro de fluorescência de raios X da Shimadzu (modelo EDX-720) acoplado com uma fonte de raios-X de ródio (15-50 kV), na faixa de corrente de 1 - 1000 µA acoplado a um detector semiconductor de

Si(Li). As análises foram conduzidas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP.

3.3.9 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras de TiO₂ P-25 em pó (mesmo precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) e dos filmes de TiO₂ P-25 raspados das placas de vidro foram obtidos no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP a partir de um difratômetro de raios-X da Bruker, modelo D2 Phaser, usando fonte de Cu K α (λ = 1.5418 Å, 30 kV, 15 mA, step = 0.05°), dentro da faixa de 2 θ de 10° à 60°.

3.3.10 Espectro de emissão de fonte de luz

O espectro de comprimento de onda de emissão da luz LED azul utilizada nos experimentos de fotodegradação foi obtida por uma fibra ótica do instrumento *Fieldspec* pertencente ao Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP. O espectro de emissão de uma lâmpada UV também foi registrado pelo mesmo aparelho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese de nanopartículas e dos filmes de dióxido de titânio puros e modificados

4.1.1 Síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs)

Conforme discutido anteriormente, a síntese de nanopartículas de ouro pelo método de Turkevich¹¹⁵ envolve a redução dos íons Au^{3+} , provenientes do sal de ouro, pelos íons citrato que ocorre quando submetidos à agitação vigorosa e aquecimento.¹³⁰

Além disso, nesse caso, o citrato também funciona como um estabilizante, interagindo com o ouro a partir dos grupamentos carboxílicos, estabelecendo assim uma ligação fraca do tipo ácido-base de Pearson. As cargas negativas do citrato impedem eletrostaticamente a aproximação de outros átomos de ouro o que faz com que ele adquira uma dimensão nanométrica.

Uma vez sintetizadas, as nanopartículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Antes de analisadas no aparelho, elas foram lavadas com solução alcalina para remoção do excesso de citrato, e o procedimento utilizado foi o mesmo que está descrito no item 3.1.4.2 da seção materiais e métodos. Após lavadas, as nanopartículas foram depositadas sobre uma placa de silício, utilizada como substrato para o MEV (Figura 16).

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkevich sobre substrato de silício.

Observa-se pelas imagens, que as nanopartículas de ouro sintetizadas apresentam formato esférico e tamanho homogêneo, entretanto não é possível realizar uma distribuição do tamanho médio das nanopartículas, pois sua dimensão é muito pequena e na imagem elas se encontram muito próximas umas das outras.

Foi feita uma espectrofotometria de absorção da suspensão coloidal na região do UV-visível (300 a 800 nm) e foi observada uma banda de alta intensidade em 524 nm, como pode ser visto na Figura 17, característico de nanopartículas com dimensão aproximada de 20 nm.¹³¹

Figura 17 - Espectro de absorção da suspensão coloidal de ouro na região do UV-visível (300 a 800 nm).

De acordo com Rahman e colaboradores,¹³¹ nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkevich possuem tamanho médio de 20 nm, quando apresentam banda de ressonância plasmônica superficial em comprimento de onda de 524 nm. Além disso, observa-se também que o sinal não apresenta uma banda larga o que caracteriza uma homogeneidade na dimensão das nanopartículas.

Dessa forma, manteve-se o método de síntese das nanopartículas de ouro, e a suspensão coloidal foi utilizada para ancoramento sobre a superfície dos filmes de TiO_2 .

4.1.2 Preparo da pasta de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2NPs)

A síntese da pasta de nanopartículas de dióxido de titânio ocorre inicialmente por meio da maceração do pó de TiO_2 P-25 Degussa (Evonik) para garantir uma melhor homogeneização do material e tornar sua superfície de contato mais ativa para interação com as substâncias adicionadas.

A adição de água e ácido acético é extremamente necessária para formar filmes homogêneos, que interajam bem com a superfície do vidro e não ocorra desfragmentação. De acordo com Gratzel, M. *et. al.* (2007),¹³² a adição de água ocorre para tornar a superfície da titânia totalmente coberta de grupamentos hidroxilas, o que faz com que estes formem fortes ligações químicas entre uma partícula de TiO_2 e a

outra, e entre TiO_2 e a superfície do vidro, após desidratação por sinterização. Já o ácido acético é adicionado, pois este pode ser adsorvido pela superfície da titânia, assim como o próton H^+ proveniente do ácido. Isso cria um potencial positivo na superfície do material, o que faz com que uma partícula repila a outra, não permitindo assim sua agregação, o que levaria à fragmentação do filme após calcinar.

As substâncias α -terpineol e etil celulose garantem a viscosidade e consistência de pasta às nanopartículas de dióxido de titânio. O etil celulose funciona como um ligante promovendo uma interação eficaz das nanopartículas com o vidro. Sem ele, após processo de calcinação, os filmes não ficariam aderidos ao substrato e fragmentariam rapidamente.¹³³

Após rotaevaporar todo o etanol presente na mistura, as nanopartículas obtêm o aspecto de pasta, como demonstrado na Figura 18.

Figura 18 - Pasta de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2NPs) utilizada para síntese dos filmes.

4.1.3 Preparo dos filmes de TiO_2NPs sobre lâminas de vidro

Primeiramente as lâminas de vidro são lavadas de modo a eliminar gordura e contaminantes da superfície, a fim de deixá-la exposta para interação com os filmes de TiO_2 . De acordo com Ligler, F. S. (1999),¹²⁸ o mais eficiente método de limpeza e ativação da superfície do vidro é por meio de banho em solução metanol:HCl e ácido sulfúrico.

Os filmes obtidos (Figura 19) após processo de *spin coating* são homogêneos, não desfragmentam quando mergulhados em solução, apresentam espessura de aproximadamente 7 μm e massa em TiO_2 de 4 mg. A Figura 19 mostra um filme de TiO_2NPs sobre vidro e sua respectiva imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida com o filme depositado sobre vidro condutor FTO.

Figura 19 – Imagem do filme de TiO_2NPs disperso sobre vidro após processo de *spin coating* e calcinação (esquerda) e imagem de microscopia eletrônica de varredura do mesmo material sobre vidro condutor FTO (direita). Os pontos cinzas representam as nanopartículas de TiO_2 , e os pontos pretos, os poros.

A imagem demonstra a morfologia superficial do filme, sua homogeneidade e sua dimensão nanométrica.

Pode-se concluir que os filmes de TiO_2NPs são facilmente preparados pelo método empregado, são estáveis, não desfragmentam em solução aquosa e podem ser utilizados como suporte para ancoramento de nanopartículas de ouro.

4.1.4 Deposição das AuNPs sobre os filmes de TiO_2NPs

4.1.4.1 Método químico

Conforme mencionado anteriormente, as nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkevich apresentam por toda sua superfície moléculas de citrato. Ao mergulhar filmes de TiO_2NPs em uma suspensão de nanopartículas de

ouro, poderíamos esperar que uma interação entre os dois materiais ocorresse, a partir de pelo menos uma das seguintes maneiras: 1.) atração eletrostática entre a superfície de caráter positivo da titânia e as moléculas de citrato carregadas negativamente; ou 2.) interação do tipo duro-duro. Entretanto, nenhuma interação pode ser observada ao realizar esse tipo de experimento, mesmo se a suspensão for mantida em agitação constante e/ou sob aquecimento em contato com o filme.

A fim de promover essa deposição química das nanopartículas de ouro sobre o TiO_2 , decidiu-se utilizar uma molécula que apresente grupos funcionais com afinidades para ambos materiais.

Sabe-se que moléculas que apresentam grupos carboxílicos em sua estrutura interagem bem com a superfície do dióxido de titânio, como pode ser observado no esquema abaixo (Figura 20).

Figura 20 - Esquema representativo das possíveis formas de interação entre grupo carboxílico e TiO_2 .¹³⁴

Quanto às nanopartículas de ouro, sabe-se que moléculas que possuem grupamento tiol em suas estruturas interagem bem com o metal, pois, baseado na teoria ácido-base de Pearson, o Au^+ e o RS^- são íons grandes e bastante polarizáveis, por isso são classificados como ácido e base moles, respectivamente. Dessa forma, ambos formam uma interação do tipo mole-mole que apresenta caráter bastante covalente.¹³⁵

Com base nisso, utilizou-se o ácido mercaptoacético (Figura 21), a fim de mediar o ancoramento das nanopartículas de ouro sobre a superfície do dióxido de titânio.

Figura 21 - Estrutura química da molécula ácido mercaptoacético, também conhecido como ácido tioglicólico.

Logo após adicionar o ácido à suspensão de nanopartículas de ouro, observa-se mudança de coloração do vermelho para roxo, um indício de ligeiro aumento do tamanho das nanopartículas promovida pela troca de ligantes, entretanto sua estabilidade é mantida. Ao mergulhar o filme de TiO₂NPs na suspensão de AuNPs modificadas com ácido tioglicólico, as nanopartículas começam a ancorar sobre a superfície da titânia. Após duas horas, toda a superfície do filme fica recoberta homogeneamente com nanopartículas de ouro, como pode ser observado na Figura 22.

Figura 22 - Imagem do filme de TiO₂ com nanopartículas de ouro ancoradas via adição de ácido tioglicólico (AuNP/ATG/TiO₂) (esquerda) e imagem de microscopia eletrônica de varredura do mesmo material sobre vidro FTO (direita). Os pontos mais claros na imagem do MEV representam as nanopartículas de ouro, as partículas cinzas são o TiO₂, e os pontos pretos são os poros do material.

A imagem a seguir é apenas uma aproximação da microscopia da Figura 22, ressaltando a deposição das nanopartículas de ouro sobre o filme de TiO₂.

Figura 23 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme AuNP/ATG/TiO₂ sobre vidro FTO aproximada em 120000 vezes.

Foram feitas também imagens de microscopia óptica dos filmes de TiO₂ e de AuNP/ATG/TiO₂ utilizando a parte óptica do microscópio Raman Confocal (Figura 24).

Figura 24 – Imagem óptica da superfície do filme de TiO₂ (esquerda) e da superfície do filme de AuNP/ATG/TiO₂ (direita), ambos com aumento de 20 vezes. As imagens são esverdeadas, pois foram obtidas com uso do filtro do laser de comprimento de onda 532 nm.

Baseado na Figura 24, observam-se alguns pontos mais claros no filme de TiO₂ que sugerem que sejam poros formados na camada superficial. Estes ficam mais evidentes ao analisar a imagem de microscopia óptica do filme de AuNP/ATG/TiO₂.

Além disso, a coloração mais escura da imagem à direita demonstra o recobrimento bastante eficiente da titânia com as nanopartículas de ouro.

A partir destes resultados, conclui-se que o ácido mercaptoacético funciona como um excelente mediador, interagindo bem com as nanopartículas de ouro e promovendo o “ancoramento” destas sobre a superfície da titânia. Além da presença dos grupos funcionais, outra vantagem dessa molécula é que sua estrutura química é muito pequena e isso não gera um ambiente de impedimento estérico, permitindo assim que várias moléculas se depositem por todo o material e promova a formação de um filme homogêneo do metal.^{136,137}

4.1.4.2 Método físico

É possível também obter uma camada de nanopartículas de ouro sobre o filme de TiO_2 via deposição física. A Figura 25 demonstra a aparência dos filmes e suas respectivas imagens ópticas.

Figura 25 – Nanopartículas de ouro depositadas sobre filmes de titânia via *drop casting*. À esquerda, imagem do filme de TiO_2 com nanopartículas de ouro depositadas sem prévia lavagem de citrato (AuNP/CIT/TiO_2) e sua respectiva imagem óptica. A imagem da direita mostra a camada de nanopartículas de ouro depositadas após remoção de excesso de citrato do meio (AuNP/TiO_2) com sua respectiva imagem óptica. Ambas micrografias foram feitas com aumento de 20 vezes.

Como mencionado anteriormente, o tratamento alcalino ($\text{pH} \sim 10,5$) ocorre para remover excesso de citrato da suspensão de nanopartículas de ouro. O meio é basificado a fim de manter a carga negativa das moléculas de citrato e consequentemente não destruir a estabilidade eletrostática delas, impedindo que elas se aglomerem. Com o mesmo objetivo, é utilizada uma rotação baixa na centrifuga (4000 rpm).¹²⁹ Após lavagem com solução básica, as nanopartículas são lavadas com

água ultrapura, para que o pH do meio volte à neutralidade, e os filmes de TiO_2 não percam adesão com o vidro.

