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

MICHELE LEMOS DE SOUZA

**Nanocompósitos metálicos para aplicações em
processos fotoquímicos intensificados: efeitos
de plasmon em fotocatalise**

Versão corrigida da Dissertação/Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
13/09/2013

MICHELE LEMOS DE SOUZA

**Nanocompósitos metálicos para aplicações em
processos fotoquímicos intensificados: efeitos
de plasmon em fotocatalise**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

São Paulo

2013

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S729n Souza, Michele Lemos de
Nanocompósitos metálicos para aplicações em processos
fotoquímicos intensificados: efeitos de plasmon em fotocatalise
/ Michele Lemos de Souza. -- São Paulo, 2013.
177p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São
Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Corio, Paola

1. Espectroscopia vibracional 2. Catálise : Físico-química
3. Semicondutor : Físico-química I. T. II. Corio, Paola,
orientador.

543.0858 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Nanocompósitos metálicos para aplicações em
processos fotoquímicos intensificados: efeitos de
plasmon em fotocatalise”**

MICHELE LEMOS DE SOUZA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências –
Programa: Química.

Aprovada por:

Profa. Dra. Paola Corio
Orientadora e Presidente

Prof. Dr. Koiti Araki
IQ - USP

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ - USP

Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade
UFJF

Profa. Dra. Daniela Zanchet
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
16 de outubro de 2013

Dedicatórias

À minha mãe Solange pelo companheirismo e apoio em todas as minhas decisões, ao meu irmão Rodrigo pelas alegrias e pelos momentos de aprendizado juntos, ao meu pai João que me passou tudo o que eu precisei para a vida, ao meu esposo Jorge que me completa em todos os sentidos, aos meus novos familiares Jorge Luiz, Silvia, Simone, Ricardo e Catarine, que me mostraram uma nova maneira de ver a vida. A todos vocês, muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família por todo o apoio e presença durante os anos que me dediquei aos estudos e pela perseverança que me ensinaram a ter durante a minha formação. À Cacilda, César, Cristiano e Charlene por toda a felicidade que sempre me trouxeram. À Silvia, Jorge Luiz, Simone, Ricardo, Catarine, Maria, Lena e Landa e muitos outros pela força que sempre me deram. Um agradecimento especial ao meu esposo Jorge, que sempre esteve comigo quando eu precisei e que me deu apoio nos momentos mais difíceis os tornando momentos felizes.

Agradeço a Deus pela vida e pela fé que sempre me acompanhou.

À minha professora orientadora Dra. Paola Corio pela amizade, pelo estímulo científico, pelo companheirismo, pela liberdade, orientação e oportunidade de continuar minha formação acadêmica como sua aluna desde a graduação em Química Ambiental. Agradeço à professora Dra. Marcia L. A. Temperini pela amizade e apoio. Ao professor Dr. Alexandre G. Brolo da Universidade de Victoria no Canadá por me aceitar como aluna nos dois períodos de estágio naquela instituição em 2010 e 2011 que me trouxeram um amadurecimento científico de muito valor para mim. À estes três professores que me deram as ferramentas necessárias para eu alcançar o meu título de Doutora, muito obrigada.

Aos atuais alunos e muitos ex-alunos do LEM, todos os companheiros que escreveram além de teses, dissertações e relatórios, sua estória com a minha. À todos os membros do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQUSP que participaram e ainda participam da minha formação pessoal e profissional através das discussões científicas e dos momentos de descontração. Ao professor Oswaldo Sala pelo exemplo e comprometimento com o ensino dos herdeiros científicos. Ao professor Dr. Yoshio Kawano pelas valorosas discussões e ajuda. Ao professor Dr. Joel Rubim pelas discussões, conselhos e amizade. A cada um dos

professores, Profa. Dra. Dalva L. A. de Faria, Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro, Prof. Dr. Paulo S. Santos, Prof. Dr. Rômulo A. Ando e aos amigos companheiros de trabalho D. Elzita, Lupita, Paulinho, Marcelo P. e Nivaldo por toda a ajuda.

À Universidade de Victoria e às amigadas que lá cultivei com Tatiana Popa, Matthias Le Dall, Ewan Hill, Paria Parvizi e Chiara Valsecchi. Ao Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA) do Instituto de Química da USP, aos seus professores e alunos, especialmente Thiago Hower, Larissa Ciccotti e Luciana Serra que contribuíram para o progresso da pesquisa apresentada. À professora Liane Rossi e ao professor Pedro Kiyohara. Aos funcionários da Seção de Pós-graduação pelo auxílio e prestação. Ao Instituto de Química que me acolheu em todos esses anos, e em especial aos meus amigos que tornaram minha caminhada sempre mais ensolarada: Bruna Sanches, Bruno Nicolau, Daniel Rodrigues, Daniela Tristão, Deborah Matazo dos Santos, Denise Cordeiro, Diego P. dos Santos, Douglas Galante, Evandro Ivanov, Fabio Rodrigues, Jonnatan Julival, Klester de Souza, Luiz Biato, Tercio de Freitas, Thiago Puglieri, e a todos os outros amigos (são muitos) que participaram direta e indiretamente do meu desenvolvimento profissional e pessoal, muito obrigada.

Às agências de fomento pelo apoio financeiro, à FAPESP pela bolsa de doutorado direto processo 2008/03636-5, pelo projeto temático para o Laboratório de Espectroscopia Molecular e pelo projeto CIAM (Colaboração Interamericana de Materiais) processo 2006/58748-7 e ao NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) pela bolsa de estágio GSEP (Graduate Student's Exchange Program) através do programa ELAP (Emerging Leaders of the America Program) para desenvolvimento e pesquisa no Canadá.

Epígrafe

“... mas a realidade não é harmônica...”

Aula de espectroscopia molecular

RESUMO

De Souza, M. L. **Nanocompósitos metálicos para aplicações em processos fotoquímicos intensificados: efeitos de plasmon em fotocatalise**, 2013. 177 p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Na presente tese de doutorado, foram exploradas possibilidades para a aplicação de nanopartículas (NPs) metálicas plasmônicas (fenômenos ópticos intensificados) em processos de fotocatalise e em células solares de Si. Estratégias foram exploradas para a imobilização das NPs plasmônicas em TiO₂ Degussa P25 (mistura anatase:rutila 4:1) para captação da radiação eletromagnética UV/visível e somente visível em processos fotocatalíticos; e de NPs de Cu em células solares de Si para processos de fotoconversão, contribuindo com a compreensão dos fenômenos de intensificação local de energia mediados pelas NPs, a qual ainda está em debate no cenário científico. Compósitos de P25+NPs Ag de diferentes arquiteturas (fios, esferas e fotorreduzidas), de P25+NPs Ag recoberta com uma camada de SiO₂ e de P25+NPs Au foram desenvolvidos. A caracterização dos materiais foi realizada por meio de técnicas de espectroscopia UV-VIS, IR e Raman, área superficial, DRX e de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Os efeitos das propriedades plasmônicas dessas nanopartículas foram avaliados na eficiência de fotodegradação de três corantes (alizarina vermelha S, vermelho do Congo e fenossafraína) e de fenol. Todos os materiais plasmônicos apresentaram bom desempenho catalítico, aumentando consideravelmente a velocidade e a porcentagem de fotodegradação sob radiação UV/visível, mas principalmente sob radiação visível (onde a fotodegradação catalisada por P25 é limitada). A comparação entre a fotodegradação de fenol pelo compósito P25+NPs Ag esferas e P25+NPs Ag@SiO₂ permitiu concluir que a transferência de carga não é o fenômeno que governa o aumento da eficiência catalítica em comparação à fotodegradação catalisada por P25. O fenômeno de intensificação de radiação eletromagnética localizada por meio de ressonância de plasmons de superfície (LSPR) foi observado também em células solares de silício de primeira geração (*wafers*) contendo NPs de Cu imobilizadas em sua superfície. Aumentos na densidade de corrente de curto-circuito de cerca de 8 % na região acima de 750 nm e de até 16% na potência destas células solares foram observados.

Palavras-chave: fotocatalise plasmônica, plasmon, TiO₂, nanopartículas metálicas, células solares.

ABSTRACT

De Souza, M. L. **Applications of metallic nanocomposites in enhanced photochemical processes: plasmon effects in photocatalysis**, 2013. 177p. Ph.D. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

In this thesis, we explored possibilities for the application of metallic plasmonic nanoparticles (NPs) resulting in intensified optical phenomena processes in photocatalysis and Si solar cell. Different strategies were explored for the immobilization of plasmonic NPs on TiO₂ Degussa P25 (mixture anatase: rutile 4:1) to capture electromagnetic radiation UV/visible and visible only in photocatalytic processes; and Cu NPs in Si solar cell for photoconversion processes, contributing with the understanding of the phenomena related to the localized resonance energy mediated by NPs, which is still under debate in the scientific field. Composites of P25+Ag NPs of various architectures (wires, spheres and photoreduced) P25+Ag NPs coated with a layer of SiO₂ and P25+Au NPs were developed. The material characterization was performed by means of UV-VIS, IR and Raman spectroscopies, BET surface area, XRD and scanning and transmission electron microscopy. The effects of plasmonic nanoparticles properties were evaluated in the photodegradation efficiency of three textile dyes (Alizarin Red S, Congo red and phenosafranine) and phenol. All plasmonic materials showed good catalytic performance, greatly increasing the kinetic and percentage of photodegradation under UV/visible, but mostly under visible light (where the photodegradation catalyzed by P25 is limited). The comparison between the photodegradation of phenol by P25+Ag sphere NPs and P25+Ag@SiO₂ composite showed that the charge transfer is not the phenomenon that governs the increase in catalytic efficiency when compared to the photodegradation catalyzed by P25. The phenomenon of near field intensification through LSPR was also observed in first generation Si solar cells (wafer) containing Cu NPs immobilized on its surface. Increases in the short-circuit current density of about 8% in the region above 750 nm and up to 16% in the power of these solar cells were observed.

Keywords: plasmonic photocatalysis, plasmon, TiO₂, metallic nanoparticles, solar cells

LISTA DE TABELAS E FIGURAS

Tabelas

Tabela 1. Estruturas moleculares dos corantes têxteis abordados no presente trabalho.	32
Tabela 2. Propriedades do TiO ₂ nos compósitos plasmônicos preparados.	85
Tabela 3. Comprimento de onda de absorção máxima no visível, absortividade molar, pK _a e região indicadora de pH para os corantes estudados.	95
Tabela 4. Parâmetros das isothermas de adsorção do corante ARS aos fotocatalisadores indicados.	100
Tabela 5. Parâmetros das isothermas de adsorção do corante CR aos fotocatalisadores indicados.	106
Tabela 6. Atribuições tentativas para o corante CR sólido e adsorvido ao P25. [75] e [76] .	111
Tabela 7. Porcentagem, constantes de velocidade aparente (k_{obs}) e constantes de velocidade aparente relativa (k_{ratio}) de degradação do corante ARS nas condições indicadas e sob radiação UV/visível.	115
Tabela 8. Porcentagem, constantes de velocidade aparente (k_{obs}) e constantes de velocidade aparente relativa (k_{ratio}) para a degradação do corante ARS nas condições indicadas e sob radiação visível.	118
Tabela 9. Ordem de reação, constantes cinéticas aparentes e relativa ao P25 e porcentagem de degradação do corante CR (fotólise e catalisada) após 240 min sob a radiação indicada.	121
Tabela 10. Ordens de reação, constantes cinéticas aparente (k_{obs}), constantes cinéticas aparente relativas (K_{ratio}) e porcentagens de degradação do corante PNS nas condições indicadas após 300 min de irradiação.	125
Tabela 11. Resultados da fotodegradação catalítica do fenol sob radiação UV-visível.	138
Tabela 12. Resultados da fotodegradação catalítica do fenol sob radiação visível.	140

Figuras

Figura 1. Esquema de excitação e transferência de carga em uma partícula de TiO_2 onde A e D representam moléculas aceptoras e doadoras de elétrons respectivamente. Fenômenos de difusão de cargas, liberação de calor e incidência de radiação estão indicados. À direita superior encontra-se a figura aproximada que representa a promoção de um elétron da BV para a BC do TiO_2 pela absorção da radiação. Adaptado de [12].	24
Figura 2. Representação dos níveis de energia do semicondutor, nível de Fermi do metal e da barreira Schottky formada entre o semicondutor e a NP metálica. ($\Phi_b = \Phi_m - E_x$).	26
Figura 3. Partes (A) real e (B) imaginária da função dielétrica em função do comprimento de onda para Si, TiO_2 , Cu e Ag. [27]	29
Figura 4. Representação dos fenômenos físicos envolvidos (A) na espectroscopia de absorção no IR; e na espectroscopia Raman (B) espalhamento Rayleigh; (C) espalhamento Stokes; (D) espalhamento anti-Stokes.	41
Figura 5. Representação esquemática simplificada do procedimento para imobilização de NPs Ag@SiO_2 em P25.	50
Figura 6. Representações dos procedimentos experimentais para a preparação dos compósitos de P25+Ag NPs e os máximos de LSPR antes e após a imobilização. (A) P25+Ag fotorred.; (B) P25+Ag esferas; (C) P25+Ag fios; (D) P25+Ag@ SiO_2 ; (E) P25+Au esferas.	52
Figura 7. (A) Espectro de emissão de linhas da lâmpada de Hg sem bulbo e espectro de transmitância do filtro UV empregados; (B) Espectro de emissão da lâmpada de Hg sem bulbo e com UV filtrado.	54
Figura 8. Irradiância relativa da lâmpada de Hg com filtro UV.	55
Figura 9. Esquema de imobilização de NPs Cu em Si PVs.	58
Figura 10. (a) Espectro de absorvância do catalisador P25 obtido através da transformação por Kubelka-Munk do espectro de refletância difusa; (b) Determinação da E_{gap} do P25 pelo método de Kubelka-Munk modificado.	63
Figura 11. Espectro de RD do compósito P25+Ag esferas sólido com a respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectros de extinção da suspensão de nanoesferas de Ag pura e após recobrimento com MPA.	65
Figura 12. Espectro de RD do compósito P25+Ag fotorreduzida e com sua respectiva decomposição de bandas (somente uma banda da decomposição de bandas do TiO_2).	66

Figura 13. Espectro de RD do compósito P25+Ag fios sólido e sua respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectro de extinção da suspensão de nanofios de Ag não modificados.	67
Figura 14. Espectro de RD do compósito P25+Ag@SiO ₂ sólido e sua respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectro de extinção da suspensão coloidal aquosa das NPs de Ag@SiO ₂	69
Figura 15. Espectro de RD do compósito P25+Au esferas sólido e sua respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectro de extinção da suspensão coloidal das NPs de Au.	71
Figura 16. (A) Espectro de absorvância do catalisador nanoTiO ₂ obtido através da transformação por Kubelka-Munk a partir do espectro de RD. (B) Determinação da E _{gap} do nanoTiO ₂ pelo método Kubelka-Munk modificado.	72
Figura 17. Representação esquemática da distribuição dipolar de uma estrutura plasmônica sobre a superfície de TiO ₂ (constante dielétrica maior que a do ar) (A) campo incidente p-polarizado e (B) campo incidente s-polarizado. [55] e [56] modificada.	74
Figura 18. (A) e (B) Espectros UV-VIS (coeficientes de absorção e de espalhamento) teóricos para uma NP plasmônica de Ag e de Au respectivamente na superfície de TiO ₂ em meio aquoso. (C) e (D) Espectros UV-VIS das suspensões coloidais aquosas de Ag e Au (linha preta) e transformada de Kubelka-Munk (linha vermelha) a partir dos espectros de RD dos compósitos de P25 em ar contendo a NP plasmônica para os compósitos de Ag (linha azul corresponde ao LSPR após a decomposição de bandas) e Au, respectivamente. A escala das ordenadas está desconsiderada nestes espectros para fim de comparação do perfil espectral das amostras.	76
Figura 19. Intensidade da radiação resultante normalizada pela intensidade da radiação incidente para (A) compósito P25+Ag esfera sob excitação em 434 nm; (B) compósito P25+Ag@SiO ₂ sob excitação em 444 nm; (C) e (D) compósito P25+Au esfera sob excitação em 434 nm e 538 nm respectivamente.	78
Figura 20. Espectros Raman do nanoTiO ₂ , do P25 puro e dos compósitos de P25 contendo estruturas plasmônicas de Ag. Linhas verticais tracejadas indicam as posições das bandas da fase rutila. ($\lambda_{exc} = 632,8$ nm)	80
Figura 21. Representação esquemática da imobilização das NPs Ag@SiO ₂ em P25.	81

Figura 22. Espectros Raman do compósito P25+Ag@SiO ₂ com interrupção do procedimento de imobilização após 3 h e após 1 dia da adição das Ag@SiO ₂ ao P25 modificado com ácido oxálico/APTMS. ($\lambda_{exc} = 632,8 \text{ nm}$).....	82
Figura 23. Difrátogramas de raios X do nanoTiO ₂ , do P25 e dos compósitos de P25+Ag e P25+Au.	84
Figura 24. (A) Imagens do compósito P25+Ag esferas por (a) SEM; (b) TEM com EDS da partícula destacada; (c) TEM em alta resolução com transformada de Fourier da partícula indicada. (B) TEM em alta resolução e EDS em duas regiões distintas (pequenas partículas de Ag indicadas com setas).....	88
Figura 25. Imagens SEM (A) dos nanofios de Ag; (B) do compósito P25+nanofios Ag.....	90
Figura 26. Imagens de TEM (A) das nanopartículas de Ag recobertas com SiO ₂ após (a) 15 min, (b) 30 min e (c) 90 min para crescimento da camada de SiO ₂ ; (d) região após 90 min para crescimento da camada de SiO ₂ ; (e) EDS da amostra de 90 min. (B) do compósito P25+Ag@SiO ₂ e EDS de uma região contendo Ag e de uma região ausente de Ag.	90
Figura 27. Comportamento do pH de solução aquosa dos corantes ARS, CR, JG e PNS em função da concentração dos mesmos.	96
Figura 28. Deslocamento do máximo de absorção do corante JG de acordo com a concentração em solução aquosa. Figura interna: Espectros UV-VIS do JG em diferentes concentrações (eixo das ordenadas arbitrário para evidenciar o deslocamento do máximo). .	97
Figura 29. Isotermas de adsorção do corante ARS nos fotocatalisadores indicados a T= 20 ± 0,1°C. (A) NanoTiO ₂ ; (B) P25; (C) P25+Ag esferas.	99
Figura 30. (A) Espectro de RD do corante ARS puro, do fotocatalisador P25 e do P25 após 60 min em contato com solução aquosa 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ do corante ARS (Figura inserida: decomposição de bandas da região entre 400 e 1100 nm ampliada do espectro de RD de ARS + P25); (B) UV-VIS da solução aquosa 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ do corante ARS sem alterar o pH (pH 4,5), em meio ácido (pH 1,6) e em meio básico (pH 11,6).	101
Figura 31. Espectros IR em modo ATR do corante ARS puro, dos fotocatalisadores P25 e P25+Ag esferas não-modificados, e dos fotocatalisadores contendo ARS adsorvida. Fórmula estrutural do corante ARS inserida na figura.	103
Figura 32. Isotermas de adsorção do corante CR aos fotocatalisadores indicados a T= 20 ± 0,1°C. (A) NanoTiO ₂ ; (B) P25; (C) P25+Ag fotorred.	106
Figura 33. (A) Espectro de RD do corante CR, dos fotocatalisadores P25 e nanoTiO ₂ puros e dos fotocatalisadores após 60 min em contato com solução aquosa 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de CR.	

Radiações lasers disponíveis indicadas pelas linhas verticais tracejadas; (B) Espectros UV-VIS da solução aquosa $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante CR sem modificações e após 30 min sob potencial +0,5 V em eletrodo de Au, contra-eletrodo de Pt, eletrodo de referência Ag AgCl _(s) e em KCl 0,1 M (produto de oxidação).	108
Figura 34. Espectros Raman do corante CR e do produto de adsorção do corante CR aos fotocatalisadores (A) radiação excitante em 785 nm; (B) radiação excitante em 1064 nm...	109
Figura 35. Espectros Raman do corante CR sólido, adsorvido aos fotocatalisadores P25 e NanoTiO ₂ ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$), e seu produto de oxidação eletroquímica e química em superfície de ouro ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$).	110
Figura 36. Perfis de adsorção do corante PNS solução aquosa $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à $0,5 \text{ g L}^{-1}$ dos fotocatalisadores indicados a $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. (A) em NanoTiO ₂ ; (B) em P25.	113
Figura 37. Perfis de fotólise e degradação fotocatalítica da ARS na presença de NPs Ag, P25 e P25+Ag esferas sob radiação UV/visível. Monitoramento das bandas de absorção do corante ARS: (A) em 260 nm; (B) em 422 nm. [78]	115
Figura 38. Perfis de fotólise e degradação fotocatalítica da ARS na presença de NPS Ag, P25 e P25+Ag esferas sob radiação visível. Monitoramento das bandas de absorção do corante ARS: (A) em 260 nm; (B) em 422 nm. [78]	117
Figura 39. Perfis de degradação do corante CR (A) sob radiação UV/visível por fotólise e catalisada por NPs Ag, P25, P25 + Ag mistura física e P25+Ag fotorreduzida e (B) sob radiação visível por fotólise e catalisada por NPs Ag, P25 e P25+Ag fotorreduzida.	121
Figura 40. Perfis de degradação do corante PNS (A) sob fotólise, na presença de NPs Ag e catalisada por P25 e P25+Ag esferas sob radiação UV/visível; (B) catalisada por P25 e P25+Ag esferas sob radiação visível.	124
Figura 41. Espectros Raman e imagens obtidas em microscópio óptico do fotocatalisadores P25 e PNS (A) em 0 min de radiação; (B) após 60 min de radiação UV/visível e (C) após 300 min de radiação visível; P25+Ag esferas e PNS (D) em 0 min de irradiação; (E) após 60 min de radiação UV/visível e (F) após 300 min de radiação visível.	127
Figura 42. Espectros IR do corante PNS sólido e adsorvido aos fotocatalisadores P25 e P25+Ag esferas em 0 min de radiação, após 60 min de radiação UV/visível e após 300 min de radiação visível.	128
Figura 43. Fotodegradação de fenol catalisada por P25 sob radiação UV-visível. (A) Espectros UV-VIS do sobrenadante de acordo com o tempo de irradiação; (B) Monitoramento	

dos máximos das bandas de absorvância presentes nos espectros UV-VIS (gráfico de monitoramento do pH inserido) de acordo com o tempo de irradiação.....	133
Figura 44. Espectros UV-VIS em solução aquosa $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e fórmulas estruturais do fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona.	135
Figura 45. Detecção colorimétrica quantitativa da fotodegradação de fenol catalisada por P25: (A) espectros UV-VIS da degradação sob radiação UV-visível; (B) perfil da degradação pelo monitoramento da banda em 510 nm normalizada pela absorvância no tempo 0 minuto sob radiação UV-visível e somente visível.....	136
Figura 46. Perfis de degradação fotocatalítica do fenol empregado os diferentes fotocatalisadores. (A) sob radiação UV-visível; (B) sob radiação visível. Detecção UV-VIS colorimétrica a partir da reação de fenol e 4-aminoantipirina em meio tamponado (pH 10) e oxidante ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), banda de absorção resultante em 510 nm.	138
Figura 47. Perfis de fotodegradação catalítica de fenol sob radiação visível empregando P25, P25+Ag esferas e P25+Au esferas.....	143
Figura 48. Análise quantitativa dos produtos finais de degradação (após 300 min de irradiação visível) pela área do pico obtido por HPLC de acordo com o catalisador empregado.....	144
Figura 49. Perfil de surgimento de subprodutos de fotodegradação do fenol catalisada por P25+Ag esferas e P25+Ag fios sob radiação UV-visível.	145
Figura 50. Representação esquemática de um nanocompósito P25-Ag NP propostas dos fenômenos envolvidos para aumento da eficiência do fotocatalisador apresentados na literatura: (A) excitação do semicondutor sob radiação UV seguida de transferência de elétrons da BC para a NP Ag; (B) intensificação do campo eletromagnético local por LSPR na superfície do TiO_2 sob radiação visível. Legenda: e^- = elétron; b^+ = buraco; BC = banda de condução; BV = banda de valência.....	146
Figura 51. (A) Espectros UV-VIS da suspensão de NPs de Cu preparadas em ambiente de N_2 de acordo com o tempo de crescimento e preparadas em ambiente sem purga de N_2 após 90 min de crescimento. (B) Monitoramento do valor máximo de extinção da suspensão de NPs de Cu em 569 nm de acordo com o tempo de reação. Caminho óptico de 1 mm. [81].....	151
Figura 52. Espectros UV-VIS com linha-base corrigida da suspensão de NPs de Cu após 60 min (espectro inferior) e 180 min de reação (espectro superior) e decomposição de bandas. Espectros UV-VIS, sem a correção de linha-base, inseridos. [81].....	152
Figura 53. Imagens SEM e histograma de diâmetro das NPs de Cu imobilizadas em células solares de silício. (A) 48 ± 17 ; (B) 52 ± 11 ; (C) 81 ± 17 ; e (D) $135 \pm 32 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. [81]	153

Figura 54. (A) Espectro de refletância de uma célula solar de silício sem NPs de Cu e com NPs de Cu em função do comprimento de onda irradiado; (B) Variação da refletância (com e sem NPs de Cu) em função do comprimento de onda irradiado. (Inserido um gráfico aumentado da região entre 500 e 1000 nm). [81]	154
Figura 55. Variação da Eficiência Quântica Externa (EQE) de três amostras de células solares de silício com recobrimentos de superfície distintos. Figura interna representa um aumento da região visível e infravermelho próximo. [81]	155
Figura 56. Mapa de intensidade ΔJ_{sc} em função do recobrimento de superfície e do comprimento de onda irradiado. [81]	156
Figura 57. Imagens SEM das células solares de silício contendo NPs de Cu imobilizadas (A) 48 NPs/ μm^2 ; (B) 94 NPs/ μm^2	157
Figura 58. (A) Curva J-V e de densidade de potência para a célula solar com 54 ± 6 NPs/ μm^2 de recobrimento de superfície, sem iluminação e sob iluminação branca; (B) Variação de potência em função do recobrimento de superfície da célula solar de silício. [81]	159
Figura 59. Representações esquemáticas do comportamento de NPs plasmônicas de Cu imobilizadas na superfície de uma célula solar de silício. (A) Absorção da radiação com alta energia; (B) Espalhamento da radiação com média/alta energia. [81]	161

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	19
1. A Química Verde.....	20
2. Introdução aos materiais empregados	22
2.1. Dióxido de titânio	22
2.2. Barreira Schottky	25
2.3. NPs de metais nobres e Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada (LSPR)	26
2.4. Dielétrico e constante dielétrica	27
3. Efeito do LSPR em fotocatalise à base de TiO_2	29
3.1. Compósito semicondutor+NP metálica plasmônica	30
3.2. Moléculas-provas: Corantes têxteis.....	31
3.3. Molécula-prova: Fenol	34
4. Efeito do LSPR em fotoconversão em células solares de silício	35
5. Caracterização dos catalisadores e monitoramento da fotodegradação	37
5.1. Espectroscopia de absorção eletrônica.....	38
5.2. Espectroscopia vibracional.....	39
6. Objetivos gerais.....	41
Capítulo 2 – Equipamentos, materiais e métodos experimentais.....	43
1. Equipamentos	43
1.1. Fonte de radiação e espectro de emissão da lâmpada de Hg para fotodegradação	43
1.2. Equipamentos para caracterização dos catalisadores e análise da fotodegradação.....	43
1.3. Equipamentos para avaliação de eficiência nas células solares de Si plasmônicas	44
2. Síntese dos fotocatalisadores TiO_2 e compósitos de TiO_2 +NPs metálicas	45
2.1. Materiais	45
2.2. Nanocompósito P25-Ag esferas	46
2.3. Nanocompósito P25-Ag fios	47
2.4. Nanocompósito P25-Ag@ SiO_2	48
2.5. Nanocompósito P25-Au esferas	50
2.6. Nanocompósito P25+Ag fotorreduzida.....	51
2.7. TiO_2 nanoparticulado produzido em laboratório – Nano TiO_2	52
3. Fonte de radiação, isothermas de adsorção e fotodegradação catalítica	53
3.1. Materiais	53
3.2. Fonte de radiação UV/visível e visível	54