Pelas imagens (Figura 25), pode-se observar que camadas mais homogêneas são obtidas a partir de nanopartículas tratadas com solução básica. Isso provavelmente ocorre, porque a presença do excesso de citrato no meio impede eletrostaticamente que as nanopartículas se dispersem de forma homogênea sobre os filmes de TiO_2 , gerando assim filmes com cores diferentes. Dessa forma, o tratamento alcalino garante a remoção do excesso de moléculas de citrato e permite a formação de filmes mais uniformes.

Ao comparar as imagens ópticas dos três filmes de titânia contendo nanopartículas de ouro (Figura 24 e Figura 25), observa-se que não há diferença significativa entre eles. Os três filmes apresentam AuNPs dispersas sobre a superfície do TiO_2 . O mesmo pode ser observado a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura feitas de cada um dos filmes (Figura 26).

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes AuNP/CIT/ TiO_2 (esquerda) e AuNP/ TiO_2 (direita) sobre vidro condutor FTO.

Além disso, foi observado que ao incidir feixe de fótons provenientes do laser de 532 nm com potência máxima, os filmes contendo nanopartículas de ouro recobrindo a titânia sofrem danificação. A partir deste método é possível “desenhar caminhos” no material, onde foi inclusive gravado o nome do autor (Figura 27). Uma possível explicação para este resultado é que ao incidir laser de 532 nm, promove-se o efeito de ressonância plasmônica superficial das nanopartículas de ouro que gera

um ligeiro aquecimento das nanopartículas e promove sua fusão, permitindo assim a formação dos “caminhos”.¹³⁸

Figura 27 - Imagem óptica com aumento de 20 vezes do filme AuNP/TiO₂ utilizando microscópio Raman confocal a partir da incidência de um laser com comprimento de onda de 532 nm. A imagem mostra o nome do autor (marcado de vermelho) registrado no filme feito a partir da incidência do feixe de fótons provenientes do laser.

O mesmo resultado é obtido para qualquer filme de nanopartículas de ouro ancoradas sobre a titânia, independentemente do método utilizado para preparo. Ao realizar o mesmo experimento com os filmes de TiO₂ sem ouro, não foi possível formar esses “caminhos”.

É de interesse do grupo de pesquisa do Professor Vitor M. Zamarion estudar com mais detalhes essas modificações controladas no material, a fim de investigar seus possíveis potenciais de aplicação como guias de ondas plasmônicas e investigar uma possível alteração de fase da titânia promovida pelo aquecimento das nanopartículas de ouro.

4.2 Caracterização dos filmes de TiO₂NPs

4.2.1 Determinação da área superficial e dimensão dos poros do TiO₂ P-25 em pó e em forma de filmes pelo método BET

A determinação da área superficial e da porosidade do precursor utilizado para preparo da pasta (TiO₂ P-25 em pó) e dos filmes foi feita pelo método BET. Os filmes de TiO₂ P-25 foram raspados do substrato de vidro, macerados e inseridos no aparelho para análise. Os resultados são demonstrados na tabela a seguir (Tabela 1):

Tabela 1 – Valores de área superficial e dimensão dos poros das amostras de TiO₂ P-25 em pó e em filme.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Média de diâmetro dos poros (nm)
TiO ₂ P-25 (pó)	50,4	0,13	16,2
TiO ₂ P-25 (filme)	44,7	0,28	23,5

Vários estudos demonstram que a atividade fotocatalítica do TiO₂ melhora quando este é preparado em uma estrutura mesoporosa (2 - 50 nm) e isso se deve ao aumento da sua área superficial e por facilitar o processo de difusão de elétrons pela sua estrutura.^{59,139–141} Como podemos observar na tabela, ambas amostras de TiO₂ P-25 são mesoporosas, com os filmes apresentando maior volume e tamanho médio de poro e um menor valor de área superficial.

Áreas superficiais mais largas permitem uma maior adsorção de moléculas orgânicas, e um maior volume de poros resulta em uma difusão mais rápida de produtos inorgânicos durante o processo fotocatalítico. Entretanto, os materiais que apresentam uma maior área superficial geralmente apresentam maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina que favorecem a recombinação elétron/buraco diminuindo assim a sua atividade fotocatalítica. Portanto, uma área superficial grande é um fator importante, mas não decisivo.¹⁴² Dessa forma, apesar dos filmes apresentarem menor área superficial, eles possuem maior volume de poros que também favorece seu desempenho fotocatalítico. Além disso, vários estudos mostram que o tratamento térmico aumenta a cristalização das fases o que diminui a taxa de recombinação elétron/buraco.^{59,142,143}

Um dos motivos para ocorrer esse aumento dos poros deve-se provavelmente ao processo de carbonização dos compostos utilizados para formação da pasta durante o tratamento térmico.

Dessa forma, espera-se que os filmes de TiO_2 P-25 apresentem uma atividade fotocatalítica maior que seu precursor em pó, além disso sua utilização é vantajosa, pois, como já mencionado anteriormente, os filmes funcionam como um catalisador heterogêneo de fácil remoção do meio reacional.

4.2.2 Determinação do band gap do TiO_2 P-25 em pó e em forma de filmes por refletância difusa

O valor do *band gap* desses materiais foi estimado pela técnica de refletância difusa a partir da plotagem do gráfico da função de Kubelka-Munk $(F(R).hv)^{1/r}$ versus a energia do fóton incidente (hv), em eV. Este valor é determinado a partir da extrapolação da linha tangente do ponto de inflexão da curva no gráfico. O ponto em que a reta tangente cruza o eixo horizontal x determina a energia do *band gap* da amostra. Como o TiO_2 é um material que apresenta transição indireta permitida, o valor de r na função Kubelka-Munk é igual à 2, logo o valor do seu *band gap* é determinado no ponto em que $(F(R).hv)^{1/2} = 0$.^{144,145}

O *band gap* do filme de TiO_2 foi inicialmente determinado colocando-se a placa de vidro contendo o filme presa a uma garra no suporte da esfera de integração ISR-2600 do UV-2600 Shimadzu, e o sulfato de bário foi utilizado como material de referência. Para determinação do *band gap* do TiO_2 P-25 em pó (precursor utilizado para preparo da pasta de titânia), foi dispersa uma pequena alíquota do material sobre um filme de sulfato de bário, que é utilizado como branco, “solvente” e material de referência. Os gráficos de Tauc de cada amostra estão representados na Figura 28.

Figura 28 - Gráficos de Tauc - $(F(R).hv)^{1/2}$ vs $h\nu$ - para TiO₂ P-25 em pó (esquerda) e em forma de filme (direita) sobre o suporte de vidro e seus determinados valores de *band gap*.

Pode-se observar pela figura, que a energia do *band gap* sofre uma redução quando o TiO₂ é preparado em forma de filme, e que o valor de *band gap* para o TiO₂ P-25 Degussa (Evonik) em pó condiz com o registrado na literatura.^{59,145}

Entretanto, o baseline do gráfico de Tauc da amostra do filme de TiO₂ P-25 (Figura 28 – gráfico à direita) não se apresenta linear, o que pode sugerir que ainda há resquícios de matéria orgânica na titânia ou que o vidro da placa que suporta o filme interfere na análise. Para isso, foi feito um novo experimento de refletância difusa do mesmo material, mas dessa vez, raspando-se o filme da placa de vidro e dispersando o pó homogeneamente sobre uma camada de sulfato de bário. O resultado é demonstrado no gráfico a seguir (Figura 29) contrapondo-o com o gráfico de Tauc do TiO₂ P-25 em pó.

Figura 29 - Gráficos de Tauc - $(F(R).hv)^{1/2}$ vs $h\nu$ - para TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e filme de TiO_2 P-25 disperso sobre camada de sulfato de bário (azul).

Dessa forma, pode-se realmente constatar que ocorre uma redução no valor do *band gap* quando o TiO_2 P-25 é preparado na forma de filme, apresentando valor de energia igual à 2,96 eV, de acordo com o gráfico da Figura 29. Conforme mencionado anteriormente, a titânia pode ter seu valor de *band gap* reduzido ao ser modificado quimicamente a partir da inserção de impurezas, e a presença de compostos carbonatados pode causar essa alteração.^{146–149} Supõe-se então que essa mudança no valor de *band gap* esteja ocorrendo por conta da presença de resíduos de matéria orgânica no filme provenientes dos compostos utilizados para síntese da pasta de TiO_2 NPs. A pasta e os filmes de TiO_2 P-25 foram então caracterizadas por diferentes técnicas a fim de averiguar a possível presença de resquícios orgânicos nas amostras.

4.2.3 Investigação da presença de matéria orgânica nos filmes de TiO_2 P-25

A técnica de espectroscopia Raman foi uma das técnicas utilizadas para investigar a presença ou não de matéria orgânica nos filmes de TiO_2 P-25. Entretanto, pode-se observar na Figura 30 que apenas bandas características das fases rutilo e anatase estão presentes na amostra.

Figura 30 – Espectro Raman do filme de TiO_2 P-25. Os picos em 141, 196, 394, 516 e 637 cm^{-1} representam vibrações da fase anatase, e os picos largos e discretos em 446 e 612 cm^{-1} (marcados com ♦) representam vibrações da fase rutilo.¹⁵⁰

Caso resquícios orgânicos provenientes do preparo da pasta de titânia permanecessem no filme, uma intensa banda de carbono entre as frequências 1000 e 2250 cm^{-1} poderia ser identificada. Além disso, picos nas frequências 1590 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} atribuídas às vibrações das ligações C=C e C-H, respectivamente, seriam detectadas.¹⁵¹ A Figura 31 apresenta uma aproximação dessa região do espectro no qual demonstra a ausência de qualquer sinal de composto orgânico.

Figura 31 – Espectro Raman do filme de TiO_2 P-25 próximo à região onde vibrações provenientes de moléculas orgânicas poderiam ser detectadas (1000 – 3000 cm^{-1}).

A partir do espectro Raman, pode-se concluir que os filmes de TiO₂ P-25 não apresentam resíduos orgânicos em sua composição, uma vez que os filmes são sinterizados, e que são formados exclusivamente pelas fases rutilo e anatase da titânia. A análise termogravimétrica da pasta de TiO₂NPs também apresenta o mesmo resultado.

12,5 mg da pasta foram inicialmente submetidos ao mesmo processo de sinterização que é aplicado para preparo dos filmes, permanecendo 10 minutos a 100 °C e 30 minutos a 450 °C. Após essa etapa, o aquecimento foi mantido até 900 °C a fim de detectar alguma possível variação de massa por resquício de matéria orgânica. A Figura 32 demonstra o resultado obtido.

Figura 32 – Análise termogravimétrica da pasta de TiO₂ P-25. Todo o processo foi conduzido sob ar atmosférico da mesma forma como é feito o preparo dos filmes.

Pode-se observar que a maior parte da matéria orgânica é eliminada antes mesmo de atingir a temperatura de calcinação do processo (450 °C), e que a permanência da pasta nessa temperatura por 30 minutos garante sua completa carbonização. Após essa etapa, a temperatura é elevada até 900 °C e nenhuma variação na massa do material pode ser detectada.

Outro experimento de análise termogravimétrica foi conduzido com o TiO_2 P-25 em pó (precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) e com o filme de TiO_2 P-25 raspado da placa de vidro, a fim de verificar alguma ocorrência de variação de massa que pudesse ser atribuída à presença de resquícios de matéria orgânica. O resultado deste experimento é demonstrado na Figura 33.

Figura 33 – Análise termogravimétrica do TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e do filme de TiO_2 P-25 raspado da placa de vidro (azul). Todo o processo foi conduzido sob ar atmosférico a uma rampa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 35 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pode-se observar que os dois materiais apresentam o mesmo comportamento, perdendo aproximadamente 4% de massa após aquecimento até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa pequena variação pode ser atribuída à perda de umidade, ou de moléculas de água coordenadas à superfície do material, durante o processo de aquecimento. Li, J. *et. al.* (2013)¹⁵² demonstram que essa perda de massa é um comportamento normal do TiO_2 P-25.

Foi conduzido também um experimento de análise elementar do TiO_2 P-25 em pó (precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) e do filme de TiO_2 P-25 raspado da placa de vidro, a fim de determinar a quantidade em porcentagem de massas dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras. O mesmo experimento foi realizado também nas mesmas condições apenas com a cápsula de

estanho que é utilizada como porta-amostra, a fim de se gerar um branco para o teste. Todas as análises foram feitas duas vezes para cada amostra, e a média aritmética dos resultados é demonstrada na tabela a seguir (Tabela 2):

Tabela 2 – Quantidade relativa de C/H/N em porcentagem presente nas amostras de TiO₂ P-25 em pó, do filme de TiO₂ P-25 raspado da placa de vidro e da cápsula de estanho que foi utilizado como porta-amostra.

Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
TiO ₂ P-25 (pó)	0,12%	0,33%	0,00%
TiO ₂ P-25 (filme)	0,16%	0,19%	0,00%
Cápsula Sn	0,09%	0,05%	0,00%

Conforme observado, a quantidade de carbono e de hidrogênio detectada nas amostras é consideravelmente pequena para ser atribuída à presença de matéria orgânica. Além disso, quando o experimento é conduzido nas mesmas condições apenas com o porta-amostra, a presença de ambos elementos também é observada. Dessa forma, a pequena quantidade de carbono detectada pode ser atribuída a alguma contaminação presente no equipamento ou no gás oxigênio que é utilizado para conduzir as análises, e a presença de hidrogênio provavelmente se deve à evaporação da água de coordenação das amostras conforme foi observado nos resultados de análise termogravimétrica (Figura 33).

Com o intuito de tentar identificar a presença de qualquer elemento químico diferente do titânio e com massa atômica maior que 23 u, uma análise de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) foi conduzida com as amostras de TiO₂ P-25 em pó (precursor utilizado para preparo da pasta de titânia) e do filme de TiO₂ P-25 raspado da placa de vidro. Os espectros das duas amostras são apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Espectros de EDX das amostras de TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e do filme de TiO_2 P-25 raspado da placa de vidro (azul). O gráfico à direita é apenas uma magnificação do espectro obtido para o filme de TiO_2 P-25 raspado com indicação de cada emissão. A fonte de raios X de ródio gera as pequenas emissões de fluorescência em 2,558 keV ($L\alpha$) e em 2,683 keV ($L\beta$).

Pode-se observar que os espectros obtidos para as duas amostras são idênticos e que o único elemento presente na composição das amostras é o titânio.

Dessa forma, conclui-se que a modificação no valor do *band gap* não pode ser atribuída à presença de resquícios de compostos orgânicos ou outras impurezas oriundas do preparo da pasta e dos filmes de TiO_2NPs . Propõe-se então que o tratamento térmico promovido ao material para formação dos filmes possa estar modificando o semicondutor de alguma forma. A calcinação da titânia pode conduzir a um aumento do tamanho do cristalito ou à transformação de fase da anatase para rutilo, e ambos processos promovem uma redução da energia do *band gap*.^{59,142} A fim de averiguar tais transformações, as amostras foram caracterizadas pela técnica de DRX.

4.2.4 Análise de DRX do TiO_2 P-25 em pó e dos filmes

Os filmes de TiO_2 P-25 foram raspados da superfície do vidro e macerados para obtenção do difratograma de raio-X. O mesmo material utilizado como precursor para preparo da pasta de titânia (TiO_2 P-25 em pó) foi também macerado e analisado pela mesma técnica. Os difratogramas de cada amostra estão representados na figura a seguir (Figura 35).

Figura 35 – Difratoformas de raio-X obtidos do TiO_2 P-25 em pó (vermelho) e do filme de TiO_2 P-25 (azul). Os sinais característicos da fase anatase estão marcados com um asterisco. Todos os outros picos que aparecem nos difratogramas são referentes à fase rutilo.^{143,153}

A Figura 35 demonstra que o tratamento utilizado para síntese da pasta e dos filmes não promove alteração alguma das fases cristalinas do material, logo a proporção anatase:rutilo é mantida a mesma. Além disso, pode-se dizer também que o processo de sinterização aplicado não é suficiente para promover uma alteração significativa do tamanho do cristalito. Sabe-se que a dimensão da partícula é uma medida diretamente relacionada à largura dos picos de difração do material,¹⁵⁴ e como pode ser observado, não houve alteração significativa na largura dos sinais ao comparar os difratogramas das duas amostras. A largura à meia altura do pico de difração correspondente ao plano cristalográfico (101) para a amostra do filme de TiO_2 P-25 é aproximadamente 0,368 e para seu precursor é 0,378, o que realmente comprova que o tratamento térmico não foi suficiente para promover uma alteração significativa do tamanho do cristalito.

Dessa maneira, a redução da energia do *band gap* que ocorre ao preparar TiO_2 P-25 em forma de filme não se deve nem à dopagem do material por impurezas, nem à transformação da fase anatase para rutilo nem ao aumento do tamanho do cristalito. Uma única possível explicação que justifique tal mudança seria a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do semicondutor.

Vários estudos demonstram que o simples processo de calcinação do TiO_2 P-25 pode levar a um aumento da sua atividade fotocatalítica.^{59,142,143,153,155–158} Isso ocorre, pois um tratamento térmico adequado pode levar à formação de defeitos na

superfície do material, oriundos da formação de vacâncias de oxigênio. Essa reação pode ser representada pelo seguinte equilíbrio, utilizando-se a notação padrão de Kroger-Vink,¹⁵⁹ onde o O_o simboliza oxigênio da estrutura cristalina e V_o vacância de oxigênio:¹⁵⁸

Estes defeitos na superfície da titânia mudam a estrutura de bandas do semicondutor gerando novos níveis de energia dentro do *band gap*, o que promove uma redução do seu valor (Figura 36). Como resultado, esse efeito aumenta a probabilidade de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução e reduz a energia necessária para promover a fotoexcitação. Além disso, esses defeitos de oxigênio atuam como eficientes capturadores de elétrons da banda de condução diminuindo assim a taxa de recombinação elétron/buraco. Isso garante um maior tempo de vida desse par, aumentando assim a probabilidade de sua atuação no processo foto-redox e consequentemente melhorando sua eficiência fotocatalítica. Outro fator importante é que essas vacâncias facilitam o processo de adsorção de moléculas de O_2 presentes no meio induzindo o processo de redução e formação de espécies reativas de oxigênio.^{157,158}

Figura 36 – Representação esquemática da estrutura de bandas do TiO_2 anatase com vacâncias de oxigênio. A remoção de um átomo de oxigênio conduz um ou dois elétrons a ocupar sua vacância para reduzir os custos energéticos de sua formação. Esses elétrons ocupam níveis de energia logo abaixo da banda de condução do TiO_2 , reduzindo assim parcialmente seu *band gap*.¹⁶⁰

Pode-se concluir então que os filmes mesoporosos de TiO_2 P-25 preparados são puros, são formados pela mesma proporção anatase:rutilo que seu

precursor e possuem menor valor de energia de *band gap* provavelmente em razão da presença de defeitos (vacâncias de oxigênio) na superfície, que se formam durante o processo de calcinação.

Esse decréscimo no valor de *band gap* já é suficiente para aumentar o comprimento de onda da radiação necessário para foto-induzir o material (de UV para luz visível). Portanto, espera-se que os filmes exibam atividade fotocatalítica sobre a degradação de moléculas orgânicas quando excitados com luz visível. Com o intuito de investigar esse fenômeno, um método semi-quantitativo empregando infusão direta via ESI(-)-MS foi desenvolvido para avaliar a fotodegradação das moléculas 2-naftol, alaranjado de metila e 2,3,4-trimercapto-1,3,5-triazina ao longo do tempo utilizando hexafluorofosfato de amônio como padrão interno.

4.3 Estudo de fotodegradação de substâncias orgânicas por espectrometria de massas (MS)

4.3.1 Metodologias de análise semi-quantitativa empregadas

4.3.1.1 Calibração externa

A primeira técnica utilizada para conduzir os estudos semi-quantitativos de fotodegradação foi preparando-se diferentes concentrações da substância orgânica (nesse caso o TMT) e injetando-as no espectrômetro de massas, com o intuito de plotar um gráfico de intensidade do sinal x concentração. Como as concentrações são muito baixas, sendo algumas da ordem de 10^{-7} mol L⁻¹, os valores ficam muito próximos de zero o que causa discrepância na disposição dos dados ao plotar o gráfico. Decidiu-se então construir um gráfico de barras com interpolação linear das intensidades (Figura 37) a fim de melhor demonstrar a variação da intensidade do sinal em função da concentração.

Figura 37 – Gráfico de variação da intensidade do sinal do pico de TMT (m/z 176) em função da concentração molar.

O estudo é feito em função da variação da intensidade do sinal de m/z 176, pois este é o valor da massa do íon monovalente da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, sendo então o sinal mais abundante do espectro quando em solução aquosa (pH neutro). Este composto apresenta o pico base em m/z 176 (100%) e o seguinte padrão isotópico: 177 (6,8%) e 178 (13,7%), como pode ser observado no espectro da Figura 38.

Figura 38 – Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa 1.10^{-5} mol L $^{-1}$ (pH 7,0) da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina e representação da sua espécie química monovalente ($[H_2TMT]^-$).

Como é de se esperar, a intensidade do sinal cai conforme a concentração do composto na solução diminui. Entretanto uma outra análise foi feita a fim de averiguar a constância no valor de intensidade do sinal para uma referida concentração. Para isso, uma solução TMT de concentração $5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi injetada logo no início do experimento, e ao final do dia, após realizar a injeção e análise de todas as outras soluções, a mesma amostra de concentração $5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi injetada novamente, empregando-se sempre os mesmos parâmetros de análise do aparelho. O valor da intensidade do sinal obtido foi totalmente diferente do valor detectado anteriormente, gerando equações de curva de calibração bastante divergentes, como pode ser observado no gráfico a seguir (Figura 39).

Figura 39 - Gráficos de variação da intensidade do sinal de TMT (m/z 176) em função da concentração em solução aquosa (mol L^{-1}). O gráfico à esquerda apresenta o resultado da intensidade do sinal obtido para a solução TMT $5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ que foi injetada logo no início do dia. O gráfico à direita apresenta o resultado da intensidade do sinal obtido para a mesma amostra injetada em diferentes momentos. TMT (5.10^{-5} M)₀ representa a intensidade do sinal de m/z 176 da alíquota injetada no início do dia (mesmo valor demonstrado no gráfico à esquerda) e TMT (5.10^{-5} M)₁ representa a intensidade do sinal m/z 176 da alíquota injetada ao final do dia.

Mesmo que este valor de intensidade ainda seja maior que os outros de concentrações menores, a variação da intensidade de sinal para uma mesma amostra foi muito grande, o que prejudica a confiabilidade da análise utilizando-se o método de calibração externa. Para realizar um estudo quantitativo, essa variação é bastante considerável e pode gerar conclusões errôneas.

4.3.1.2 Padrão interno

Baseado nos resultados obtidos no experimento anterior, optou-se por utilizar o método do padrão interno para conduzir os estudos semi-quantitativos de fotodegradação. Dessa forma, caso a variação da intensidade do sinal da molécula em estudo seja associada somente a efeitos de detecção da máquina no momento da leitura, a mesma variação deve ocorrer com a intensidade do sinal do padrão interno.

Para isso, deve-se escolher um composto que forme ânions em meio aquoso para poder ser detectado no modo de polaridade negativa do aparelho. Além disso, o composto deve ser estável e inerte tanto às moléculas de estudo quanto à superfície dos filmes metálicos e não apresentar fotossensibilidade. Dessa forma, decidiu-se por usar o composto hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6), que forma ânions $[\text{PF}_6]^-$ que apresenta alta eficiência de ionização no *eletrospray*.

Primeiramente, preparou-se soluções aquosas (pH 7,0) NH_4PF_6 com diferentes concentrações, e estas foram injetadas no espectrômetro de massas para análise da intensidade do sinal obtido. O íon hexafluorofosfato possui massa molar igual a 145 g mol^{-1} , e no espectrômetro de massas, esse íon é identificado apenas por um pico de alta intensidade em m/z 145 (Figura 40).