3.3. Fotodegradação catalítica e isothermas de adsorção.....	55
3.4. Determinação da porcentagem de degradação de corantes e do fenol por UV-VIS.....	56
3.5. Determinação dos subprodutos de degradação do fenol – Procedimento para HPLC	56
4. Imobilização de NPs Cu em células solares de silício e análise de eficiência.....	57
4.1. Materiais	57
4.2. Síntese de NPs Cu.....	57
4.3. Imobilização das NPs Cu nas amostras de células solares de Si.....	58
Capítulo 3 – Caracterização dos Fotocatalisadores.....	60
1. Motivação e objetivos.....	60
1.1. Objetivos	61
2. Resultados e discussões	61
2.1. Extinção de radiação pelas NPs plasmônicas em suspensão e imobilizadas em P25.	61
2.2. Efeito do dielétrico na ressonância de plasmon	72
2.3. Intensidade de radiação na superfície do P25 induzida por LSPR	77
2.4. Espectros Raman	79
2.5. Composição e área superficial dos compósitos	83
2.6. Imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura.....	88
3. Conclusões parciais	91
Capítulo 4 – Fotodegradação de corantes	94
1. Motivação e Objetivos	94
2. Resultados e discussões	95
2.1. Algumas propriedades físico-químicas dos corantes propostos para aplicação como moléculas-prova em fotodegradação	95
2.2. Adsorção dos corantes aos catalisadores	98
2.3. Fotodegradação dos corantes.....	114
2.4. Subprodutos de degradação	126
3. Conclusões parciais	129
Capítulo 5 – Degradação fotocatalítica do fenol.....	131
1. Motivação e objetivos.....	131
2. Resultados e discussões	132
2.1. Análise direta da degradação fotocatalítica do fenol por espectroscopia UV-VIS	132
2.2. Determinação colorimétrica: fotodegradação catalítica sob radiação UV/visível.....	136
2.3. Fotocatálise por compósitos P25+NPs plasmônicas de diferentes arquiteturas.....	137
2.4. Determinação dos subprodutos de fotodegradação catalítica.....	143

3. Conclusões parciais	147
Capítulo 6 – Células solares plasmônicas.....	149
1. Motivação e objetivos	149
2. Resultados e discussões	150
2.1. Preparação e estabilidade das NPs Cu	150
2.2. Medidas de corrente de curto-circuito e Eficiência Quântica Externa (EQE)	153
2.3. Efeito dos plasmons de NPs Cu sobre a eficiência da potência de células solares.....	158
2.4. Efeito plasmônico na eficiência das células solares de Si modificadas com NPs Cu.....	160
3. Conclusões parciais	162
Capítulo 7 – Conclusões e Perspectivas	163
1. Conclusões.....	163
2. Perspectivas	167

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Na sociedade atual é comum associar a palavra “química” a processos tóxicos ou nocivos à saúde e à degradação do meio ambiente. Este comportamento é o resultado de ao menos um século de desenvolvimento e consumo para o bem-estar social desenfreados sem a preocupação com a extinção de recursos naturais, descarte, impacto na flora, na fauna e no ser humano, entre outros. Associados ao progresso descomprometido com a natureza estão fatos históricos como medicamentos, por exemplo, a Talidomida® desenvolvida para diminuir o enjoo durante a gestação. Porém na década de 1960 foi constatado que um de seus produtos quirais era teratogênico [1]. Outro exemplo ocorreu em 2003 quando carbonato de bário adicionado por engano no lugar de sulfato de bário em um medicamento para contraste radiológico e que levou à intoxicação e morte de mais de 20 pacientes por ingestão de bário iônico (BaCO_3 é solúvel em HCl a 37°C) pelo medicamento Celobar® [2]. A contaminação de efluentes com metais pesados e pesticidas, [3] desenvolvimento e ataques com armas químicas (como o antrax), etc. são outros exemplos.

O atual estágio de deterioração do planeta e de danos aos recursos naturais tem evidenciado a necessidade global do desenvolvimento de maneiras para preservação do meio ambiente sem comprometer a satisfação das necessidades da presente e de futuras gerações. O aumento da demanda energética juntamente à determinação de limites de emissão de gases poluentes agravantes do efeito estufa, destacado no final do segundo milênio através do Protocolo de Kyoto (em 1997), é um exemplo do clamor da sociedade pelo desenvolvimento científico-tecnológico ambientalmente responsável em que a química pode atuar [4].

A partir da década de 1990 foi proposto neste cenário os Doze Princípios de Química Verde [5], e a pesquisa na área de química começou a ser recebida de maneira mais acolhedora por parte de governos e de indústrias devido à atenção e exigência da população em temas como a sustentabilidade. Com o desenvolvimento sustentável e a conscientização da

população, a “química” tem conquistado espaço dentre as promissoras áreas de conhecimento focadas no progresso associado à preservação e, lentamente, tem abandonado o rótulo de tóxica e nociva.

A presente tese de doutorado em química contempla o desenvolvimento de materiais mais eficientes para conversão de energia luminosa em energia química e elétrica. O progresso científico-tecnológico ambientalmente responsável, o suprimento das necessidades energéticas e a restauração de efluentes contaminados foram as motivações gerais nas quais foram baseados os desafios desta tese. Assim, a pesquisa apresentada almeja ser parte integrante das soluções disponíveis para alcançar melhorias na recuperação de efluentes contaminados com compostos orgânicos e no setor energético através do desenvolvimento de células solares ambos empregando nanopartículas metálicas que apresentam ressonância de plasmons de superfície (intensificação do campo eletromagnético local).

1. A Química Verde

A introdução do primeiro conceito de Química Verde/Sustentável se deu nos Estados Unidos em 1990 pela Agência de Proteção Ambiental americana (EPA, do inglês *U. S. Environmental Protection Agency*) através do “Ato de Prevenção à Poluição” (do inglês *Pollution Prevention Act*) [6]. O principal enfoque dado foi a prevenção da geração de resíduos para a proteção da saúde humana e do ambiente. Em 1991 a EPA lançou a primeira iniciativa no programa de Química Verde e/ou Sustentável no rumo de pesquisas em metodologias sintéticas alternativas. Neste período o termo “Química Verde” foi definido por Paul T. Anastas como “*o desenvolvimento de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas*”, assim como seus 12 princípios para alcançar este objetivo. [5, 7]

No Brasil também houve grande atividade social e política nas decisões sobre as questões ambientais durante a década de 1990, com destaque para Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO-92), sediada no Rio de Janeiro, onde foi consolidada a Agenda 21 – um documento com diretrizes para a mudança dos rumos do desenvolvimento global do século XXI se comprometendo com o desenvolvimento sustentável [8]. As diretrizes e planejamentos propostos foram baseados nas três linhas de base em comum com a Química Verde proposta pela IUPAC: proteger o meio ambiente sendo economicamente sustentável, trazer benefícios sociais e ser vantajoso ao mercado [7].

Também neste ano foi criado o Ministério do Meio Ambiente (MMA), o qual *“tem como missão promover a adoção de princípios e estratégias para o conhecimento, a proteção e a recuperação do meio ambiente, o uso sustentável dos recursos naturais, a valorização dos serviços ambientais e a inserção do desenvolvimento sustentável na formulação de políticas públicas...”*[9]

Os esforços quanto ao cumprimento das diretrizes globais emergentes na ECO-92 foram revitalizados pelos diversos países e seus chefes de estado nas conferências Rio+5 (1997, Nova Iorque, Estados Unidos), Rio+10 (2002, Johannesburgo, África do Sul) e Rio+20 (2012, novamente na cidade do Rio de Janeiro) e estão em constante debate para sua aplicação coerente pelo governo e também pelos cidadãos.

Neste contexto, a pesquisa em química também tem um papel importante na prevenção da geração de poluição e no desenvolvimento de materiais mais eficientes, além da pesquisa de base fundamental para o progresso da ciência. Dentre os doze princípios da Química Verde os seguintes princípios serão destacados e aplicados nesta tese:

“Princípio nº 1 – Prevenção: É melhor prevenir o desperdício (waste) ao invés de trata-lo depois de gerado; e Princípio nº 6 – Desenvolvimento para eficiência de energia: A energia necessária para processos químicos devem ser reconhecidos pelo impacto ambiental e econômico causado e deve ser minimizada. Se possível, métodos sintéticos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes;”[10]

A radiação solar é abundante, não deve ser desperdiçada e deve ser empregada prioritariamente em relação à radiação artificial.

Princípio nº 9 – Catálise: Reagentes catalíticos são mais favoráveis que reagentes estequiométricos; e Princípio nº 10 – Degradação: Produtos químicos devem ser construídos de maneira que quebrem ao final de sua função em produtos de degradação e não persistam no ambiente” [10] Ambos os princípios são aplicáveis à degradação fotocatalítica de poluentes.

O presente trabalho está adequado a tais princípios, uma vez que envolveu o desenvolvimento de materiais catalíticos à base de dióxido de titânio (TiO_2) mais eficientes para a aplicação em processos fotoquímicos e de fotoconversão (obedecendo aos 9º e 10º princípios). Mais especificamente, na melhoria da eficiência deste fotocatalisador sob radiação visível, o que está intrinsecamente relacionado ao melhor aproveitamento da energia solar como radiação excitante e ao emprego de fontes artificiais de excitação (satisfazendo aos 1º e 6º princípios).

2. Introdução aos materiais empregados

2.1. Dióxido de titânio

O titânio é o 9º elemento mais abundante na crosta terrestre e seus principais minérios são o dióxido de titânio (TiO_2) e a ilmenita (FeTiO_3). O TiO_2 puro é atualmente empregado como pigmento branco, substituindo o “branco de chumbo” ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), BaSO_4 e CaSO_4 , uma vez que se trata de um composto atóxico e estável. Os compostos mais estáveis de Ti possuem esse elemento no estado de oxidação +IV, sendo possível encontrar Ti com estado de oxidação +III na superfície do TiO_2 , chamados defeitos devido à deficiência de O^{2-} gerada durante o processo de obtenção de TiO_2 puro.

Em 1972 o TiO_2 foi introduzido como catalisador na quebra fotocatalítica de água por Honda e Fujishima, revelando a potencialidade deste semicondutor em processos de separação de cargas que envolvem semi-reações. [11] A aplicação de TiO_2 no tratamento de águas contaminadas por poluentes orgânicos como um Processo Oxidativo Avançado (POA)

tem sido realizada com sucesso nas últimas décadas devido à abundante geração de radicais livres altamente oxidantes (como $\text{HO}^\bullet$) em solução aquosa sob radiação UV artificial.

Em semicondutores, a diferença energética entre a banda contínua formada por orbitais ligantes ocupada por elétrons (banda de valência, BV) e a banda contínua desocupada formada por orbitais antiligantes (banda de condução, BC) é chamada de band-gap (E_{gap}), diferentemente dos metais onde estas duas bandas se encontram. À 0 K, o nível mais elevado ocupado por elétrons é chamado nível de Fermi.

O TiO_2 é um semicondutor tipo n devido ao excesso de elétrons em relação a um retículo formado apenas por átomos de Ti, uma vez que os átomos de oxigênio (Grupo 16 da tabela periódica) possuem 6 elétrons de valência levando à formação de um nível doador ocupado por elétrons logo abaixo da BC. Semicondutores do tipo p, por sua vez, possuem um nível receptor logo acima da BV devido à presença de átomos do Grupo 13 – deficientes em elétrons. Ambos proporcionam uma E_{gap} moderadamente menor no semicondutor dopado que um semicondutor elementar [12].

Este semicondutor cristaliza em três principais polimorfos: anatase ($a=b= 3,782 \text{ \AA}$ e $c= 9,502 \text{ \AA}$), rutila ($a=b= 4,584 \text{ \AA}$ e $c= 2,953 \text{ \AA}$) ambos tetragonais, e brookita ($a= 5,436 \text{ \AA}$, $b= 9,166 \text{ \AA}$ e $c= 5,135 \text{ \AA}$) sendo essa romboédrica [13].

Sob excitação luminosa com energia maior ou igual à E_{gap} , a absorção de fótons leva à promoção de elétrons da BV para a BC do semicondutor, deixando vacâncias na BV chamadas de buracos. Na fotodegradação catalítica, os elétrons da BC reagem com moléculas de oxigênio, água ou moléculas de interesse adsorvidas ao catalisador (aceptores de elétrons), enquanto que os buracos da BV reagem com a água ou moléculas de interesse também adsorvidas ao catalisador (doadores de elétrons) [14]. A recombinação do par elétron-buraco surge como um fenômeno em competição com as reações de fotocatalise, e deve ser

considerada em detrimento da eficiência fotocatalítica do material. Estes fenômenos estão ilustrados na Figura 1.

Figura 1. Esquema de excitação e transferência de carga em uma partícula de TiO_2 onde A e D representam moléculas aceptoras e doadoras de elétrons respectivamente. Fenômenos de difusão de cargas, liberação de calor e incidência de radiação estão indicados. À direita superior encontra-se a figura aproximada que representa a promoção de um elétron da BV para a BC do TiO_2 pela absorção da radiação. Adaptado de [12].

Dentre os diversos polimorfos de TiO_2 , os principais são a anatase (ou anatásio) e a rutila (ou rutilo). Outros polimorfos de TiO_2 não serão abordados no presente trabalho devido à sua ausência no material de partida empregado (Degussa P25®). O catalisador Degussa P25 (P25) é um material industrializado pela empresa Evonik nas linhas Aerosil®/Aeroxide® e é empregado como um material padrão em pesquisa e em processos industriais de fotoconversão e fotocatalise. É constituído das fases anatase e rutila em proporção aproximada 4:1 m/m, com área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho médio de partícula de 21 nm. O pH de dispersão aquosa 4% de TiO_2 varia entre 3,5 e 4,5 [15, 16]. Características como as E_{gap} da anatase e da rutila (3,2 eV e 3,0 eV respectivamente) [14], fotoatividade e tamanho de partícula dos cristais são importantes na avaliação de eficiência catalítica individual dos

polimorfos puros [17]. No entanto, nas últimas décadas tem sido reportado que o material P25 tem mais alta eficiência que as fases puras ou a mistura física destes polimorfos.

A eficiência de um processo fotocatalítico é medida por seu rendimento quântico, o qual é definido como a razão entre o número de eventos de separação do par elétron-buraco (e^-/b^+) ocorridos e o número de fótons absorvidos. No entanto, os fótons espalhados (não absorvidos) pelo sólido catalisador são usualmente desconsiderados assumindo-se que toda a luz é absorvida e gera pares e^-/b^+ , definido como rendimento quântico aparente (ϕ). [12] Perdas em ϕ ocorrem devido aos processos de recombinação do par e^-/b^+ (N_R) no semicondutor dissipando a energia na forma de calor (Figura 1). O ϕ é então proporcional ao consumo do par e^-/b^+ pela transferência de carga para as reações de oxidação e redução (N_{CT} , do inglês *charge transfer*) e inversamente proporcional à soma do consumo do par e^-/b^+ por processos de transferências de carga (N_{CT}) e de recombinação do par e^-/b^+ (N_R), conforme a Equação 1.

$$\phi \propto \frac{N_{CT}}{N_{CT}+N_R} \quad \text{Equação 1}$$

Portanto, a melhora de ϕ no semicondutor depende da diminuição de eventos de recombinação (N_R), [12] havendo também um efeito positivo em ϕ quando aumentado o número de eventos de transferência de carga (N_{CT}), alcançando o valor ideal de $\phi = 1$.

2.2.Barreira Schottky

Estudos recentes reportaram que a adição de nanopartículas (NPs) metálicas ao TiO_2 é uma alternativa à recombinação do par e^-/b^+ . O fenômeno é governado pela diferença de energia entre o nível de Fermi do metal e a BC do TiO_2 que favorece a transferência de elétrons do semicondutor para o metal e dificulta o caminho contrário [18-21].

O contato íntimo entre o metal de função trabalho (ϕ_m) suficientemente alta e o semicondutor tipo n (TiO_2) causa a redistribuição de cargas elétricas e a formação de uma dupla camada. Na presença de uma partícula com excesso de elétrons em contato com o semicondutor, ocorre o acúmulo de cargas positivas causando o aumento da energia na superfície do semicondutor, a curvatura das bandas de valência e de condução e gerando uma zona de depleção.[22] A barreira Schottky é um exemplo da formação desta região de cargas denominada zona de carga espacial (do inglês *space-charge layer*), representado na Figura 2.

Figura 2. Representação dos níveis de energia do semicondutor, nível de Fermi do metal e da barreira Schottky formada entre o semicondutor e a NP metálica. ($\Phi_b = \Phi_m - E_x$). Adaptado de [12].

Onde E_F é a energia de Fermi do metal, E_x é a afinidade eletrônica da banda de condução e Φ_m , Φ_s e Φ_b são as funções trabalho do metal, do semicondutor e da barreira Schottky, respectivamente.

2.3.NPs de metais nobres e Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada (LSPR)

NPs de metais nobres apresentam propriedades ópticas distintas do material mássico. A absorção de radiação em determinada frequência por partículas metálicas de dimensões muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente causa a transição eletrônica responsável pela oscilação coletiva dos elétrons de condução e consequente força de restauração resultante da atração coulômbica (ressonância). Este efeito causa a extinção

(absorção e/ou espalhamento) da radiação em comprimentos de onda em que ocorre ressonância, os quais dependem de fatores como: metal empregado (constante dielétrica do metal), ambiente em que se encontra a nanopartícula (constante dielétrica do meio), tamanho e forma da nanopartícula (volume da partícula). Este efeito é chamado ressonância de plasmons de superfície localizados (do inglês, *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR) e causa a localização e intensificação da radiação extinta na superfície da nanopartícula metálica. [23]

Uma solução analítica para relacionar a frequência de LSPR de uma NP metálica à sua constante dielétrica (teoria de Mie) considera uma NP esférica que sofre oscilação de dipolo em um sistema quasi-estático, onde o raio r da NP é muito menor que o comprimento de onda da radiação eletromagnética e assim o comprimento de onda é aproximadamente constante em relação à NP metálica considerando-se a interação com a radiação eletrostática. [23, 24] O campo elétrico resultante da interação da NP metálica com o campo eletromagnético incidente está equacionado como momento de dipolo induzido, o qual depende da polarizabilidade (α) da NP ou da nuvem eletrônica da NP metálica, conforme a Equação 2.

$$\mu_{induzido}(\omega) = \alpha(\omega) \cdot r^3 = \frac{\epsilon_{in}(\omega) - \epsilon_{out}(\omega)}{\epsilon_{in}(\omega) + 2\epsilon_{out}(\omega)} \cdot r^3 \quad \text{Equação 2}$$

Consequentemente a frequência de LSPR depende fortemente das constantes dielétricas do metal (ϵ_{in}) e do meio envoltório (ϵ_{out}), as quais são dependentes do comprimento de onda ou frequência da radiação (ω). Desta forma α se torna extremamente alta quando o denominador se aproxima de zero, ou seja, no caso de $\epsilon_{in} = -2\epsilon_{out}$. Metais nobres são extremamente favoráveis nesta aplicação uma vez, que dependendo da frequência da radiação, sua ϵ_{in} é um número real negativo e um número complexo positivo muito pequeno (Figura 3 (A)).

2.4. *Dielétrico e constante dielétrica*

Faraday buscou elucidar que um dielétrico pode atuar como um separador de cargas eletrostáticas elevando a capacitância deste dispositivo. Para isto, foi empregado um material condutor entre duas placas paralelas separadas por uma distância d sem as tocar sob a aplicação de uma tensão, as cargas do condutor se movem livremente em resposta ao campo elétrico externo resultando em campo elétrico nulo no seu interior. No mesmo sistema empregando um dielétrico, embora este material seja isolante sob um campo elétrico externo aplicado, são induzidos pequenos dipolos nos átomos do isolante. Os núcleos são atraídos para o polo negativo, enquanto que as nuvens eletrônicas são atraídas para o polo positivo induzindo uma média de pequeno dipolo induzido por unidade de volume chamada polarização eletrônica. [25] A susceptibilidade do dielétrico ao campo elétrico induzido é caracterizada pela razão entre a capacitância na presença do material e a capacitância na ausência total de matéria (vácuo, ϵ_0), sendo chamada de permissividade relativa (em relação ao vácuo) ou constante dielétrica (ϵ). [26]

A radiação eletromagnética também pode atuar sobre as cargas de um material, como no experimento com o capacitor. Ou seja, a constante dielétrica descreve o comportamento do material quando imerso em um campo elétrico (por exemplo, a luz) e, assim, também está relacionada com a polarizabilidade do material. [24]

A função dielétrica é uma função complexa e pode ser descrita como:

$$\epsilon_{in}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad \text{Equação 3}$$

Onde ϵ' e ϵ'' são as funções dielétricas real e imaginária, respectivamente. Materiais que contém alta densidade de elétrons livres como metais, por exemplo, apresentam a parte real do dielétrico negativa (Figura 3 (A)), a qual é responsável pelo espalhamento da radiação em diversos ângulos resultante da aceleração das cargas negativas na partícula resultando em radiação na mesma frequência do comprimento de onda incidente. A parte imaginária positiva

da função dielétrica (Figura 3 (B)), por sua vez, é responsável pela absorção da radiação e a converte em outras formas de energia (calor, por exemplo). [24] Assim, a soma da absorção e do espalhamento da radiação resulta na sua extinção.

Figura 3. Partes (A) real e (B) imaginária da função dielétrica em função do comprimento de onda para Si, TiO_2 , Cu e Ag. [27]

3. Efeito do LSPR em fotocatalise à base de TiO_2

O emprego de TiO_2 em processos fotocatalíticos para a recuperação de efluentes contaminados é considerado vantajoso devido a aspectos relacionados ao baixo custo do material, alta estabilidade e considerável eficiência relativa a outros materiais semicondutores. No entanto, a alta E_{gap} do TiO_2 é considerada um desafio para a aplicação deste material sob irradiação natural. Assim, a utilização de fontes artificiais de irradiação UV em processos de fotodegradação catalítica causa o aumento nos custos na remediação de efluentes.

Nas últimas décadas surgiu grande interesse no desenvolvimento de materiais semicondutores para fotodegradação cuja excitação do par e^-/h^+ no semicondutor ocorra pela absorção de radiação visível ou que apresentem aumento sensível no número de eventos de geração de pares e^-/h^+ sob energias próximas ao no limite de absorção do TiO_2 . Tais características seriam também benéficas para células solares sensibilizadas por corantes (do inglês, *Dye Sensitized Solar Cells*), haja vista que sua atividade depende exclusivamente da radiação solar.

Outra limitação do TiO_2 aplicado em fotocatalise é a alta taxa de recombinação do par e^-/b^+ , uma vez que após a sua excitação é necessário que haja a difusão das cargas desde o seu sítio de geração até a superfície do material (onde estão adsorvidas as espécies químicas que darão sequência à transferência de cargas – reações de redução e oxidação). Neste intervalo é possível que as cargas se atraíam e recombinaem representando efeito nulo nos processos fotoquímicos.

Neste âmbito, duas estratégias para o aumento da eficiência de fotoconversão pelo TiO_2 dizem respeito à excitação sob energia próxima ao limite mínimo de excitação do TiO_2 (limite entre a região visível e UV) e à diminuição da taxa de recombinação de pares e^-/b^+ .

3.1. Compósito semicondutor+NP metálica plasmônica

Tendo em vista o aumento do rendimento quântico aparente (ϕ) nos processos de fotocatalise, foi proposto em 2008 por Awazu, Watanabe e colaboradores a adição de NPs plasmônicas de Ag ao TiO_2 em fotodegradação catalítica de corantes que denominaram “fotocatalise plasmônica”. [28] Neste sistema, foi considerado que há a intensificação do campo elétrico próximo à superfície causada pelo LSPR assim como para o plasmon de superfície (do inglês *Surface Plasmon* – SP) e reconhecido que a frequência de extinção da radiação por NPs de Ag no visível encontra-se próximo do UV (banda de extinção com máximo em 400 nm). A intensificação do campo próximo das NPs de Ag imersas em uma camada de SiO_2 na superfície de um substrato de TiO_2 apresentou resultados favoráveis na decomposição fotocatalítica de azul de metileno sob radiação UV, indicando o sucesso da fotocatalise plasmônica.

Por outro lado, no estudo de materiais de TiO_2 contendo NPs de Au também sob radiação UV, havia sido proposto alguns anos antes por Kamat e colaboradores a ocorrência do equilíbrio do nível de Fermi entre o semicondutor e o metal, e a transferência de elétrons

da BC do semicondutor para a NP de Au consequentemente diminuindo a taxa de recombinação do par elétron-buraco. [21] Através da excitação sob UV em suspensão de etanol (responsável pelo consumo de b^+ formados) na ausência de O_2 , o TiO_2 apresenta emissão de luminescência em 675 nm devido ao aprisionamento de elétrons nos sítios de Ti^{4+} . Este ensaio aplicado ao material TiO_2 -Au corroborou com a proposta dos autores de transferência de elétrons para o metal, pois no material TiO_2 -Au tal luminescência apresentava-se ausente.

A transferência de cargas negativas das NP de Au para a BC também foi recentemente estudada e revisada por Linic e colaboradores com aplicação em conversão luminosa [29]. Segundo os estudos apresentados, o sistema proposto é semelhante à sensibilização do semicondutor por corantes, havendo a absorção de energia na frequência de plasmons, a transferência de elétrons foto-gerados para a BC do semicondutor dando sequência às reações de redução enquanto que na superfície da NP plasmônica ocorrem reações de oxidação. [29]

Assim, três diferentes mecanismos principais para o aumento do rendimento quântico aparente de sistemas semicondutor+NP plasmônica tem sido discutidos e apresentados na literatura nos últimos anos. No entanto, os estudos reportados desses sistemas semicondutor+NP plasmônica e dos mecanismos de excitação do TiO_2 foram considerados isoladamente e demonstram o ainda constante progresso de conhecimentos na área. A sistematização no estudo dos fenômenos de aumento do rendimento quântico aparente no sistema semicondutor+NP plasmônica para a identificação do fenômeno preferencial, considerando a aceitação científica dos três fenômenos, apresenta-se como um desafio atual.