Figura 40 – Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do composto NH_4PF_6 e representação química do íon $[\text{PF}_6]^-$.

Observando-se que a solução do sal com concentração $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ já apresenta boa intensidade de sinal em m/z 145, preparou-se uma solução aquosa (pH

7,0) contendo TMT e NH_4PF_6 e injetou-se no espectrômetro de massas, obtendo-se o seguinte espectro (Figura 41):

Figura 41 - Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa (pH 7,0) $1.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do composto NH_4PF_6 e $5.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina.

Esta solução foi armazenada em *ependorf* e analisada novamente 15 dias depois no espectrômetro de massas, como pode ser visto no espectro da Figura 42:

Figura 42 – Espectro ESI(-)-MS da solução aquosa (pH 7,0) de TMT ($5.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e NH_4PF_6 ($1.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no dia em que foi preparada (preto) e 15 dias após preparo (vermelho).

Observa-se que a razão da intensidade do sinal ($[\text{H}_2\text{TMT}]^-/[\text{PF}_6]^-$) em ambos espectros é aproximadamente a mesma, sendo igual a 0,41 para o espectro da solução no dia em que foi preparada (preto) e 0,42 para o espectro da solução 15 dias após preparo (vermelho). Isso demonstra que os dois íons apresentam estabilidade e que não reagem entre si. Além disso, esse resultado comprova a importância da utilização de um padrão interno, e que o íon hexafluorofosfato pode funcionar como um.

Ainda com o intuito de testar a eficácia do composto hexafluorofosfato de amônio como padrão interno, um filme de AuNP/TiO₂ foi mergulhado em uma solução aquosa (pH 7,0) do sal com concentração $1.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi montado sob agitação constante e incidência de luz branca por 12 dias. A intensidade do seu sinal no espectrômetro de massas foi acompanhada durante todo esse tempo, a fim de averiguar se ocorre algum decaimento por interação do íon com a superfície das nanopartículas de ouro ou por efeito de fotodegradação (Figura 43).

Figura 43 - Gráfico de variação da intensidade do sinal de $[\text{PF}_6]^-$ (m/z 145) em função do tempo. Filme formado por AuNPs, lavadas com solução alcalina para remoção de excesso de citrato, ancoradas sobre TiO₂NPs (AuNP/TiO₂) foi mergulhado em solução aquosa de NH_4PF_6 $1.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por 12 dias mantido sob agitação constante e incidência de luz.

Observa-se pelo gráfico que houve variação da intensidade do sinal ao longo dos dias, porém, não é possível afirmar que esta é causada por interação do íon com a superfície das nanopartículas de ouro ou por fotodegradação, pois não ocorreu apenas decréscimo de sinal. Essa mudança deve-se ao fato de que o

aparelho pode apresentar alterações na sensibilidade de detecção dos íons em diferentes análises, mesmo mantendo os parâmetros de configuração do espectrômetro de massas para todos os experimentos. Isso mais uma vez comprova a necessidade da utilização de um padrão interno para realização de estudos quantitativos ao empregar a técnica.

Apesar da variação ser grande, a mesma deve ocorrer com intensidade similar ao íon da molécula estudada, caso essa variação ocorra apenas por motivos de sensibilidade de detecção do aparelho no momento da análise.

4.3.2 Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2NPs sob luz visível

Conforme visto anteriormente, quando TiO_2 P-25 é sintetizado em forma de filme puro mesoporoso, ocorre uma redução do seu valor de energia de *band gap*, trazendo-o para a região espectral do visível. Dessa forma, sabendo-se do seu alto potencial fotocatalítico, decidiu-se investigar seu papel como fotocatalisador heterogêneo frente à degradação de substâncias orgânicas na ausência de luz UV.

Toda as soluções testes, compostas pela substância orgânica a ser fotodegradada e o padrão interno, foram preparadas igualmente e separadas em 3 tubos falcons para condução dos ensaios. Em dois tubos contendo as soluções testes, dois filmes de TiO_2 P-25 (ou AuNP/TiO_2 ou $\text{AuNP}/\text{ATG}/\text{TiO}_2$) foram mergulhados em cada e oxigênio foi borbulhado. Um dos tubos foi mantido durante todo o experimento no escuro, e o outro foi submetido à incidência de luz proveniente de lâmpada LED. No terceiro tubo falcon, foi mergulhada uma placa de vidro totalmente limpa à solução teste, que foi borbulhada com oxigênio, e este tubo também foi submetido à incidência da mesma luz.

A lâmpada de luz azul utilizada para conduzir alguns dos testes de fotodegradação teve seu espectro de emissão registrado por uma fibra óptica da *Fieldspec*. Foi registrado também o espectro de emissão de uma lâmpada UV para efeitos de comparação (Figura 44).

Figura 44 – Espectro de emissão da lâmpada LED azul (sem filtro UV) que é utilizada nos experimentos de fotodegradação (azul) e espectro de emissão de uma lâmpada UV (vermelho).

Pode-se observar que a lâmpada LED azul utilizada para conduzir os testes emite luz apenas na faixa espectral de 420 a 510 nm, logo não apresenta nenhuma emissão de luz UV. Além disso, todos os ensaios foram feitos acoplando 3 placas de vidro (2 mm cada) entre a lâmpada e os tubos falcons, a fim de garantir que qualquer possível emissão de luz UV de baixa intensidade proveniente da lâmpada fosse filtrado.

4.3.2.1 Estudo de fotodegradação da molécula 2-naftol (NAF)

Compostos fenólicos, como o 2-naftol, são considerados perigosos poluentes ambientais, pois são de difícil degradação e são tóxicos para seres humanos e animais. Por conta da habilidade de TiO_2 fotodegradar essa substância sob radiação UV já ter sido reportada na literatura,^{106–109} essa molécula foi escolhida para condução dos estudos de fotodegradação.

O espectro da solução teste contendo 2-naftol ($3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e hexafluorofosfato de amônio ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) é demonstrado na Figura 45. 2-naftol apresenta pico base em m/z 143 (100%) e sinal do isótopo em m/z 144 (11%), enquanto que o pico base do íon $[\text{PF}_6]^-$ é registrado em m/z 145.

Figura 45 – Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa (pH 7,0) contendo 2-naftol ($[NAF]^-$) $3 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} e hexafluorofosfato de amônio ($[PF_6]^-$) $5 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} e representação da estrutura química do íon alcóxido da molécula 2-naftol.

Os resultados do estudo fotocatalítico utilizando filmes de TiO_2 P-25 com 2-naftol sob incidência de luz LED azul é mostrado na Figura 46, onde a razão das intensidades $[NAF]^-/[PF_6]^-$ foi usada para avaliar o decaimento de $[NAF]^-$ promovido por fotooxidação.

Figura 46 – Gráfico de variação da razão da intensidade do sinal do íon $[NAF]^-$ pelo padrão interno $[PF_6]^-$ em função do tempo, para filme de TiO_2 P-25 (amarelo) e vidro (azul) sob incidência de luz azul LED e para filme de TiO_2 P-25 no escuro (vermelho).

A incidência de luz azul e a presença de oxigênio são fatores essenciais para que o filme de TiO_2 P-25 possa atuar como fotocatalisador, promovendo a completa degradação da molécula 2-naftol após 6 h de reação. Nenhum tipo de degradação foi observado nos sistemas montados com filme no escuro e com placa de vidro sem nanopartículas sob luz. Qourzal *et. al.* (2008)¹⁰⁶ propõem o seguinte mecanismo de fotodegradação da molécula (Figura 47).

Figura 47 – Mecanismo de fotodegradação da molécula 2-naftol proposto por S. Qourzal *et. al.* (2008).
106

Inicialmente ocorre um ataque da molécula pelo radical $\text{OH}^\bullet$ com subsequente formação das moléculas 1,2-naftaleno-diol e 1,2-naftaleno-diona. Estas são então atacadas novamente pelo mesmo radical levando ao rompimento dos anéis aromáticos e produção de compostos de cadeia aberta, que são completamente oxidados levando à formação de CO_2 e H_2O .¹⁰⁶

Nenhum desses intermediários ou subprodutos de fotodegradação puderam ser identificados nos espectros de massas registrados, provavelmente devido à baixa concentração e ao tempo de vida curto que apresentam.

4.3.2.2 Estudo de fotodegradação da molécula alaranjado de metila (ADM)

Alaranjado de metila é um corante aniônico laranja que é geralmente utilizado nos estudos de fotocatalise devido à facilidade de determinar o seu decaimento de fotodegradação baseado na redução da intensidade de sua cor em solução. Vários estudos demonstram o potencial da titânia em fotocatalisar a degradação dessa molécula.^{60,148,161,162} Além disso, assim como 2-naftol, este composto é considerado um poluente orgânico, pois mesmo em concentrações muito baixas provocam eutrofização em corpos d'água produzindo subprodutos de oxidação consideravelmente tóxicos.¹⁶² Dessa forma, estudos de fotodegradação utilizando-se esta molécula foram conduzidos.

A figura a seguir (Figura 48) mostra o espectro da solução teste de alaranjado de metila contendo $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ dessa molécula ($[\text{ADM}]^-$), caracterizado por um intenso pico em m/z 304, e $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de amônio ($[\text{PF}_6]^-$), caracterizado pelo sinal em m/z 145.

Figura 48 - Espectro ESI(-)-MS de uma solução aquosa (pH 7,0) contendo alaranjado de metila ($[\text{ADM}]^-$) $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e hexafluorofosfato de amônio ($[\text{PF}_6]^-$) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e estrutura química do sal de alaranjado de metila. Esta molécula apresenta o pico base em m/z 304 (100%) e o seguinte padrão isotópico: 305 (15,4%) e 306 (4,5%). O pequeno sinal em m/z 219 é um ruído de alta intensidade que pode ser observado no modo negativo do espectrômetro de massas.

Como o sinal do alaranjado de metila é mais intenso que do padrão interno, a razão da intensidade ($[\text{ADM}]^-/[\text{PF}_6]^-$) é inicialmente maior que 1. À medida que o experimento é conduzido, espera-se observar uma redução na intensidade do pico de

alaranjado de metila na solução que contem filmes de TiO_2 P-25 sob incidência de luz, até o ponto em que essa razão se torne menor que 1. O resultado deste experimento é demonstrado na Figura 49.

Figura 49 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon $[\text{ADM}]^-$ pelo padrão interno $[\text{PF}_6]^-$ ao longo de 6 horas (esquerdo) e 24 horas (direito), para filme de TiO_2 P-25 (amarelo) e vidro (vermelho) sob incidência de luz azul LED e para filme de TiO_2 P-25 no escuro (azul).

Esses resultados mostram que os filmes de TiO_2 P-25 são também capazes de promover a fotodegradação do alaranjado de metila quando iluminados com luz visível e em presença de oxigênio. Pode-se observar que após 24 horas de reação, a razão $[\text{ADM}]^-/[\text{PF}_6]^-$ cai de 1,5 para aproximadamente 0,6, o que representa 60% de degradação da molécula, enquanto que a razão $[\text{ADM}]^-/[\text{PF}_6]^-$ nos sistemas conduzidos no escuro e sem o filme de titânia permaneceu aproximadamente 1,6.

Outra observação interessante é que a fotodegradação do alaranjado de metila pode também ser verificada pela formação do subproduto da reação $[\text{OSO}_2\text{-Ph-N=N-Ph-NH(CH}_3)]^-$ (m/z 290), conforme relatado na literatura^{103–105} (Figura 50). Esse subproduto pode ser detectado apenas no espectro da solução oriunda do sistema formado pelos filmes de TiO_2 P-25 expostos à luz.

Figura 50 – Espectros ESI(-)-MS da solução teste contendo alaranjado de metila ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}) e hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}) com filmes TiO_2 P-25 sob incidência de luz azul antes do início da reação ($t = 0$ min) e depois de 24 h ($t = 1440$ min). As estruturas químicas do sal de alaranjado de metila (m/z 304) e do subproduto do processo de oxidação da molécula (m/z 290) também são representadas.

Além disso, sendo o alaranjado de metila um corante, sua fotodegradação foi também observada pela técnica de espectrofotometria a partir da análise do decaimento da intensidade do seu pico de absorção em 468 nm (Figura 51).

Figura 51 – Espectro de absorção da solução teste de alaranjado de metila durante reação oxidativa com filmes TiO_2 P-25 fotoinduzido por luz azul.

Dessa forma, pode-se concluir que filmes de TiO_2 P-25 ativos por luz visível promovem a fotodegradação parcial da molécula de alaranjado de metila, sendo

comprovada tanto pela técnica de espectrometria de massas quanto pela de espectrofotometria. Entretanto, pode-se observar que conduzir os experimentos via espectrometria de massas é mais vantajoso que pela abordagem UV-Vis, pois permite a detecção de subprodutos e intermediários e porque dispensa a análise apenas de moléculas com absorção nessa região do espectro.

Outro experimento para investigar a taxa de fotodegradação do alaranjado de metila foi realizado. Neste teste, além dos filmes de titânia, também foram utilizados os filmes modificados com nanopartículas de ouro e uma placa de vidro, todos submetidos à incidência de luz branca LED (400 – 700 nm). A luz branca foi utilizada ao invés da luz azul, pois ela também emite radiação de frequência que promove o fenômeno de ressonância plasmônica superficial das nanopartículas de ouro. Foi demonstrado na Figura 17 que as AuNPs sintetizadas apresentam pico de absorção com comprimento de onda em 520 nm, isso significa que seus elétrons oscilam em maior intensidade quando luz nesta frequência incide sobre elas, gerando o conhecido fenômeno de ressonância plasmônica superficial. Conforme já discutido anteriormente, esses elétrons excitados apresentam uma energia maior e podem ser transferidos com maior facilidade para a banda de condução da titânia onde podem participar das reações fotoredox. Com isso, espera-se verificar se a atividade fotocatalítica do material pode ser melhorada ao modificar a titânia com nanopartículas de ouro e incidir radiação com energia suficiente para promover tanto a ativação do TiO_2 quanto o fenômeno de ressonância plasmônica dessas nanopartículas. Além disso, foi utilizada uma solução teste com concentração mais reduzida da molécula de alaranjado de metila, com o intuito de observar seu completo decaimento de forma mais rápida. Com isso, os espectros de massas dessa solução apresentam intensidade do sinal do padrão interno mais elevado que do alaranjado de metila, resultando em uma razão $[\text{ADM}]^-/[\text{PF}_6]^-$ menor que 1 (Figura 52). O resultado deste experimento está apresentado na Figura 53 e foi conduzido por 72 h.

Figura 52 - Espectro ESI(-)-MS da solução teste contendo alaranjado de metila (1.10^{-6} mol L⁻¹) e hexafluorofosfato de amônio (1.10^{-4} mol L⁻¹).

Figura 53 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon $[\text{ADM}]^-$ pelo padrão interno $[\text{PF}_6]^-$ ao longo de 4 horas (esquerdo) e 72 horas (direito), para placa de vidro limpa (vermelho) filme de TiO_2 P-25 (azul), filme AuNP/TiO_2 (amarelo) e filme $\text{AuNP}/\text{ATG}/\text{TiO}_2$ (verde) todos sob incidência de luz branca LED.

Pode-se observar que o único sistema que demonstrou alguma atividade fotocatalítica foi novamente o que é formado apenas pelos filmes puros de TiO_2NPs . Os sistemas formados pelos filmes de titânia modificados com nanopartículas de ouro demonstraram pouquíssima atividade, como pode ser observado nos espectros da Figura 54.

Figura 54 - Espectros ESI(-)-MS da solução teste contendo alaranjado de metila ($1.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e hexafluorofosfato de amônio ($1.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) no início ($t = 0 \text{ min}$) e após 72 h de reação para os sistemas montados com placa de vidro, filme TiO_2 e filme AuNP/TiO_2 . O pico em $m/z 144$ corresponde ao sinal do padrão interno, $m/z 304$ alaranjado de metila e $m/z 290$ subproduto da reação de fotodegradação.

Após 72 h de reação, a quantidade do composto alaranjado de metila diminui significativamente no sistema formado com filmes de TiO_2 P-25, podendo ser observado pelo decaimento do seu pico ($m/z 304$) e detecção do sinal do subproduto ($m/z 290$) da reação. A intensidade do pico do alaranjado de metila torna-se inclusive menor que a intensidade do sinal do subproduto formado. Ambos sistemas montados com os filmes AuNP/TiO_2 e AuNP/ATG/TiO_2 apresentam mesmo comportamento, sendo observada uma pequena degradação da molécula a partir do decaimento do seu sinal e detecção do pico do subproduto, contudo sua intensidade é bem pequena. No sistema montado apenas com a placa de vidro, a intensidade do pico de alaranjado de metila permaneceu inalterado e não houve formação de nenhum produto de fotodegradação da molécula.

Dessa forma, pode-se concluir que as nanopartículas de ouro prejudicam o potencial fotocatalítico da titânica inibindo sua atividade. Ao mesmo tempo, esse

estudo foi absolutamente relevante, pois se os filmes híbridos forem utilizados para outras aplicações, como trocas de ligante em superfície, por exemplo, a possibilidade de haver reações fotoinduzidas deve ser sempre levada em consideração.

4.3.2.3 Estudo de fotodegradação da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (TMT)

O estudo de foto-oxidação da molécula de TMT foi baseado na taxa de decaimento da intensidade do pico do seu íon $[H_2TMT]^-$ no espectrômetro de massas em função da intensidade do sinal do padrão interno $[PF_6]^-$ ao longo de 34 h sob incidência de luz azul LED, e ao longo de 7 dias no escuro (Figura 55).

Figura 55 – Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon $[H_2TMT]^-$ pelo padrão interno $[PF_6]^-$ em função do tempo, para filme de TiO₂ P-25 e vidro sob incidência de luz azul LED (esquerda) e para filme de TiO₂ P-25 no escuro (direita).

De acordo com os gráficos (Figura 55) e com os espectros da Figura 56, pode-se observar que a molécula de TMT foi completamente fotodegradada após aproximadamente 30 h de reação no sistema formado pelo filme de TiO₂ P-25 submetido à incidência de luz azul. O mesmo não ocorre no sistema que foi montado na ausência de luz, que permanece por 7 dias, e a intensidade do seu sinal em momento algum diminui, comprovando que a reação é fotoinduzida. Além disso, a molécula de TMT permanece estável na presença de luz, mas na ausência do catalisador, o que pode ser observado no sistema formado apenas pelo vidro mergulhado na solução teste.

Figura 56 – Espectro ESI(-)MS da solução teste contendo TMT e NH_4PF_6 antes (esquerdo) de inserir filme de TiO_2 P-25. À direita, espectro da mesma solução após manter o filme submerso por 34 h e submetê-lo à incidência de luz LED azul.

Outro experimento utilizando os filmes de TiO_2 P-25 e solução TMT sob incidência de luz LED azul foi realizado. Nesse caso, uma das soluções testes foi basificada e teve seu pH elevado para aproximadamente 11,0, a partir da adição da base trietilamina, a fim de averiguar se a atividade fotocatalítica dos filmes de titânia seria influenciada pelo pH do meio.

Sabe-se que em pH 11, a espécie química da molécula de TMT mais presente em meio aquoso é a sua forma bivalente (HTMT^{2-}) (Figura 57).¹⁶³ Deste modo, ao injetar a solução no espectrômetro de massas, antes de inserir o filme, espera-se observar um pico de maior intensidade em m/z 87,5 devido à razão massa carga. Entretanto, nenhum sinal no valor de m/z 87,5 é observado, ocorre apenas intensificação do sinal de m/z 176, como mostra a Figura 58.

Figura 57 – Esquema representativo das espécies químicas majoritárias da molécula 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina em solução aquosa de acordo com seus respectivos pKas.

Figura 58 - Espectro ESI(-)-MS da solução teste contendo TMT ($5 \cdot 10^{-6}$ mol L $^{-1}$), hexafluorofosfato de amônio ($1 \cdot 10^{-5}$ mol L $^{-1}$) e trietilamina tornando o pH do meio próximo à 11,0. No espectro não é possível observar sinal em m/z 87,5 referente à espécie química bivalente de TMT.

Isso provavelmente ocorre, porque, em solução, a espécie bivalente é estabilizada pelo solvente através de interações de hidrogênio. Entretanto, ao injetar a amostra no espectrômetro de massas, esta passa para a fase gasosa e assume sua estrutura termodinamicamente mais estável, que nesse caso, deve ser a espécie monovalente da molécula. Oomens, J. *et. al.* (2017),¹⁶⁴ Tian, Z. e Kass, S. R. (2009)¹⁶⁵ evidenciam que a configuração da espécie química em solução e na fase gasosa podem diferir devido ao processo de ionização por *eletrospray*.

Dessa forma, o estudo foi conduzido com base na análise da taxa de decaimento do sinal da espécie química $[H_2TMT]^-$ em função do padrão interno ($[PF_6]^-$) para as duas soluções testes contendo filme de TiO $_2$ P-25, sendo uma mantida em pH neutro e outra com adição de trietilamina (pH $\sim 11,0$). Os resultados do decaimento são apresentados na Figura 59.

Figura 59 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon $[H_2TMT]^+$ pelo padrão interno $[PF_6]^-$ em função do tempo, para filmes TiO_2 P-25 sob incidência de luz azul LED. O gráfico à esquerda demonstra a taxa de fotodegradação da molécula de TMT catalisada por filme TiO_2 P-25 em solução pH neutro. O gráfico à direita demonstra a taxa de fotodegradação da molécula de TMT catalisada por filme TiO_2 P-25 em solução basificada com trietilamina.

Os resultados demonstram que a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 P-25 é reduzida quando o pH da solução é elevado. Em meio básico, os filmes apresentam uma taxa de fotodegradação consideravelmente mais reduzida do que quando mergulhados em solução com pH neutro. Mesmo com maior concentração de íons hidroxila no meio e com possível formação de mais radicais $OH^\bullet$ houve uma redução da taxa de fotodegradação da molécula de TMT em meio básico. O resultado sugere que o poder de adsorção da molécula em sua forma bivalente sobre a superfície do catalisador é menor.^{166,167} É importante observar também que o pH da solução pode influenciar bastante na atividade fotocatalítica do material.

Entretanto, outros experimentos utilizando-se outras bases devem ser conduzidos, a fim de concluir melhor o efeito que o pH do meio reacional exerce sobre o potencial fotocatalítico da titânia. A trietilamina funciona também como agente redutor¹⁶⁸ e pode dessa forma estar sendo oxidada pelos filmes de titânia e assim retardando a degradação do TMT pelo semicondutor. Dessa forma, a menor taxa de degradação da molécula em uma solução contendo trietilamina não seria por motivos de pH do meio reacional, mas por motivos de competitividade com a superfície do catalisador.

Outro experimento utilizando os filmes de TiO_2 P-25 modificados com nanopartículas de ouro ($AuNP/TiO_2$) e solução TMT sob incidência de luz LED azul foi realizado. O resultado obtido novamente é que elas inibem a atividade fotocatalítica

da titânia, assim como acontece nos testes conduzidos com alaranjado de metila (Figura 60).

Figura 60 - Gráficos de variação da razão da intensidade do sinal do íon [H₂TMT]⁻ pelo padrão interno [PF₆]⁻ em função do tempo, para filme de AuNP/TiO₂ sob incidência de luz LED azul. O gráfico à esquerda demonstra a variação durante as primeiras 8 h de reação, e o gráfico à direita demonstra seu comportamento após as primeiras 50 h de reação.

Dessa forma pode-se observar novamente que as nanopartículas de ouro funcionam como inibidores do potencial fotocatalítico da titânia. Na ausência do metal nobre ocorre uma queda significativa da intensidade do sinal do íon [H₂TMT]⁻ nas primeiras 10 h de reação. No experimento realizado com o filme AuNP/TiO₂, mesmo após 49 h, não é possível observar indícios de oxidação da molécula.

Outro teste foi realizado para verificar se a atividade fotocatalítica do material poderia ser melhorada caso fosse incidida radiação com comprimento de onda similar ao da energia de ressonância plasmônica superficial das nanopartículas de ouro sintetizadas (520 nm). Entretanto, ao invés de utilizar luz branca, como no experimento com alaranjado de metila, o teste foi conduzido com luz LED verde (500 – 570 nm) por 24 h (Figura 61).