3.2.Moléculas-provas: Corantes têxteis

Até meados do século XIX somente corantes naturais estavam disponíveis para a indústria têxtil, limitando a diversidade de cores no processo de tingimento. Por se tratarem de

corantes naturais, não eram resistentes à descoloração e os tecidos eram altamente susceptíveis à perda de cor pela lavagem ou pela degradação do corante quando expostos ao sol. Em 1856, deu-se o início das atividades industriais para a obtenção de corantes artificiais quando Sir William Henry Perkin desenvolveu acidentalmente o primeiro corante artificial chamado *aniline purple* (nome comercial *Mauve*) enquanto tentava sintetizar quinino. Contudo, o uso deste corante era pouco vantajoso devido ainda à necessidade da adição de um agente que o fixasse à fibra (um mordente) durante o tingimento como em corantes naturais. [30]

Em 1868 na Alemanha, Graebe e Lieberman desenvolveram os corantes à base de antraquinonas a partir da oxidação do antraceno. Foi desenvolvido, então, dentre outros diversos corantes derivados de antraquinonas, em sua maioria com coloração vermelha, o corante sintético alizarina para substituir seu análogo natural proveniente de raiz de garança (*madder* em inglês), mas ainda era necessário um mordente. [31] Atualmente este corante é empregado na detecção de cátions devido à sua alta susceptibilidade à complexação.

Em 1883 também na Alemanha, Paul Böttiger buscava obter uma molécula indicadora de pH mas desenvolveu, por acidente, um corante (contendo o grupamento azo) que não necessitava de um mordente, classificado como corante direto (do inglês *direct dye*). Devido a estratégias de mercado, uma vez que naquele século crescia o interesse da Europa pela imagem exótica do continente africano, este corante foi chamado de vermelho do Congo e foi o primeiro corante direto a gerar altos lucros. Este deixou de ser usado como corante têxtil no século XX e atualmente é bastante utilizado no diagnóstico de amiloidose, pois se fixa fortemente à sua proteína. [30]

Também aplicados à histologia e à citologia no século XXI estão dispostos os corantes à base de safranina como, por exemplo, a fenossafranina e o verde de Janus, ambos

empregados na coloração de DNA. [32] As estruturas moleculares dos corantes empregados na presente tese de doutorado estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Estruturas moleculares dos corantes têxteis abordados no presente trabalho.

Alizarina vermelha S (ARS)	Fenossafranina (PNS)
Vermelho do Congo (CR)	Verde de Janus B (JG)

Desta forma, corantes artificiais foram desenvolvidos nos últimos séculos, em sua maioria, para serem resistentes à lavagem e também à fotodegradação e, em alguns casos, serem recalcitrantes. Suas estruturas moleculares incluem principalmente grupos heterocíclicos aromáticos e aromáticos substituídos (como aminas aromáticas e grupos fenil, por exemplo), os quais são suspeitos de serem carcinogênicos. Embora o tratamento biológico apresente menor custo para a remediação de efluentes, a degradação por bactérias de corantes contendo grupos azo, benzidina, antraquinonas, etc., por exemplo, ocorre comumente por via redutiva e podem gerar aminas e compostos policíclicos aromáticos considerados mutagênicos e carcinogênicos. [33, 34] Por outro lado, embora a fotodegradação destes compostos através de POAs ofereça alta eficiência na degradação de compostos recalcitrantes

levando-os à sua mineralização, seu elevado custo os torna pouco competitivos como processos industriais. Assim, a degradação destes compostos recalcitrantes e/ou tóxicos diminuindo custos operacionais pode ser realizada através da integração de um POA como um pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade do efluente frente um processo biológico. Na Tabela 1 estão alguns exemplos de corantes disponíveis para estudo da eficiência de fotodegradação que foram alvo de estudos na presente tese através da fotodegradação catalítica (POA), no desenvolvimento de materiais catalíticos com maior eficiência.

3.3.Molécula-prova: Fenol

Resíduos e descartes de indústrias de tintas, pesticidas, resinas poliméricas e petroquímicas podem conter compostos fenólicos. Fenóis são considerados poluentes primários, uma vez que são maléficos ao organismo mesmo em baixas concentrações, além de serem tóxicos e mutagênicos em altas concentrações, e biorecalcitrantes. Dessa maneira, é justificável a importância do estudo da degradação deste composto químico especialmente no caso do tratamento de efluentes contaminados. A ampla pesquisa na fotodegradação de compostos fenólicos realizada nas últimas décadas solidificou os conhecimentos sobre seus possíveis subprodutos e suas possíveis rotas de fotodegradação catalisada por TiO_2 , [35] permitindo o emprego deste poluente como uma molécula-prova no estudo da eficiência de fotocatalisadores.

A inserção de grupos hidroxila ao anel aromático e a quebra de ligações π levam à geração de subprodutos contendo curvas potenciais menos energéticas que no composto inicial. Dentre os intermediários de fotodegradação identificados na literatura encontram-se a hidroquinona, o catecol e o 1,2,3-benzenotriol, e as reações de oxidação que se seguem levam à geração de ácido salicílico, glicerol, ácido oxálico, entre outros. [35]

O fenol foi empregado na presente tese de doutorado devido à importância de sua remoção do ambiente contaminado. Além disto, corantes podem causar a fotossensibilização do TiO_2 (absorção de luz e excitação da molécula de corante, transferência de carga da molécula excitada para a BC do TiO_2 seguida da liberação de moléculas de corante radicalares e da formação de radicais na superfície do catalisador) durante a fotodegradação sob excitação no visível. Assim, o fenol foi empregado como molécula-prova complementando os estudos de fotodegradação de corantes, uma vez que não apresenta absorção na região visível do espectro eletromagnético e, portanto, não atua como fotossensibilizador de TiO_2 quando aplicado no estudo de fotocatalise sob radiação visível.

4. Efeito do LSPR em fotoconversão em células solares de silício

Células solares representam um grande papel para suprir as futuras necessidades energéticas da humanidade. Entretanto, a geração de energia por células solares como uma fonte alternativa de energia limpa e econômica ainda apresenta limitações que atualmente afetam sua viabilidade. [36] Os principais tipos comerciais de células solares são baseados em silício (Si), e são classificadas como de primeira e de segunda geração. [36] A primeira geração de células solares de Si possui aproximadamente 300 μm de espessura de Si monocristalino ou multicristalino chamada de *wafer* de Si. A segunda geração de células solares de Si é constituída por um filme de Si de 1 a 3 μm de espessura que pode ser depositado sobre uma variedade de materiais tais como plástico, vidro ou metais, oferecendo vantagens em termos de custo em relação à primeira geração.

Perdas de luz por reflexão superficial, baixa absorção ou processos de espalhamento são limitações a serem superadas em prol da melhoria de sua eficiência. O aumento da absorção e aprisionamento de luz em células solares de Si de primeira geração é alcançado através de texturização da superfície. Este é um procedimento viável para células solares

espessas, as quais permitem a remoção de 5-10 μm de Si superficial para a geração de uma superfície estruturada. A texturização promove o aprisionamento da luz através de espalhamentos internos que causam o aumento da permanência da luz no dispositivo. Esta estratégia não é conveniente para células solares de segunda geração, filme de Si depositado em substratos. Neste último caso, a texturização pela geração de irregularidades na superfície resulta no aumento de sítios para recombinação dos pares e^-/h^+ , que é um mecanismo de perdas relacionado ao aumento da área superficial do material. Recobrimento antirrefletivo (ARC, do inglês *Anti-Reflecting Coating*) também é aplicado em células solares de Si para o aumento da absorção da luz.

O desenvolvimento de estratégias alternativas com respeito ao aprisionamento e absorção da luz em ambas as células solares (primeira e segunda gerações) tem se tornado uma área de amplo interesse. A integração de estruturas plasmônicas a células solares corresponde a uma das abordagens mais promissoras para lidar com problemas relacionados à absorção e aprisionamento da luz.

A aplicação de estruturas plasmônicas na melhoria da resposta em fotocorrente em células solares é atualmente uma área de pesquisa bastante ativa. [37] Stuart e Hall foram pioneiros neste campo por empregar NPs com espessura de ~ 10 nm de Au, Ag e Cu (metais que suportam LSPR) na forma de ilhas através de processo de recozimento (*annealing*), sobre um dispositivo de silício contendo uma camada isolante (SOI, do inglês *Silicon-On-Insulator*). [38] O aumento na resposta da fotocorrente destas células solares foi associado ao LSPR das NPs metálicas presentes. Catchpole e Polman demonstraram através de cálculos que uma NP Ag contendo LSPR disposta em uma interface Si-ar espalha radiação preferencialmente no material com maior índice de refração. [39] A fração da radiação espalhada no material depende da forma da NP (esferas, semiesferas, cilindros e dipolos foram estudados). [40] A importância da distância entre a NP e o substrato de Si também tem

sido discutida. Schaadt e colaboradores reportaram um pequeno aumento na resposta de fotocorrente em uma célula solar de primeira geração em comprimentos de onda em aproximadamente 900 nm devido à presença de NPs Au, depositadas através de uma gota de uma suspensão coloidal na superfície do dispositivo. Foi observado também o aumento na resposta de fotocorrente de até duas vezes em comprimentos de onda relativos ao LSPR para NPs Au de 50 e 80 nm. [41] Catchpole e colaboradores reportaram aumentos na resposta de fotocorrente de até sete vezes em comprimentos de onda em 1200 nm em células solares de primeira geração contendo NPs Ag recozidas (diâmetros de 10 a 18 nm) e intensificação de dezesseis vezes em células solares de segunda geração tipo SOI. Embora as curvas de resposta de fotocorrente tenham apresentado intensificações em regiões de baixa energia, em alguns casos houve também aumento na região de LSPR em ambas NPs Ag e NPs Au na região do visível.

Estes resultados são indicadores do potencial de estruturas plasmônicas como uma ferramenta no progresso da eficiência de células solares. No entanto, a disponibilidade e custo de Au e Ag, materiais mais explorados até o momento como estruturas plasmônicas em pesquisas em células solares, são geralmente apontados como possíveis desvantagens na difusão da abordagem plasmônica. Por outro lado, Cu é um material plasmônico com menor custo que Ag e Au, e pode constituir uma alternativa em potencial para a tecnologia e comercialização em tecnologia de células solares. Nanoestruturas de Cu têm sido menos usadas em relação ao Au e à Ag em termos de aplicações plasmônicas devido à sua baixa estabilidade química e menor eficiência em LSPR. No entanto, ilhas nanoestruturadas de Cu depositadas em células solares demonstraram melhores resultados quanto ao aumento da resposta de fotocorrente (maximizada em 800 nm), comparada a ilhas de Au e Ag. [38]

Na presente tese de doutorado é apresentada uma investigação sistemática do efeito de NPs Cu na eficiência de células solares de Si. Células solares de primeira geração, tipo *waffer*,

foram utilizadas devido à sua alta disponibilidade e boa resposta de fotocorrente. Neste caso, entretanto, sua junção p-n está localizada longe da superfície do dispositivo e não é beneficiada por qualquer efeito de intensificação de campo próximo. [42] Os resultados foram interpretados em termos de eficiência de espalhamento e aprisionamento da radiação no dispositivo. O procedimento empregado é relativamente simples e de baixo custo que se apresenta como promissor em futuras aplicações em células solares plasmônicas.

5. Caracterização dos catalisadores e monitoramento da fotodegradação

As principais técnicas de caracterização dos catalisadores e dos subprodutos de fotodegradação empregadas no presente trabalho envolveram a determinação da composição, da cristalinidade, da morfologia, de propriedades ópticas, de área superficial e de quebra/formação de ligações covalentes. O princípio detalhado das técnicas que abrangem tais características pode ser encontrado em diversas fontes na literatura, no entanto, será dado maior destaque nos fundamentos de espectroscopia vibracional e eletrônica, os quais serão brevemente abordados nos tópicos seguintes.

5.1. Espectroscopia de absorção eletrônica

A luz ou radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda eletromagnética (com vetor campo elétrico e vetor campo magnético perpendiculares entre si) se propagando numa dada direção ou como pacotes de energia conhecidos como fótons ou quanta de luz ($E = hc/\lambda = h\nu$). A absorção de luz por uma substância ocorre em pacotes discretos de energia ($n h\nu$, onde n é um número inteiro e h é a constante de Planck) elevando a energia da substância e, dependendo do comprimento de onda λ (ou da frequência ν), causando processos moleculares como rotação, vibração, transição eletrônica, quebra de ligações, etc..

No caso da absorção da radiação eletromagnética na região visível e UV do espectro eletromagnético, a energia absorvida é capaz de causar a excitação molecular levando à transição eletrônica de um orbital molecular fundamental (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para um orbital molecular excitado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

A absorção de radiação por uma determinada substância é caracterizada pela atenuação da radiação transmitida através da matéria, ou seja, depende do caminho óptico percorrido (l), da quantidade (concentração c) e natureza da matéria (absortividade molar ϵ) conforme apresenta a lei de Lambert-Beer na Equação 4.

$$A = l \cdot c \cdot \epsilon \quad \text{Equação 4}$$

Assim, a espectroscopia de absorção eletrônica molecular pode ser empregada em análises quantitativas, uma vez que depende diretamente da concentração da espécie analisada e em análises qualitativas, pois a absortividade molar é uma característica intrínseca da espécie analisada. No entanto, por gerar bandas largas devido às transições vibrônicas que ocorrem simultaneamente e da interação com solventes e moléculas adjacentes não será empregada na determinação dos diversos subprodutos de fotodegradação.

5.2. Espectroscopia vibracional

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) e de espalhamento Raman tem um papel importante no estudo e caracterização dos catalisadores e dos subprodutos de degradação, pois trazem informações sobre as ligações químicas presentes na molécula, interações moleculares, cristalinidade, etc.. Ambas são técnicas vibracionais e são complementares, porém os fenômenos físicos que as suportam são distintos. A seguir está uma breve descrição das principais regras de seleção destas espectroscopias.

A ligação entre átomos distintos em uma molécula pode ser considerada como um oscilador (coordenada normal, q) que pode apresentar momento de dipolo (μ) e, quando a molécula vibra, μ sofre variação. Classicamente a absorção de radiação IR ocorre quando há ressonância entre a variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) e a oscilação do dipolo da radiação incidente (ν). A energia na região do IR corresponde à energia de vibração entre átomos em moléculas, e assim, a condição para haver absorção no IR é que haja variação do momento de dipolo com a vibração definida como variação da coordenada normal (Δq), conforme a Equação 5. [43]

$$\frac{d\mu}{dq} \neq 0 \quad \text{Equação 5}$$

A espectroscopia Raman também fornece informações sobre transições vibracionais, contudo o fenômeno é governado pelo espalhamento de radiação e, assim, há a distinção das condições para haver resposta espectroscópica em relação à espectroscopia IR. Na espectroscopia Raman a incidência da radiação ($\vec{E}$) deve causar variação do momento de dipolo da molécula (α) gerando um dipolo induzido ($\vec{P}$) (Equação 6).