Figura 61 - Gráfico de variação da razão da intensidade do sinal do íon $[H_2TMT]^+$ pelo padrão interno $[PF_6]^-$ em função do tempo, para filme de AuNP/TiO₂ sob incidência de luz LED verde.

Pode-se observar que mesmo incidindo radiação com frequência equivalente à necessária para promover o fenômeno de ressonância plasmônica superficial, as nanopartículas de ouro não melhoram a atividade fotocatalítica da titânia. Em todos os experimentos conduzidos utilizando-se os filmes modificados, a atividade fotocatalítica foi reduzida consideravelmente, demonstrando que as AuNPs funcionaram para os filmes de titânia como inibidores das reações de fotodegradação. Isso provavelmente ocorre, pois as nanopartículas de ouro formam uma “camada protetora” sobre a superfície da titânia bloqueando o acesso das moléculas orgânicas à superfície do semiconductor e inibindo assim os processos de reações fotoredox. Além disso, ao incidir luz com comprimento de onda adequado para induzir o efeito de ressonância plasmônica superficial, os elétrons migram das AuNPs para a banda de condução da titânia, originando assim buracos nos níveis de Fermi das nanopartículas de ouro. Estes apresentam um menor potencial de oxidação que os buracos da banda de valência do TiO₂. Por conta disso, eles não são capazes de promover a oxidação dos compostos orgânicos nem de formar uma quantidade significativa de espécies reativas de oxigênio, diminuindo assim o potencial fotocatalítico dos filmes.

Isso é um resultado bastante interessante do ponto de vista da química de coordenação em superfície, pois demonstra que a química de interação de um ligante (no caso o TMT) sobre a superfície das AuNPs, ancoradas sobre a superfície do TiO₂, pode ser investigada sem sofrer reações fotoinduzidas.

5 CONCLUSÃO

O processo utilizado para preparo dos filmes de titânia é simples, rápido e garante a formação de filmes puros de TiO_2 P-25, mesoporosos e com valor de *band gap* mais reduzido (2,96 eV) que seu precursor (3,19 eV). Por conta disso, esse material apresenta atividade fotocatalítica na região visível do espectro de radiação eletromagnética. Essa redução do valor da energia de *band gap* está associada ao tratamento térmico que o material é submetido durante processo de formação dos filmes. A calcinação carboniza toda a matéria orgânica presente na pasta e gera defeitos na superfície do material que fazem com que seu *band gap* se torne mais estreito.

Dessa forma, a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2NPs sob incidência de luz visível foi então investigada analisando-se a taxa de foto-oxidação das moléculas 2-naftol, alaranjado de metila e 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina ao longo do tempo. Para isso, um método semi-quantitativo de análise a partir da técnica de espectrometria de massas por *eletrospray* foi desenvolvido, no qual utilizou-se o composto hexafluorofosfato de amônio como padrão interno. A metodologia desenvolvida se demonstrou bastante eficiente para condução de ensaios semi-quantitativos utilizando-se a técnica de espectrometria de massas. Além disso, o estudo demonstrou o potencial fotocatalítico dos filmes frente a degradação de todos os compostos testados quando excitados com luz visível. A atividade fotocatalítica também foi comprovada pela formação e detecção do subproduto de fotodegradação do alaranjado de metila em m/z 290 e pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular a partir do decaimento do sinal de absorção do ADM em 468 nm.

A taxa de fotodegradação promovida pelos filmes de titânia se demonstrou diferente para cada molécula estudada, apresentando uma atividade fotocatalítica maior para o 2-naftol e menor para o alaranjado de metila. Isso provavelmente ocorre, porque a estrutura química da molécula de ADM é muito maior que 2-naftol, dificultando assim sua adsorção na superfície do semicondutor. Entretanto, o tamanho não é um fator decisivo, pois a molécula de TMT apresenta uma estrutura menor que NAF e mesmo assim sua foto-oxidação ocorreu de forma mais lenta. Isso demonstra a influência que os grupos funcionais de cada molécula exercem sobre a atividade fotocatalítica do material. 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina é formada por tióis e alaranjado de metila por sulfonato, grupamentos que não apresentam interação

favorável com a superfície da titânia, diferentemente do 2-naftol que possui um íon alcoóxido em sua estrutura e aderem facilmente ao TiO_2 . Outro fator importante a ser observado, é que o pH do meio pode influenciar na atividade fotocatalítica da titânia. Ao elevar o pH, a taxa de fotodegradação do TMT foi reduzida drasticamente, o que mais uma vez comprova que a atividade fotocatalítica da titânia é dependente da espécie química a ser oxidada e da sua facilidade em aderir na superfície do material. Entretanto, estudos com outras bases devem ser conduzidos a fim de melhor compreender o efeito do pH no processo reacional.

A atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2NPs também foi investigada quando modificados com nanopartículas de ouro. Foi observado então que o “ancoramento” dessas partículas pode ser feito por meio da utilização do composto ácido tioglicólico que funciona como um mediador, ou por deposição física. Os dois métodos se demonstraram bastante eficientes para promover a formação de filmes homogêneos de nanopartículas de ouro depositadas sobre titânia. Entretanto, estes filmes não demonstraram atividade fotocatalítica sob luz visível para nenhuma das moléculas analisadas. Isso demonstra que as nanopartículas de ouro funcionam como inibidores da reação de fotodegradação dos filmes de TiO_2 P-25 quando submetidos à incidência de luz visível.

Dessa forma, os filmes puros de TiO_2 P-25 apresentam vantagens que o tornam promissores para o uso em diferentes aplicações, como processos de purificação de água, atuando como fotocatalisadores heterogêneos e em superfícies autolimpantes, já que são filmes finos, estáveis e ativos sob uma faixa espectral mais ampla da luz solar. Além disso, esses filmes são materiais baratos, atóxicos, simples de serem preparados e que dispensam o processo de dopagem com outros materiais.

REFERÊNCIAS

1. Bergna, H. E. The Colloid Chemistry of Silica. *Adv. Chem. Series* **234**, 695 (1994).
2. Tan, Y., Li, Y. & Zhu, D. Noble Metal Nanoparticles. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 9–40 (2004).
3. Moores, A. & Goettmann, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J. Chem.* **30**, 1121–1132 (2006).
4. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
5. Peiris, S., McMurtrie, J. & Zhu, H.-Y. Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 320–338 (2016).
6. Stockman, M. I. Nanoplasmonics : The physics behind the applications. *Phys. Today* **64**, 39–44 (2011).
7. Qazi, U. Y. & Javaid, R. A Review on Metal Nanostructures: Preparation Methods and Their Potential Applications. *Adv. Nanoparticles* **05**, 27–43 (2016).
8. Fernández-Garcia, M. & Rodriguez, J. A. Metal Oxide Nanoparticles. *Nanomater. Inorg. Bioinorg. Perspect.* 1–60 (2007).
9. Bavykin, D. V, Friedrich, J. M. & Walsh, F. C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **18**, 2807–2824 (2006).
10. Wen, J. *et al.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. *Chinese J. Catal.* **36**, 2049–2070 (2015).
11. Zhu, J. & Zäch, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 260–269 (2009).
12. Leung, D. Y. C. *et al.* Hydrogen production over titania-based photocatalysts. *ChemSusChem* **3**, 681–694 (2010).
13. Kitano, M., Tsujimaru, K. & Anpo, M. Hydrogen production using highly active titanium oxide-based photocatalysts. *Top. Catal.* **49**, 4–17 (2008).
14. Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. & Sumathy, K. A review and recent

- developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 401–425 (2007).
15. Guimarães, R. R., Parussulo, A. L. A., Toma, H. E. & Araki, K. Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells. *Electrochim. Acta* **188**, 523–528 (2016).
 16. Xu, J. *et al.* g-C₃N₄ modified TiO₂ nanosheets with enhanced photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **274**, 77–84 (2015).
 17. Yu, J., Fan, J. & Zhao, L. Dye-sensitized solar cells based on hollow anatase TiO₂ spheres prepared by self-transformation method. *Electrochim. Acta* **55**, 597–602 (2010).
 18. Freitag, M. *et al.* Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nat. Photonics* **11**, 372–378 (2017).
 19. Low, J., Cheng, B. & Yu, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 658–686 (2017).
 20. Ola, O. & Maroto-Valer, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **24**, 16–42 (2015).
 21. Zhang, T., Low, J., Koh, K., Yu, J. & Asefa, T. Mesoporous TiO₂ Comprising Small, Highly Crystalline Nanoparticles for Efficient CO₂ Reduction by H₂O. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 531–540 (2018).
 22. Yu, J., Low, J., Xiao, W., Zhou, P. & Jaroniec, M. Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {001} and {101} facets. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8839–8842 (2014).
 23. Rauf, M. A., Meetani, M. A. & Hisaindee, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* **276**, 13–27 (2011).
 24. Kabra, K., Chaudhary, R. & Sawhney, R. L. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 7683–7696 (2004).
 25. Khataee, A. R. & Kasiri, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **328**, 8–26 (2010).

26. Lu, S. *et al.* Photocatalytic decomposition on nano-TiO₂: Destruction of chloroaromatic compounds. *Chemosphere* **82**, 1215–1224 (2011).
27. Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. & Naidu, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **359**, 25–40 (2009).
28. Fernando, A., Weerawardene, K. L. D. M., Karimova, N. V. & Aikens, C. M. Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. *Chem. Rev.* **115**, 6112–6216 (2015).
29. Guimarães, R. R. Influência das Interfaces TiO₂/Corante, TiO₂/Eletrólito e Rutilo/Anatase sobre a Eficiência de Fotoconversão das Células de Gratzel. *Universidade de São Paulo Tese*, (2016).
30. Bourikas, K., Kordulis, C. & Lycourghiotis, A. Titanium dioxide (Anatase and Rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. *Chem. Rev.* **114**, 9754–9823 (2014).
31. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **25**, 1–29 (2015).
32. Dambournet, D., Belharouak, I. & Amine, K. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* **22**, 1173–1179 (2010).
33. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
34. Labat, F., Baranek, P., Domain, C., Minot, C. & Adamo, C. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.* **126**, 154703/1-154703/12 (2007).
35. Ranade, M. R. *et al.* Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 6476–6481 (2002).
36. Shklover, V. *et al.* Structure of Nanocrystalline TiO₂ Powders and Precursor to Their Highly Efficient Photosensitizer. *Chem. Mater.* **9**, 430–439 (1997).
37. Dubrovinsky, L. S. *et al.* The hardest known oxide. *Nature* **410**, 653–654 (2001).

38. Cronemeyer, D. C. & Gilleo, M. A. The optical absorption and photoconductivity of rutile. *Phys. Rev.* **82**, 975–976 (1951).
39. Earle, M. D. The electrical conductivity of titanium dioxide. *Phys. Rev.* **61**, 56–62 (1942).
40. Breckenridge, R. G. & Hosler, W. R. Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. *Phys. Rev.* **91**, 793–802 (1953).
41. Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid, P. E. & Lévy, F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J. Appl. Phys.* **75**, 2042–2047 (1994).
42. Cronemeyer, D. C. Electrical and optical properties of rutile single crystals. *Phys. Rev.* **87**, 876–886 (1952).
43. Effekte, D. Über die Einwirkung von Oxyden auf Silbernitrat und Goldchlorid im Licht. *Helv. Chim. Acta* **15**, 1077–1084 (1932).
44. Kennedy, D. R., Ritchie, M. & Mackenzie, J. The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 119–129 (1957).
45. McLintock, I. S. & Ritchie, M. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1007–1016 (1964).
46. Kormann, C., Bahnemann, D. W. & Hoffmann, M. R. Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 798–806 (1988).
47. Goodeve, C. F. and Kitchener, J. A. The Mechanism of Photosensitisation by Solids. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 902–908 (1938).
48. Goodeve, C. F. & Kitchener, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 570–579 (1938).
49. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
50. Batzill, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3275 (2011).
51. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
52. Mowbray, D. J., Martinez, J. I., Lastra, J. M. G., Thygesen, K. S. & Jacobsen, K. W. Stability and Electronic Properties of TiO₂ Nanostructures With and Without B and N Doping. *J. Phys. Chem. C* **113**, 12301–12308 (2009).