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad \text{Equação 6}$$

Desta forma, a condição para que haja espalhamento da radiação por um determinado oscilador (não necessariamente apresentando momento de dipolo intrínseco ou permanente) é que sob a incidência de radiação eletromagnética a variação da polarizabilidade da molécula ($\Delta\alpha$) com a coordenada normal (Δq) não seja nula (Equação 7 **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**). [43]

$$\frac{d\alpha}{dq} \neq 0 \quad \text{Equação 7}$$

A incidência da radiação eletromagnética causa a excitação da molécula levando-a para um estado virtual (não necessariamente um auto-estado da molécula). A radiação

espalhada detectada pode então ser de mesma energia que a incidente (espalhamento elástico chamado Rayleigh) ou de energia menor ou maior (espalhamento inelástico Stokes ou anti-Stokes, respectivamente), sendo que o espalhamento inelástico é o que contém as informações vibracionais Raman. A diferença entre as energias incidente e espalhada é equivalente em módulo à energia da transição vibracional. Embora os espalhamentos Stokes e anti-Stokes apresentem a mesma informação vibracional, o espalhamento Stokes é mais comumente empregado nos estudos Raman devido à sua maior intensidade em relação ao espalhamento anti-Stokes causada pelo maior número de moléculas no nível vibracional fundamental do que em um nível vibracional excitado.

A Figura 4 apresenta representações dos mecanismos de espalhamento que envolvem as espectroscopias IR e Raman.

Figura 4. Representação dos fenômenos físicos envolvidos (A) na espectroscopia de absorção no IR; e na espectroscopia Raman (B) espalhamento Rayleigh; (C) espalhamento Stokes; (D) espalhamento anti-Stokes.

Desta forma, o espalhamento Raman é obtido sob radiação laser monocromática na região do infravermelho próximo, visível e ultravioleta. Convenientemente, quando a radiação laser incidente apresenta energia equivalente a uma transição eletrônica da molécula, ocorrerá a intensificação das bandas do cromóforo ligado à referida transição eletrônica. São definidos como espectros Raman Ressonante, muito comuns na análise vibracional de corantes.

6. *Objetivos gerais*

Em linhas gerais, os objetivos traçados na presente tese de doutorado referem-se:

- ao desenvolvimento de materiais plasmônicos para fotoconversão com maior eficiência sob radiação visível, dentre os quais estão os compósitos plasmônicos de TiO_2 + NPs Ag e NPs Au para aplicação em fotodegradação catalítica de corantes e de fenol, e células solares de silício de primeira geração contendo nanoestruturas plasmônicas de Cu imobilizadas quimicamente;
- ao estudo de diferentes arquiteturas das NPs plasmônicas de Ag sob a eficiência de degradação em compósitos plasmônicos de TiO_2 +NPs Ag;
- ao estudo de diferentes metais (Au, neste caso) com máximo de LSPR em diferentes regiões do espectro visível sob a eficiência fotocatalítica de compósitos com TiO_2 ; e
- à determinação do principal fenômeno responsável pelo aumento na eficiência fotocatalítica dos compósitos plasmônicos de TiO_2 sob radiação visível e sob radiação UV/visível.

O estudo da eficiência dos catalisadores plasmônicos foi realizado empregando os três corantes (alizarina vermelha S, vermelho do Congo e fenossafranina) conforme apresentados na Tabela 1. Estes foram selecionados devido às suas diferentes afinidades frente aos fotocatalisadores. O planejamento dos ensaios e a organização da apresentação dos resultados

na presente tese privilegiou o estudo da fotodegradação de cada corante por um fotocatalisador ao menos, visando a análise preliminar da eficiência frente a compostos coloridos. A análise da eficiência de todos os fotocatalisadores foi então realizada na fotodegradação do fenol, pois este não causa a fotossensibilização do semicondutor.

CAPÍTULO 2 – EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1. Equipamentos

1.1. Fonte de radiação e espectro de emissão da lâmpada de Hg para fotodegradação

Uma lâmpada de Hg de alta pressão Philips HPL-N de 125 W sem o bulbo de vidro conectado a um reator Philips (VMTE 125A 26P) foi empregada como fonte de irradiação. Os espectros de emissão atômica da lâmpada de Hg de alta pressão foram obtidos em espectrofotômetro Jobin-Yvon U-1000, com e sem filtro UV (*Museum Glass®*), resolução de 0,1 nm. Espectro de transmissão do filtro UV foi obtido em espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu UV-3100. Medidas de irradiância nas condições de fotocatalise foram realizadas utilizando medidor Instruterm MRUR-203 (UVC), MRUR-202 (UVA) e LD-200 (visível), após alcançado o equilíbrio de irradiância da lâmpada.

1.2. Equipamentos para caracterização dos catalisadores e análise da fotodegradação

Foram empregados os seguintes equipamentos para caracterização dos fotocatalisadores e análise e determinação da eficiência na degradação fotocatalítica dos corantes e do fenol:

- ✓ Espectrômetro Micro-Raman Renishaw InVia Reflex, com detector do tipo CCD (charge coupled device), resolução de 2 cm^{-1} , acoplado a um microscópio Leica, equipado com radiação laser He-Ne em 632,8 nm e de estado sólido em 785 nm;
- ✓ Espectrômetro FT-Raman (Bruker, RFS 100) equipado com laser Nd:YAG ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064\text{ nm}$), resolução de 4 cm^{-1} , com detector de Ge refrigerado com N_2 líquido;
- ✓ Espectrofotômetro Shimadzu UV-3101 PC, com lâmpada de halogênio (infravermelho próximo e visível) e de deutério (ultravioleta), equipado com detectores do tipo fotomultiplicadora (ultravioleta e visível) e detector de PbS (infravermelho próximo); Reflectância difusa obtida pelo acoplamento de uma esfera integradora;

- ✓ Espectrômetro FTIR Bruker, modelo Alpha com óptica de KBr e detector de DTGS, ATR Bruker de única reflexão (Platinum – ATR com cristal de diamante).
- ✓ Espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) Spectro Ciros CCD, com abertura de amostra realizada em HF;
- ✓ Difrátômetro de raios X (XRD) Rigaku Miniflex, com radiação de Cu, $K\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm);
- ✓ Brunauer-Emett-Teller (BET) Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1200e, temperatura de nitrogênio líquido (Degas de 3 h a 200 °C);
- ✓ Centrífuga Eppendorf 5430, rotor FA-45-24-11-H;
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura SEM-JEOL, modelo JSM – 7401 F;
- ✓ Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS) Philips CM 200 com tensão em 200 kV equipado com detector EDS com feixe de 55 nm;
- ✓ Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução TECNAI F20 X-Twin, com tensão em 200 kV.

1.3.Equipamentos para avaliação de eficiência nas células solares de Si plasmônicas

Este dispositivo foi montado devidamente para as análises realizadas na Universidade de Victoria, no Canadá. Uma lâmpada Newport (Xe, Hg, arco Hg(Xe), 50–500 W, modelo 67005) e um filtro AM 1.5 foram empregados como fonte de radiação buscando simular a radiação solar. As eficiências de fotocorrente e potência das amostras foram medidas empregando um monocromador *Cary Techtron Sirospec* (grade de 0,5 μ m, faixa espectral entre 380 e 850 nm, e 10 nm de resolução), um filtro *cut off* Kodak 510 nm foi empregado para radiações acima de 600 nm, um *chopper* *PerkinElmer* modelo 650 em 500 Hz conectado a um amplificador *lock-in* *EG&G Signal Recovery* modelo 7265 DSP e um

potenciostato/galvanostato *Princeton Applied Research* (PAR) modelo 173. Os dados foram adquiridos usando um programa customizado escrito em software *Labview* 8.1.

Medidas de Eficiência Quântica Externa (EQE) foram obtidas através de equipamento comercial *QEX7 Solar Cell Spectral Response* (empresa *PV Measurements Inc.*) em colaboração com a empresa *Day4 Energy Inc.* Um fotodiodo 8G017 e uma esfera integradora acoplados ao *QEX7* foram empregados na aquisição de espectro de refletância (configuração customizada pela *Day4 Energy*).

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das células solares foram adquiridas em microscópio de varredura *Hitachi S-4800*, tensão e corrente aceleradoras de 1 kV e 10 μ A respectivamente. Medidas de UV-VIS foram obtidas empregando um espectrofotômetro *Varian Cary 50 Scan UV-VIS*.

2. Síntese dos fotocatalisadores TiO_2 e compósitos de TiO_2 +NPs metálicas

2.1. Materiais

Os reagentes nitrato de prata (AgNO_3), borohidreto de sódio (NaBH_4), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA, do inglês *3-mercaptopropionic acid*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$), etileno glicol (EG), cloreto de sódio (NaCl), acetilacetonato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), polivinilpirrolidona (PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) 55000 e 10000, citrato de sódio diidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amônio (NH_4OH) 25%, tetraetil ortosilicato (TEOS, $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), 1-etil-3-[3-dimetilaminopropil-carbodiimida.HCl (EDC), ácido tetracoloro áurico (HAuCl_4), acetato de prata (CH_3COOAg), isopropóxido de titânio IV ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) e ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) foram obtidos da empresa *Sigma-Aldrich*. O dióxido de titânio *Degussa P25* (P25) foi obtido da empresa *Evonik*. Solventes como acetona, 2-propanol e acetonitrila foram utilizados em grau P.A. e sem purificação prévia.

2.2.Nanocompósito P25-Ag esferas

2.2.a. Síntese das nanoesferas de Ag

A síntese de nanoesferas de Ag foi realizada seguindo o protocolo publicado por Creighton, Blatchford e Albrecht com pequenas modificações. [44] Em um Erlenmeyer contendo 50 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 foram adicionados rapidamente 150 mL de uma solução de NaBH_4 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ resfriado em banho de gelo sob agitação manual vigorosa e em um banho sonicador para ajudar na monodispersão. A suspensão coloidal amarela pálida formada foi mantida no banho sonicador por mais 5 min e em seguida colocada sob aquecimento intercalada com agitação manual para evitar ebulição para remoção do excesso de agente redutor. Assim que coloração da suspensão passou para amarela intensa, esta foi retirada do aquecimento. Segundo o protocolo empregado eram esperadas nanoesferas de Ag de diâmetros entre 1 e 50 nm, com extinção máxima em 387 nm.

2.2.b. Imobilização das nanoesferas de Ag em TiO_2 P25

Em um béquer foram suspensos 75 mL de suspensão coloidal de nanoesferas de Ag em 525 mL de água deionizada sob agitação magnética. A esta suspensão foi adicionado 1,20 mL de solução MPA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em acetonitrila. A suspensão foi mantida sob agitação por 6 h para adsorção do MPA às nanoesferas de Ag através do grupo funcional tiol. Em seguida foi adicionada uma suspensão coloidal contendo 75 mL de água e 3,0 g de catalisador P25, e mantida sob agitação por 22 h para imobilização das nanoesferas de Ag à superfície do TiO_2 através do grupo funcional ácido carboxílico. A suspensão resultante foi filtrada a pressão reduzida em funil de Büchner e papel de filtro, lavada abundantemente com água deionizada para remover as partículas de Ag que não aderiram ao catalisador até que o pH da solução de lavagem alcançasse o pH da água desionizada. O sólido resultante foi seco

em dessecador por 24 h. Um sólido alaranjado escuro foi obtido após a secagem e foi finamente triturado e reservado.

2.3. Nanocompósito P25-Ag fíof

2.3.a. Síntese dos nanofíof de Ag

A síntese dos nanofíof de Ag foi realizada seguindo o protocolo de Xia e colaboradores. [45] Em um Erlenmeyer foi colocado 5 mL de EG em banho de silicone à 160 °C por 1 h sob agitação para remoção de água. Foram preparadas duas soluções de EG: uma contendo 3 mL de EG, 0,22 mM de NaCl, 2,2 µM Fe(acac)₃ e 144 mM de PVP 55000; outra contendo 3 mL EG e 94 mM AgNO₃. As soluções foram adicionadas simultaneamente gota-a-gota com fluxo aproximado de 0,45 mL min⁻¹. A reação foi mantida nesta temperatura sob agitação por 1 h para o crescimento dos nanofíof. A suspensão acinzentada resultante foi esfriada por 30 min à temperatura ambiente, lavada através da ressuspensão em 30 mL de acetona e centrifugada a 7800 rpm por 30 minutos. A lavagem foi repetida através da ressuspensão do sólido em 25 mL de água deionizada e centrifugada a 7000 rpm por 20 min. O sólido resultante foi ressuspensionado em 30 mL de água desionizada e reservado sob refrigeração. A suspensão coloidal apresentou máximo de extinção em aproximadamente 384 nm e uma banda de extinção em toda a extensão da região visível do espectro eletromagnético.

2.3.b. Imobilização dos nanofíof de Ag em TiO₂ P25

A adição de reagentes para imobilização de nanofíof de Ag em TiO₂ P25 foi realizada em ordem inversa em comparação à imobilização das nanoesferas de Ag, pois testes preliminares da etapa de adsorção do MPA aos nanofíof revelaram a precipitação imediata

destes. A ordem inversa de adição de MPA não causou diferenças significativas na imobilização da nanoestrutura metálica ao semicondutor.

Em um béquer foi suspenso 1,0 g de catalisador P25 em 85 mL de água deionizada sob agitação magnética. A esta suspensão foi adicionado 0,5 mL de solução MPA 0,1 mol L⁻¹ preparada em acetonitrila. A suspensão foi mantida sob agitação por 5 h para adsorção do MPA ao TiO₂ através do grupo funcional ácido carboxílico. Em seguida foram adicionados 18 mL da suspensão coloidal de nanofios (8 mL da suspensão de nanofios de Ag dispersa em 10 mL de água deionizada), e mantida sob agitação por 18 h para imobilização ao TiO₂ modificado através do grupo funcional tiol.

A suspensão resultante foi filtrada à pressão reduzida em funil de Büchner e filtro de papel, lavada abundantemente com água deionizada para remoção de nanopartículas de Ag que não aderiram ao TiO₂ até que o pH da solução de lavagem alcançasse o pH da água desionizada. O sólido resultante foi seco em dessecador por 24 h. Um sólido cinzento obtido foi finamente triturado e reservado.

2.4. Nanocompósito P25-Ag@SiO₂

2.4.a. Síntese das nanopartículas Ag@SiO₂

A síntese das nanopartículas de prata recobertas por sílica (Ag@SiO₂) foi realizada seguindo o procedimento descrito por Shanthil e colaboradores [46]. Em uma primeira etapa, 250 mL de solução aquosa de AgNO₃ (1,06 × 10⁻³ mol L⁻¹) foi levada à ebulição seguido da adição de 10 mL de solução aquosa de citrato de sódio diidratado (38,8 × 10⁻³ mol L⁻¹). A solução foi mantida em ebulição e agitação por 1 h para a formação da NPs de Ag esféricas.

Após o período indicado, a suspensão coloidal formada foi esfriada à temperatura ambiente e centrifugada a 5000 rpm por 20 min. O sólido obtido foi disperso em água destilada (250 mL), adicionados 2 mL de solução aquosa contendo 50 mg de PVP 10000 e

mantido sob agitação por 24 h. Após o período de agitação, as NPs Ag–PVP foram lavadas e recuperadas por centrifugação (5000 rpm) por 30 min e dispersa em água destilada (25 mL).

A suspensão coloidal de NPs Ag–PVP foi adicionada a 225 mL de isopropanol e mantida sob agitação intensa. À esta solução foram adicionados 4,8 mL de hidróxido de amônio (25 %) e 100 μ L de TEOS (50 %). A polimerização da sílica sobre a Ag foi iniciada mantendo a solução por 15 min à temperatura ambiente (~ 28 °C) e então a solução foi transferida para o refrigerador (4 °C) que permitiu o crescimento mais lento da camada de sílica. A temperatura da solução alcançou o mínimo de 10 °C.

Três frações foram retiradas (15, 60 e 90 min) para verificação do crescimento da camada de sílica. A suspensão coloidal foi lavada com água deionizada e centrifugada a 5000 rpm para remoção do excesso de material por três vezes. A suspensão coloidal resultante apresentou uma banda de extinção larga com máximo em 435 nm.

2.4.b. Imobilização das NPs Ag@SiO₂ em P25

A etapa de imobilização das NPs Ag@SiO₂ ao semiconductor foi executada em três etapas principais sumarizadas na Figura 5 baseadas no procedimento de Caro e colaboradores [47]. Na primeira etapa, foram adicionados 400 mL de água deionizada em um Erlenmeyer, 0,252 g de ácido oxálico (equivalente a $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e 2,0 g de TiO₂ P25. Esta suspensão foi mantida sob agitação magnética protegida da luz por 22 h. Após a etapa de modificação da superfície do P25, o sólido foi exaustivamente lavado com água deionizada até a estabilização do pH da solução (pH $\sim 4,30$) para total remoção do ácido oxálico em solução e filtrado à baixa pressão em funil de Büchner e filtro de papel.

A segunda etapa foi responsável pela reação entre o grupo funcional ácido carboxílico adsorvida à superfície do P25 e uma amina primária contendo uma terminação metoxisilano (APTMS). Após o processo de lavagem e centrifugação, o sólido foi ressuspensionado em 400

mL de água deionizada em sonicador. Sob agitação magnética, foram adicionados simultaneamente o agente ativador do ácido carboxílico para reação com aminas primárias – EDC (3 mg) – e APTMS (200 μ L) resultando na proporção de 1:1 mol/mol. A suspensão foi mantida sob agitação magnética por 13 h.

Figura 5. Representação esquemática simplificada do procedimento para imobilização de NPs Ag@SiO₂ em P25.

Após a funcionalização completa da superfície de TiO₂, na Etapa 3 de preparação do nanocompósito foram adicionados 2 mL da suspensão coloidal de NPs Ag@SiO₂ à suspensão de P25 modificado e mantida sob agitação por 24 h para imobilização da estrutura de Ag contendo sílica na terminação silano. A suspensão de nanocompósito plasmônico foi lavada para remoção de nanopartículas de Ag@SiO₂ que não aderiram ao TiO₂ e filtrada à baixa pressão. O sólido resultante (amarelo pálido) foi seco em dessecador por 24 h, finamente triturado e armazenado.

2.5. Nanocompósito P25-Au esferas

2.5.a. Síntese das nanoesferas de Au

A preparação das nanoesferas de Au foi realizada seguindo o protocolo reportado por Frens para a preparação de estruturas com diâmetro médio de 40 nm [48]. Em um Erlenmeyer foram aquecidos à ebulição 50 mL de solução de HAuCl₄ (0,01 % em água deionizada), e 0,50 mL de citrato de sódio diidratado (1% em água deionizada). Em poucos segundos a suspensão tornou-se azul devido à nucleação e em seguida tornou-se vermelha intensa

indicando a formação de nanoestruturas de Au. A redução completa dos íons ouro em solução ocorreu após 5 min de ebulição e a suspensão coloidal final apresentou extinção com máximo em 525 nm.

2.5.b. Imobilização das nanoesferas de Au em P25

O processo de imobilização das nanoesferas de Au em P25 foi realizado seguindo o protocolo desenvolvido nesta tese e descrito no item 2.2b (Imobilização das nanoesferas de Ag em P25).

2.6. Nanocompósito P25+Ag fotorreduzida

O nanocompósito preparado pela fotorredução de íons Ag na superfície do TiO₂ sob radiação UV/visível foi preparado seguindo o protocolo proposto por Wodka e Kumakiri. [49] Água deionizada (40 mL), TiO₂ P25 (1,0 g) e CH₃COOAg (1,8 mL solução 0,050 mol L⁻¹) foram misturadas em ultrassom por 10 min e mantidas sob agitação no escuro por 30 min. A suspensão foi então irradiada por uma lâmpada de Hg de alta pressão de 125 W sem o bulbo de vidro (radiação UV/visível) sob agitação por 1 h. A suspensão resultante foi filtrada sob baixa pressão e lavada abundantemente com água deionizada para remoção de pequenas partículas que não tenham se formado na superfície do TiO₂ e o excesso de acetato.

O sólido alaranjado resultante foi mantido em dessecador e após a secagem foi finamente moído e estocado para caracterização e utilização em processos de fotocatalise.

Na Figura 6 estão representados os esquemas de imobilização dos compósitos desenvolvidos para a presente tese de doutorado.

Figura 6. Representações dos procedimentos experimentais para a preparação dos compósitos de P25+Ag NPs e os máximos de LSPR antes e após a imobilização. (A) P25+Ag fotoredd.; (B) P25+Ag esferas; (C) P25+Ag fios; (D) P25+Ag@SiO₂; (E) P25+Au esferas.

2.7. TiO₂ nanoparticulado produzido em laboratório – NanoTiO₂

A preparação de TiO₂ nanoparticulado foi realizada seguindo o protocolo de Murugesan e col., devido à sua preparação sem a utilização de solventes orgânicos. [50] Os nanocristais de TiO₂ foram preparados adicionando isopropóxido de titânio (IV), ácido

acético glacial e água, numa proporção molar de 1:10:350 em um balão reacional com dois funis de adição acoplados.

A reação foi realizada utilizando aproximadamente 6 mL de isopropóxido de titânio (IV) em um balão mantido em banho de água e gelo (0 °C) hidrolisados por 12 mL de ácido acético introduzidos através de um funil de adição. A esta solução, foram adicionados 126 mL de água gota a gota, sob vigorosa agitação por cerca de 1 h. Após o tempo decorrido, a solução foi levada ao ultrassom por 30 min e subsequentemente mantida sob agitação por mais 5 h até ser possível observar a formação de uma solução límpida de nanocristais de TiO_2 .

A solução foi levada à mufla e mantida a 70 °C por 12 h para a formação de um gel. Após este período, o gel foi mantido na mufla a 100 °C até a completa evaporação do solvente, e depois moído até a obtenção de um pó finamente dividido, calcinado a 500 °C por 5 h.

3. Fonte de radiação, isotermas de adsorção e fotodegradação catalítica

3.1. Materiais

Os corantes têxteis vermelho do Congo (CR, do inglês *Congo Red*, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, massa molar 696,66 g mol⁻¹), verde de Janus (JG, do inglês *Janus Green*, $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_6$, massa molar 511,06 g mol⁻¹), alizarina vermelha S (ARS, do inglês *Alizarin Red S*, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$, massa molar 342,26 g mol⁻¹) e fenossafranina (PNS, do inglês *Phenosafranine*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_4$, massa molar 322,10 g mol⁻¹) foram obtidas da empresa Sigma-Aldrich e utilizadas sem purificação prévia.

Persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 3-aminoantipirina ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$) e compostos fenólicos tais como o fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), catecol, hidroquinona e resorcinol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$), foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem purificação prévia. A solução tampão de

$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ foi preparada utilizando cloreto de amônio (NH_4Cl) e hidróxido de sódio (NaOH), provenientes da empresa Merck, em água deionizada.

3.2. Fonte de radiação UV/visível e visível

Nos ensaios de fotodegradação foi empregada como fonte de radiação uma lâmpada de Hg de alta pressão, 125 W, sem o bulbo de vidro – radiação UV/visível. A degradação sob radiação visível foi realizada utilizando o mesmo sistema contendo um filtro UV entre o vaso reacional e a fonte de radiação (filtro UV: *Museum Glass®*). Os espectros de emissão da lâmpada de Hg com e sem filtro, e o espectro de transmitância do filtro UV estão apresentados na Figura 7.

Figura 7. (A) Espectro de emissão de linhas da lâmpada de Hg sem bulbo e espectro de transmitância do filtro UV empregados; (B) Espectro de emissão da lâmpada de Hg sem bulbo e com UV filtrado.

O filtro UV apresentou atenuação de cerca de 50% da transmissão em 400 nm e aproximadamente 100% de atenuação em comprimentos de onda abaixo de 380 nm, sendo filtradas as linhas em 254 nm (não apresentada devido limitações do espectrofotômetro), 365 e 366 nm (Figura 7 (A)). Estas linhas de emissão apresentam-se atenuadas em cerca de duas ordens de grandeza no espectro de emissão da Figura 7 (B), enquanto a linha em 435 nm apresenta atenuação de uma ordem de grandeza, e poucas alterações são observadas nas demais linhas de emissão. Na Figura 8 está apresentada a irradiância relativa da lâmpada com

o filtro UV, indicando que somente 5 % da radiação visível é filtrada enquanto que cerca de 99 % da radiação UV é atenuada.

Figura 8. Irradiância relativa da lâmpada de Hg com filtro UV.

3.3. Fotodegradação catalítica e isotermas de adsorção

Os ensaios de fotodegradação foram realizados em vaso reacional de vidro (capacidade de 125 mL) com a parte superior aberta e envolto em uma camisa conectada a um banho termostático a $20,0 \pm 0,1$ °C. O topo do vaso reacional foi mantido 15 cm de distância da fonte de radiação. Os ensaios foram realizados em ambiente fechado (sem contato com o ambiente externo).

Foram fotodegradados 100 mL de solução em concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para os corantes e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para o fenol contendo 0,5 g L⁻¹ de fotocatalisador. Aliquotas de 2 mL da solução degradada foram retiradas nos períodos indicados e centrifugadas por 10 min à 13400 rpm (procedimento realizado duas vezes). O sobrenadante e o sólido resultantes foram analisados por espectroscopia UV-VIS e espectroscopia vibracional (Raman e/ou IR).

Os ensaios de adsorção foram realizados no mesmo sistema mantendo a mesma massa de fotocatalisador por volume de solução na ausência da fonte de radiação. O sobrenadante resultante foi analisado por espectroscopia UV-VIS e em seguida foram submetidos à medida de pH.

3.4. Determinação da porcentagem de degradação de corantes e do fenol por UV-VIS

As soluções resultantes das degradações foram analisadas quantitativamente por espectroscopia eletrônica seguindo o método descrito em Standard Method 5530 D. [51]

Foram misturados 1,9 mL de água, 200 μ L solução tampão $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pH $10,0 \pm 0,2$ e 100 μ L solução problema (fenol) e homogeneizados. A esta solução foram adicionados 200 μ L de solução 4-aminoantipirina (2%) e em seguida 200 μ L de solução persulfato de potássio (5%). A solução resultante foi agitada e sua absorvância medida em 510 nm. A referência de medida UV-VIS (branco analítico) foi preparada utilizando o mesmo procedimento, porém sem a adição da solução problema (ou seja, total de 2 mL de água). A reação de detecção indireta do fenol está apresentada no Esquema 1 abaixo.

Esquema 1. Reação com 4-aminoantipirina para detecção indireta de fenol por espectroscopia UV-VIS.

3.5. Determinação dos subprodutos de degradação do fenol – Procedimento para HPLC

Para o acompanhamento da formação dos subprodutos de degradação do fenol por HPLC, o sobrenadante das alíquotas após a degradação foi empregado o gradiente de eluição. O eluente foi constituído de uma mistura de solventes A (água deionizada contendo 1% de ácido acético) e B (acetonitrila). Nos primeiros 3 minutos manteve-se o eluente em 18% de B, entre 3 e 15 min estipulou-se uma rampa com aumento do solvente B para 58% mantendo-o

por mais 2 min. Entre 17 e 19 min estipulou-se a rampa com diminuição do solvente B novamente para 18% mantendo-o até 30 min (término da corrida). Foi empregada injeção de 10 μ L sob vazão de 0,7 mL/min, e monitoramento dos produtos pela banda de absorção em 270 nm.