53. Scanlon, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat. Mater.* **12**, 798–801 (2013).
54. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
55. Luttrell, T. *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci. Rep.* **4**, 1–8 (2015).
56. Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. & Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J. Catal.* **203**, 82–86 (2001).
57. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D. & Abe, R. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 179–182 (2010).
58. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4545–4549 (2003).
59. Faycal Atitar, M. *et al.* Mesoporous TiO₂ nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance. *Chem. Eng. J.* **264**, 417–424 (2015).
60. Dorraj, M. *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity of copper-doped titanium oxide–zinc oxide heterojunction for methyl orange degradation. *Appl. Surf. Sci.* **414**, 251–261 (2017).
61. Pham, T. T. *et al.* Cu-doped TiO₂/reduced graphene oxide thin-film photocatalysts: Effect of Cu content upon methylene blue removal in water. *Ceram. Int.* **41**, 11184–11193 (2015).
62. Rodrigues, S., Ranjit, K. T., Uma, S., Martyanov, I. N. & Klabunde, K. J. Single-step synthesis of a highly active visible-light photocatalyst for oxidation of a common indoor air pollutant: Acetaldehyde. *Adv. Mater.* **17**, 2467–2471 (2005).
63. Gong, X. Q., Selloni, A., Dulub, O., Jacobson, P. & Diebold, U. Small Au and Pt clusters at the anatase TiO₂ (101) surface: Behavior at terraces, steps, and surface oxygen vacancies. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 370–381 (2008).
64. Tanaka, A., Hashimoto, K. & Kominami, H. A very simple method for the preparation of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts working under irradiation of visible light in the range of 600–700 nm. *Chem. Commun.* **53**, 4759–4762

- (2017).
65. Morikawa, T., Asahi, R., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L561–L563 (2001).
 66. Yoshida, T., Niimi, S., Yamamoto, M., Nomoto, T. & Yagi, S. Effective nitrogen doping into TiO₂ (N-TiO₂) for visible light response photocatalysis. *J. Colloid Interface Sci.* **447**, 278–281 (2015).
 67. Elbanna, O., Zhang, P., Fujitsuka, M. & Majima, T. Facile preparation of nitrogen and fluorine codoped TiO₂ mesocrystal with visible light photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **192**, 80–87 (2016).
 68. Liu, G. *et al.* Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 4516–4520 (2008).
 69. Chen, X. *et al.* The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ under visible light irradiation. *J. Catal.* **255**, 59–67 (2008).
 70. Gou, J. *et al.* Fabrication of Ag₂O/TiO₂-Zeolite composite and its enhanced solar light photocatalytic performance and mechanism for degradation of norfloxacin. *Chem. Eng. J.* **308**, 818–826 (2017).
 71. Li, G. *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants via a CdS quantum dots enhanced TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation. *Nanoscale* **5**, 2118–2125 (2013).
 72. Su, J., Zhu, L., Geng, P. & Chen, G. Self-assembly graphitic carbon nitride quantum dots anchored on TiO₂ nanotube arrays: An efficient heterojunction for pollutants degradation under solar light. *J. Hazard. Mater.* **316**, 159–168 (2016).
 73. Zhang, M., Chen, C., Ma, W. & Zhao, J. Visible-light-induced aerobic oxidation of alcohols in a coupled photocatalytic system of dye-sensitized TiO₂ and TEMPO. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 9730–9733 (2008).
 74. Borgarello, E., Kiwi, J., Graetzel, M., Pelizzetti, E. & Visca, M. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2996–3002 (1982).
 75. Sato, S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chem. Phys. Lett.* **123**, 126–128 (1986).
 76. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Visible-light

- photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* (80-.). **293**, 269–271 (2001).
77. Saravanan, R., Aviles, J., Gracia, F., Mosquera, E. & Gupta, V. K. Crystallinity and lowering band gap induced visible light photocatalytic activity of TiO₂/CS (Chitosan) nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* **109**, 1239–1245 (2018).
 78. Stucchi, M. *et al.* Ultrasound assisted synthesis of Ag-decorated TiO₂ active in visible light. *Ultrason. Sonochem.* **40**, 282–288 (2018).
 79. Yu, J., Nguyen, C. T. K. & Lee, H. Preparation of Blue TiO₂ for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Chapter 12 - Titan. Dioxide - Mater. a Sustain. Environ. IntechOpen*, 227–240 (2018).
 80. Ghosh, S. Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications. **Wiley-VCH**, 1–608 (2018).
 81. Andronic, L. & Duta, A. TiO₂ thin films for dyes photodegradation. *Thin Solid Films* **515**, 6294–6297 (2007).
 82. Donaldson, K., Mills, N., Newby, D. E. & Macnee, W. Toxicology of Nanoparticles in Environmental Air Pollution. *Chapter 12 - Nanotechnologies Life Sci. (Vol. 5) WILEY-VCH*, 294–318 (2006).
 83. Wang, C. *et al.* Adsorption behavior of lead on aquatic sediments contaminated with cerium dioxide nanoparticles. *Environ. Pollut.* **219**, 416–424 (2016).
 84. Xu, Q. & Anderson, M. A. Synthesis of porosity controlled ceramic membranes. *J. Mater. Res.* **6**, 1073–1081 (1991).
 85. Arman, S. Y. *et al.* Evaluation of nanostructured S-doped TiO₂ thin films and their photoelectrochemical application as photoanode for corrosion protection of 304 stainless steel. *Surf. Coatings Technol.* **251**, 162–169 (2014).
 86. Yu, J. C., Ho, W., Lin, J., Yip, H. & Wong, P. K. Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO₂ films coated on a stainless steel substrate. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2296–2301 (2003).
 87. Hernández-Alonso, M. D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J. M., Soria, J. & Anderson, M. A. Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity. *Thin Solid Films* **502**, 125–131 (2006).
 88. Ruot, B., Plassais, A., Olive, F., Guillot, L. & Bonafous, L. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. *Sol. Energy* **83**, 1794–1801

- (2009).
89. Guo, X. *et al.* Photocatalytic properties of P25-doped TiO₂ composite film synthesized via sol–gel method on cement substrate. *J. Environ. Sci.* **66**, 71–80 (2018).
 90. Stathatos, E., Petrova, T. & Lianos, P. Study of the efficiency of visible-light photocatalytic degradation of basic blue adsorbed on pure and doped mesoporous titania films. *Langmuir* **17**, 5025–5030 (2001).
 91. Dong, R. *et al.* Honeycombed TiO₂ films prepared by combining breath figure and sol gel methods. *Surf. Coatings Technol.* **276**, 391–398 (2015).
 92. Yoko, T., Hu, L., Kozuka, H. & Sakka, S. Photoelectrochemical properties of TiO₂ coating films prepared using different solvents by the sol-gel method. *Thin Solid Films* **283**, 188–195 (1996).
 93. Brezesinski, T., Wang, J., Polleux, J., Dunn, B. & Tolbert, S. H. Templated Nanocrystal-Based Porous TiO₂ Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1802–1809 (2009).
 94. Bachari, E. M., Baud, G., Ben Amor, S. & Jacquet, M. Structural and optical properties of sputtered titania films. *Thin Solid Films* **348**, 165–172 (1999).
 95. Bessergenev, V. G. *et al.* Study of physical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films prepared from complex precursors by chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* **503**, 29–39 (2006).
 96. Li Puma, G., Bono, A. & Collin, J. G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J. Hazard. Mater.* **157**, 209–219 (2008).
 97. Keshmiri, M., Mohseni, M. & Troczynski, T. Development of novel TiO₂ sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **53**, 209–219 (2004).
 98. Sreethawong, T., Ngamsinlapasathian, S. & Yoshikawa, S. Positive role of incorporating P-25 TiO₂ to mesoporous-assembled TiO₂ thin films for improving photocatalytic dye degradation efficiency. *J. Colloid Interface Sci.* **430**, 184–192 (2014).
 99. Chen, Y. & Dionysiou, D. D. Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A Chem.* **244**, 73–82 (2006).
 100. Justicia, I. *et al.* Designed Self-Doped Titanium Oxide Thin Films for Efficient

- Visible-Light Photocatalysis. **14**, 1399–1402 (2002).
101. Han, C. *et al.* Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment. *Appl. Catal. B Environ.* **107**, 77–87 (2011).
 102. Bouras, P., Stathatos, E. & Lianos, P. Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **73**, 51–59 (2007).
 103. He, Y., Grieser, F. & Ashokkumar, M. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 974–980 (2011).
 104. Li, W. *et al.* Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **116**, 3552–3560 (2012).
 105. Baiocchi, C. *et al.* Characterization of Methyl Orange and Its Photocatalytic Degradation Products by HPLC/UV-VIS Diode Array and Atmospheric Pressure Ionization Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **214**, 247–256 (2002).
 106. Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A. & Ait-Ichou, Y. Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway. *Appl. Catal. A Gen.* **334**, 386–393 (2008).
 107. Anku, W. W., Mamo, M. A. & Govender, P. P. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Chapter 17 - Phenolic Compd. - Nat. Sources, Importance Appl.* **Intech**, 419–443 (2017).
 108. Shahrezaei, F., Akhbari, A. & Rostami, A. Photodegradation and removal of phenol and phenolic derivatives from petroleum refinery wastewater using nanoparticles of TiO₂. *Int. J. Energy Environ.* **3**, 267–274 (2012).
 109. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
 110. Henke, K. R., Hutchison, A. R., Krepps, M. K., Parkin, S. & Atwood, D. A. Chemistry of 2, 4, 6-trimercapto-1, 3, 5-triazine (TMT): Acid dissociation constants and group 2 complexes. *Inorg. Chem.* **40**, 4443–4447 (2001).
 111. Daniel, M. C. M. & Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293–346 (2004).

112. Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X. & Rotello, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.* **112**, 2739–2779 (2012).
113. Njoki, P. N. *et al.* Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14664–14669 (2007).
114. SIGMA-ALDRICH. Gold Nanoparticles: Properties and Applications. (2017). Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html><http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>.
115. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. The Formation of Colloidal Gold. *J. Phys. Chem.* **57**, 670–673 (1953).
116. Wuthrich, M. *et al.* Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano* **9**, 7052–7071 (2015).
117. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
118. Grasseschi, D., Ando, R. A., Toma, H. E. & Zamarion, V. M. Unraveling the nature of Turkevich gold nanoparticles: the unexpected role of the dicarboxyketone species. *RSC Adv.* **5**, 5716–5724 (2015).
119. Li, N., Zhao, P. & Astruc, D. Anisotropic gold nanoparticles: Synthesis, properties, applications, and toxicity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 1756–1789 (2014).
120. Arabatzis, I. M. *et al.* Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. *J. Catal.* **220**, 127–135 (2003).
121. Panayotov, D. A., Frenkel, A. I. & Morris, J. R. Catalysis and Photocatalysis by Nanoscale Au/TiO₂: Perspectives for Renewable Energy. *ACS Energy Lett.* **2**, 1223–1231 (2017).
122. Takai, A. & Kamat, P. V. Capture, store, and discharge. Shuttling photogenerated electrons across TiO₂-silver interface. *ACS Nano* **5**, 7369–7376 (2011).
123. Greaves, J. & Roboz, J. Mass spectrometry for the novice. *CRC Press Taylor Fr. Gr.* **1**, 275 (2014).
124. Hoffmann, E. de & Stroobant, V. Mass Spectrometry - Principles and Applications. *Wiley* **3**, 489 (2013).

125. Araujo, A. D. E., Jorge, N., Silva, D. A. & Melo-reis, P. R. D. E. Eficiência do método de espectrometria de massas em drogas de abuso. *Estudos* **42**, 409–423 (2015).
126. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. *Bookman* **3**, 816 (2003).
127. Urban, P. L. Quantitative mass spectrometry: an overview. *Philos. Trans. A* **374**, 1–5 (2016).
128. Cras, J. J., Rowe-Taitt, C. A., Nivens, D. A. & Ligler, F. S. Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosens. Bioelectron.* **14**, 683–688 (1999).
129. Park, J. W. & Shumaker-Parry, J. S. Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: Role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1907–1921 (2014).
130. Toma, H. E. Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos. *Blucher* **1**, 335 (2016).
131. Rahman, S. Size and Concentration Analysis of Gold Nanoparticles With Ultraviolet-Visible Spectroscopy. *Undergrad. J. Math. Model. One + Two* **7**, 13 (2016).
132. Ito, S. *et al.* Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO₂ Powders for Dye-Sensitised Solar Cells. *Prog. Photovolt Res. Appl.* **15**, 603–612 (2007).
133. Holliman, P. J. *et al.* Low temperature sintering of binder-containing TiO₂/metal peroxide pastes for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2**, 11134–11143 (2014).
134. Qu, Q. *et al.* Chemically binding carboxylic acids onto TiO₂ nanoparticles with adjustable coverage by solvothermal strategy. *Langmuir* **26**, 9539–9546 (2010).
135. Miessler, G. L. & Tarr, D. A. Inorganic Chemistry. *Pearson Educ. Int.* **3**, 706 (2004).
136. Smith, A. M. *et al.* Quantitative analysis of thiolated ligand exchange on gold nanoparticles monitored by ¹H NMR spectroscopy. *Anal. Chem.* **87**, 2771–2778 (2015).
137. Llave, E. De, Clarenc, R., Schiffrin, D. J. & Williams, F. J. Organization of Alkane Amines on a Gold Surface: Structure, Surface Dipole and Electron Transfer Organization of Alkane Amines on a Gold Surface : Structure, Surface Dipole and Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **118**, 468–475 (2014).

138. Yeshchenko, O. A., Kutsevol, N. V. & Naumenko, A. P. Light-Induced Heating of Gold Nanoparticles in Colloidal Solution: Dependence on Detuning from Surface Plasmon Resonance. *Plasmonics* **11**, 345–350 (2016).
139. Ismail, A. A. Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO₂ thin film and its photocatalytic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **149**, 69–75 (2012).
140. Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W. Mesostructured Pt/TiO₂ nanocomposites as highly active photocatalysts for the photooxidation of dichloroacetic acid. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5784–5791 (2011).
141. Ismail, A. A., Bahnemann, D. W., Robben, L., Yarovy, V. & Wark, M. Palladium doped porous titania photocatalysts: Impact of mesoporous order and crystallinity. *Chem. Mater.* **22**, 108–116 (2010).
142. Wang, G., Xu, L., Zhang, J., Yin, T. & Han, D. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders (P25) via calcination treatment. *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1–9 (2011).
143. Bessergenev, V. G., Mateus, M. C., Botelho Do Rego, A. M., Hantusch, M. & Burkel, E. An improvement of photocatalytic activity of TiO₂ Degussa P25 powder. *Appl. Catal. A Gen.* **500**, 42–50 (2015).
144. de Abreu, M. A. S. Síntese e caracterização de nanomateriais à base de TiO₂ e seu uso no abatimento fotocatalítico de NO_x. *Pontífica Univ. Católica do Rio Janeiro Dissert.*, 117 (2010).
145. López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 1–7 (2012).
146. Shao, P. *et al.* Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol. *Appl. Surf. Sci.* **324**, 35–43 (2015).
147. Sakthivel, S. & Kisch, H. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 4908–4911 (2003).
148. Li, Y., Li, X., Li, J. & Yin, J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Res.* **40**, 1119–1126 (2006).
149. Park, J. W., Kim, D. W., Seon, H. S., Kim, K. S. & Park, D. W. Synthesis of carbon-doped TiO₂ nanoparticles using CO₂ decomposition by thermal plasma. *Thin Solid Films* **518**, 4113–4116 (2010).

150. Lagopati, N. *et al.* Effect of nanostructured TiO₂ crystal phase on photoinduced apoptosis of breast cancer epithelial cells. *Int. J. Nanomedicine* **9**, 3219–3230 (2014).
151. Wang, D. *et al.* Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol–gel method at temperatures lower than 300°C. *J. Hazard. Mater.* **192**, 150–159 (2011).
152. Li, J., Zhou, S. L., Hong, G. B. & Chang, C. T. Hydrothermal preparation of P25-graphene composite with enhanced adsorption and photocatalytic degradation of dyes. *Chem. Eng. J.* **219**, 486–491 (2013).
153. Souza, I. P. A. F. *et al.* Chemometric study of thermal treatment effect on the P25 photoactivity for degradation of tartrazine yellow dye. *Ceram. Int.* **44**, 12292–12300 (2018).
154. Barmak, K. & Coffey, K. Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties. *Woodhead Publ.* **1**, 634 (2014).
155. Kordouli, E. *et al.* Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile. *J. Solid State Chem.* **232**, 42–49 (2015).
156. Fernandes MacHado, N. R. C. & Santana, V. S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. *Catal. Today* **107–108**, 595–601 (2005).
157. Khoa Le, T., Flahaut, D., Martinez, H., Hung Nguyen, H. K. & Xuan Huynh, T. K. Study of the effects of surface modification by thermal shock method on photocatalytic activity of TiO₂ P25. *Appl. Catal. B Environ.* **165**, 260–268 (2015).
158. Hantusch, M., Bessergenev, V., Mateus, M. C., Knupfer, M. & Burkel, E. Electronic properties of photocatalytic improved Degussa P25 titanium dioxide powder. *Catal. Today* **307**, 111–118 (2018).
159. Kröger, F. A. & Vink, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 208–223 (1958).
160. Pan, X., Yang, M.-Q., Fu, X., Zhang, N. & Xu, Y.-J. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale* **5**, 3601 (2013).
161. Dai, K., Chen, H., Peng, T., Ke, D. & Yi, H. Photocatalytic degradation of

- methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles. *Chemosphere* **69**, 1361–1367 (2007).
162. Guettaï, N. & Ait Amar, H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination* **185**, 427–437 (2005).
 163. Zamarion, V. de M. Estudos e Aplicações de Ressonância Plasmônica Superficial em Nanosondas SERS Estudos e Aplicações de Ressonância Plasmônica Superficial em Nanosondas SERS. *Univ. São Paulo Dissert.*, 90 (2008).
 164. Carita Correra, T. *et al.* Probing the geometry reorganization from solution to gas-phase in putrescine derivatives by IRMPD, ¹H-NMR and theoretical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 24330–24340 (2017).
 165. Tian, Z. & Kass, S. R. Gas-phase versus liquid-phase structures by electrospray ionization mass spectrometry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 1321–1323 (2009).
 166. Li, G. T., Li, F. Z., Zhang, P. Y., Li, Y. X. & Yuan, C. Multiple Effect of pH on Photocatalytic Degradation of Orange II Using TiO₂. *Adv. Mater. Res.* **113–116**, 1878–1883 (2010).
 167. Nguyen Thi Thu, T. *et al.* Synthesis, characterisation, and effect of pH on degradation of dyes of copper-doped TiO₂. *J. Exp. Nanosci.* **11**, 226–238 (2016).
 168. Hu, J., Wang, J., Nguyen, T. H. & Zheng, N. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, 1977–2001 (2013).

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Diego Holanda Pereira de Souza

Naturalidade: Fortaleza/CE

Data de Nascimento: 18/09/1990

Telefone: +55 (11) 95282-2773

Email: souzadhp@gmail.com

EDUCAÇÃO

08/2016 – 10/2018: Universidade de São Paulo (USP) – Mestrado em Ciências com Ênfase em Química.

02/2012 – 08/2016: Universidade Federal do Ceará (UFC) – Graduação em Química Bacharelado com Habilitação em Química Industrial.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

11/2013 – 08/2014: Red River College – Intensive English for International Students – Bolsista CAPES – Ciências sem Fronteiras (CsF).

09/2014 – 05/2015: Red River College – Chemical and Biosciences Co-op – Bolsista CAPES – CsF.

OCUPAÇÃO

08/2016 – 10/2018: Bolsista de Mestrado – FAPESP – Instituto de Química – USP.

02/2017 – 06/2017: Bolsista do Programa de Aperfeiçoamento ao Ensino (PAE) – Instituto de Química – USP.

08/2015 – 07/2016: Estagiário da empresa Ambev S.A. – Aquiraz – CE.

01/2015 – 05/2015: Bolsista CAPES – CsF – Solid State Chemistry Lab – University of Manitoba – Canadá.

10/2012 – 10/2013: Bolsista ASTEF – Laboratório de Química Ambiental – UFC – CE.

09/2011 – 07/2012: Bolsista CNPq – Laboratório de Proteínas de Defesa de Plantas – UFC – CE.

03/2011 – 09/2011: Bolsista do Programa de Iniciação à Docência (PID) – UFC – CE.

03/2010 – 09/2011: Professor de Química do Curso Pré-Vestibular Paulo Freire – Fortaleza – CE.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS

- **SOUZA, D. H. P.**; CORRERA, T. C.; ZAMARION, V. M. *Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Films Under Visible Light Evaluated by ESI(-)-MS*. XXII International Mass Spectrometry Conference. Florence – Italy (2018).
- **SOUZA, D. H. P.** *A Atuação do Profissional da Química no Processo de Fabricação de Cerveja*. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - Brasil (2016).
- **SOUZA, D. H. P.**; LUSSIER, J.; BIERINGER, M. *Investigation of Phase Transition for Compounds of Pr_2O_3 Doped with Yttrium*. Manitoba Materials Conference. University of Manitoba, Winnipeg – Canadá (2015).
- **SOUZA, D. H. P.**; SILVA, R. G. G.; SOARES, A. M. S.; OLIVEIRA, J. T. A. *Proteínas/Peptídeos da Torta de Mamona (*Ricinus communis*) com Potencial de Aplicação na Agricultura de Saúde*. XXXI Encontro de Iniciação Científica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Brasil (2012).
- SOARES, A. M. S.; **SOUZA, D. H. P.**; SILVA, L. A.; SANTOS, A. P. S. A.; ALMEIDA, C. S. C.; NASCIMENTO, F. R. F.; VIEGAS, R. A.; Vasconcelos, I. M.; OLIVEIRA, J. T. A. *The in vitro antitumoral activity toward Ehrlich and MCF-7 tumor cells of a peptide from *Jatropha curcas* seed cake displaying cysteine proteinase inhibitor activity*. IV Congresso Brasileiro de Biotecnologia. Guarujá – Brasil (2012).
- **SOUZA, D. H. P.**; CLEMENTINO, M. A. F.; CARVALHO, C. P. S.; GOMES FILHO, E. *Implantação de Aulas Práticas no Horário de Monitoria da Disciplina Bioquímica Geral para Ciências Biológicas*. XX Encontro de Iniciação à Docência. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Brasil (2011).
- CLEMENTINO, M. A. F.; **SOUZA, D. H. P.**; CARVALHO, C. P. S.; GOMES FILHO, E. *Desenvolvimento de Aulas Práticas que Associam o Cotidiano dos Alunos à Disciplina de Bioquímica Geral*. XX Encontro de Iniciação à Docência. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Brasil (2011).

ARTIGOS PUBLICADOS

- **SOUZA, D.H.P.**; GUIMARÃES, R.R.; CORRERA, T.C.; ZAMARION, V.M. *Investigation of the photocatalytic activity of titanium dioxide films under visible light measured by electrospray mass spectrometry*. New. J. Chem. 2018. DOI: 10.1039/c8nj04047h.

- LUSSIER, J.A.; **SOUZA, D.H.P.**; WHITFIELD, P.S.; BIERINGER, M. *Structural competition and reactivity of rare-earth oxide phases in $Y_xPr_{2-x}O_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.80$)*. Inorg. Chem. 2018. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01911.

PATENTE

A confirmação do status de um pedido de patente poderá ser solicitada à Diretoria de Patentes (DIRPA) por meio de uma certidão de atos relativos ao processo:

SOARES, A. M. S.; **SOUZA, D. H. P.**; VASCONCELOS, I. M.; OLIVEIRA, J. T. A.; DIAS, L. P. *Processo de obtenção, formulação e uso de extratos de *Jatropha curcas* com efeito bacteriostático e bactericida*. 2012, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação; Número de Registro: BR1020120163438; Data de Depósito da Patente: 07/02/2012; Data de Publicação: 14/04/2015; Instituição de Registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial (Brasil).