4. Imobilização de NPs Cu em células solares de silício e análise de eficiência

4.1. Materiais

Nitrato de cobre (II) tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pureza 98%), citrato de sódio di-hidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), borohidreto de sódio (NaBH_4 , pureza >96%), hidróxido de sódio (NaOH , pureza >98%) e 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS, pureza 97%) foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem purificação adicional.

As amostras de células solares de silício (Si PVs, do inglês *Silicon Photovoltaics*) ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) são constituídas de aproximadamente $200 \pm 20 \text{ }\mu\text{m}$ de silício multicristalino dopado positivamente com boro (profundidade da dopagem: 30 μm), sem cobertura anti-reflexiva (ARC, do inglês *Antireflection Coating*), contatos frontais e traseiro de Al e resistividade entre 0,25 e 0,57 $\Omega \text{ m}$ (medida com duas sondas distanciadas em 1 cm). As amostras foram fornecidas pela empresa *Yangzhou Huaer Solar-PV Technology Co., Ltd.*

4.2. Síntese de NPs Cu

As nanopartículas de cobre (NPs Cu) foram sintetizadas em solução aquosa baseada no método reportado previamente por Sánchez-Cortéz [52] com modificações que melhoraram o rendimento da síntese e a estabilidade das NPs Cu. A atmosfera de reação foi saturada com nitrogênio utilizando fluxo intenso e contínuo. A síntese de NPs Cu consistiu na mistura de soluções recém-preparadas de 1667 μL de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ à 20 mL de citrato de sódio $5,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em um Erlenmeyer à temperatura ambiente sob agitação

vigorosa. Esta solução foi purgada com nitrogênio por 30 min com o intuito de remover gases dissolvidos e saturar a solução com nitrogênio, seguida da adição de 10 mL de soluções aquosas contendo $\text{NaOH } 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaBH}_4 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A síntese de NPs Cu foi monitorada por espectroscopia UV-VIS e resultou em uma suspensão com extinção máxima em 595 nm.

4.3. Imobilização das NPs Cu nas amostras de células solares de Si

A imobilização das NPs Cu está esquematizada na Figura 9. Amostras de Si PVs limpas com etanol/acetona e secas foram colocadas verticalmente em solução etanólica anidra de 1% APTMS por 30 min à temperatura ambiente. O procedimento permitiu eficiente quimissorção de APTMS às Si PVs e não levou a mudanças significativas de propriedades elétricas das PVs. [53] Após o procedimento de adsorção de APTMS, as amostras foram abundantemente lavadas com etanol anidro e água, secas sob fluxo de nitrogênio e mantidas em mufla a 100 °C por 20 min para remoção de traços de solvente.

Figura 9. Esquema de imobilização de NPs Cu em Si PVs.

Na superfície das Si PVs modificadas por APTMS colocadas na posição horizontal foi depositado 1 mL de suspensão aquosa de NPs Cu recém-preparadas. As PVs foram mantidas em contato com a suspensão de NPs Cu por períodos pré-determinados (5, 15, 30, 45, 60 e 90 min) em atmosfera de nitrogênio. As PVs contendo NPs Cu imobilizadas foram lavadas com água deionizada e secas em corrente de nitrogênio gasoso.

As PVs de Si foram analisadas por medidas de fotocorrente e potência antes e depois da adsorção de APTMS não sendo observadas alterações significativas na fotocorrente e potência obtidas. As PVs de Si contendo NPs Cu imobilizadas foram analisadas por fotocorrente e potência assim que terminada a imobilização das NPs Cu. As dimensões das NPs Cu e o recobrimento da superfície dos dispositivos solares foram analisados por imagens SEM logo após as medidas de fotocorrente e potência.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

1. Motivação e objetivos

Diversos grupos de pesquisa têm explorado os fenômenos responsáveis pelo aumento da eficiência de fotocatalise em sistemas semicondutor–NP metálica plasmônica na última década. Dentre os fenômenos propostos estão a transferência de carga, a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície (campo próximo) e a formação de barreira Schottky, em sua maioria estudados sob irradiação UV.

Este sistema pode também ser aplicado à degradação fotocatalítica sob irradiação visível se considerado o fenômeno de intensificação do campo próximo, tópico de estudo do presente trabalho de doutorado, uma vez que as NPs esféricas de Ag de aproximadamente 30 nm de diâmetro, por exemplo, possuem máximo de extinção em comprimento de onda aproximado de 400 nm e o TiO₂ possui um limite de energia mínima para absorção/excitação em 385 nm. Portanto, a LSPR de NPs esféricas de Ag e a excitação do TiO₂ se sobrepõem na região visível em seus limites de energia máximo e mínimo respectivamente, podendo auxiliar no aumento da geração de pares e^-/h^+ sob radiação visível.

Outro ponto de destaque, ainda considerando que o fenômeno para o aumento da eficiência quântica (Φ) seja a intensificação do campo próximo na superfície do semicondutor, é a possibilidade de utilizar ressonâncias de plasmons de diferentes energias pelo emprego de estruturas plasmônicas com diferentes morfologias, sendo possível deslocar o máximo ou alargar a banda de extinção da nanoestrutura plasmônica. No entanto, a síntese na superfície do semicondutor de nanoestruturas plasmônicas com morfologia controlada não é uma prática simples.

Os estudos atuais apresentam NPs plasmônicas esféricas produzidas pelo processo de fotorredução de Ag⁺ em TiO₂ (neste caso podendo empregar o P25) ou envolvem

nanoestruturas plasmônicas com morfologia diferenciada em meio ao TiO₂ produzido em laboratório (método sol-gel, por exemplo), perdendo em eficiência para o TiO₂ P25.

1.1.Objetivos

O presente capítulo tem por objetivo apresentar o desenvolvimento e a caracterização de compósitos de TiO₂ contendo nanoestruturas plasmônicas de Au e Ag de morfologia controlada em quantidades menores que 1% m/m.

Propriedades ópticas, superficiais, constituição e morfologia dos materiais foram analisadas por espectroscopia UV-VIS, espectroscopia vibracional, difração de raios X, isoterma de BET e microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura (TEM e SEM).

Os compósitos apresentados neste capítulo serão empregados em processos de degradação fotocatalítica heterogênea que serão abordados nos próximos capítulos. O estudo da fotodegradação de cada corante foi realizada empregando ao menos um dos fotocatalisadores desenvolvidos, visando a análise preliminar da eficiência frente a compostos coloridos. Por fim, todos os fotocatalisadores foram empregados na fotodegradação do fenol pois este não causa a fotossensibilização do semicondutor.

2. Resultados e discussões

2.1.Extinção de radiação pelas NPs plasmônicas em suspensão e imobilizadas em P25.

2.1.a. TiO₂ P25

A absorção de radiação pelo semicondutor P25 estritamente em altas energias ($\lambda_{\text{exc}} < 385$ nm, conforme apresentado na Figura 10 (a)) resulta na excitação de elétrons (e^-) da sua banda de valência para sua BC, deixando uma vacância na BV chamada buraco (b^+ , do inglês *hole*). Essa energia mínima necessária para a formação do par e^-/b^+ é chamada energia de band-gap

(E_{gap}) e pode ser determinada a partir dos espectros de refletância do semicondutor ou de seus compósitos.

Alguns procedimentos para determinação da E_{gap} a partir dos espectros de absorção eletrônica são reportados na literatura como, por exemplo, empregado por Wodka e colaboradores [49]. Os diferentes tratamentos foram esclarecidos por López e Gómez [54] e o procedimento empregado neste trabalho foi o método Tauc ou o conhecido como método de Kubelka-Munk modificado. Neste procedimento a E_{gap} é determinada graficamente traçando uma curva tangente à curva do espectro de refletância difusa (RD) que representa o aumento da absorção de radiação pelo TiO_2 , transformado por Kubelka-Munk conforme apresentada na Equação 8.

$$F(R(\lambda)) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 8}$$

onde $F(R(\lambda))$ equivale à seção de choque (α) do material analisado e R é o valor de refletância da amostra em relação à refletância do BaSO_4 (referência). A função na forma Kubelka-Munk modificada (Equação 9) é multiplicada pela energia (E , Equação 10) e elevada a um fator n associado à transição eletrônica correspondente do material.

$$F(R(\lambda)) \approx (F(R) * E)^n \quad \text{Equação 9}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Equação 10}$$

Segundo reportado por López e Gómez, o fator n para a transição do par e^-/b^+ no TiO_2 que apresenta menor inconsistência nos valores de E_{gap} é $n=2$, correspondente à transição indireta permitida (onde há a necessidade da absorção ou emissão de um fônon para a absorção do fônon de transição para a conservação do momento).

Desta forma, a transição eletrônica no semicondutor em função da energia correspondente ao comprimento de onda, reportada pela literatura, é dada pela Equações 11 e 12.

$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad \text{Equação 11}$$

$$\alpha(h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad \text{Equação 12}$$

onde α é o coeficiente de extinção proporcional a $F(R)$, h é a constante de Planck (J.s), ν é a frequência da radiação (s^{-1}), B é a constante de absorção e E é a energia (eV). Portanto, a representação gráfica de $F(R)E^{1/2}$ em função da energia ($h\nu$) extrapolando uma curva tangente ($y = mx + b$) à absorção do TiO_2 , quando $\alpha = 0$ informa o valor de E_{gap} .

Uma reta tangente à absorção em $F(R)E^{1/2}$ foi traçada através da determinação do ponto de inflexão desta curva (determinadas pelo tratamento matemático das derivadas primeira e segunda) e considerando o primeiro e segundo termo da série de expansão de Taylor. A Figura 10 (b) apresenta a reta tangente gerada e o valor de E_{gap} obtido para o P25.

Figura 10. (A) Espectro de absorvância do catalisador P25 obtido através da transformação por Kubelka-Munk do espectro de refletância difusa; (B) Determinação da E_{gap} do P25 pelo método de Kubelka-Munk modificado.

Considerando as especificações técnicas do material P25, em que é informado que sua constituição de 25% da fase rutila e 75% da fase anatase, e considerando também a E_{gap} das fases puras (E_{gap} rutilo = 3,0 eV e E_{gap} anatase = 3,2 eV), a metodologia descrita para a determinação do valor de E_{gap} apresentou uma boa aproximação do valor esperado (mais

próximo do valor de E_{gap} da anatase), e poderá ser aplicado na determinação de E_{gap} de outras amostras baseadas neste semicondutor.

2.1.b. P25+Ag esferas

Estruturas de metais nobres em escala nanométrica apresentam oscilações coletivas dos elétrons de condução em função da radiação eletromagnética incidente (ressonância de plasmons) dependendo do tamanho e forma da nanoestrutura, e do meio que a envolve. A ressonância de plasmons resulta na extinção da radiação através da absorção e espalhamento em determinados comprimentos de onda. NPs esféricas de Ag de raio médio aproximado de 30 nm em meio aquoso apresentaram extinção máxima da radiação em 387 nm (Figura 11 interna). A adição de MPA à suspensão coloidal mantida em agitação por 6 h causou o alargamento da banda de extinção das NPs e o deslocamento de seu máximo para maior comprimento de onda (400 nm) devido à alteração do meio dielétrico envoltório da nanoesfera de Ag.

O compósito contendo P25 e nanoesferas de Ag imobilizadas à sua superfície (P25+Ag esferas) apresentou incremento de absorção na região visível do espectro eletromagnético em comparação ao P25 puro justamente pela característica de extinção da radiação pela estrutura plasmônica de Ag. No espectro RD do compósito P25+Ag esferas apresentado na Figura 11 foram decompostas as bandas de extinção das nanoesferas de Ag na região visível e de absorção do P25 na região UV pela determinação qualitativa do número mínimo de bandas encontradas que melhor descrevem a refletância obtida no P25 puro (foram encontradas 3 bandas representativas para o TiO_2 puro sendo apresentada a banda na região UV em linha tracejada azul, bandas na região visível em linhas sólidas verde preenchida e linha vermelha tracejada indica a resultante da acumulação das bandas). O número de bandas obtido para descrever a absorção do P25 puro foi mantido na decomposição da absorção na região UV

para todos os compósitos e somente a banda na região limite entre as regiões UV e visível será representada.

Figura 11. Espectro de RD do compósito P25+Ag esferas sólido com a respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectros de extinção da suspensão de nanopartículas de Ag pura e após recobrimento com MPA.

O valor do máximo de extinção das nanopartículas de Ag imobilizadas em P25 obtidos pela decomposição de bandas apresentou deslocamento para a região de menor energia (464 nm) em comparação à suspensão coloidal recoberta com MPA (400 nm). Este comportamento na ressonância de plasmons está diretamente associado a mudanças na função dielétrica no entorno das NPs havendo alteração do meio de aquoso para ar em contato com NPs de P25.

É interessante observar que na região limite entre o UV e o visível há a sobreposição das bandas decompostas do P25 e das nanopartículas de Ag. Esta região onde a banda de extinção (absorção e espalhamento) da radiação pelas nanopartículas de Ag sobreposição-se à banda de absorção do P25 (excitação do par e^-/h^+) é de considerável importância no âmbito do aumento da eficiência fotocatalítica sob radiação visível. A “cauda” da banda de extinção das nanopartículas de Ag sobreposta à banda de absorção do P25 representa a intensificação local do campo eletromagnético com energia ainda equivalente à excitação do P25, e assim, assume-se que sua atuação será benéfica para a geração de pares e^-/h^+ sob radiação visível.

A E_{gap} para o compósito P25+Ag esferas foi determinada seguindo a metodologia descrita para o P25 sendo obtido um valor de E_{gap} de 3,18 eV, próximo ao valor do P25 puro.

É possível afirmar que o procedimento de imobilização de NPs Ag não causou alterações na diferença de energia entre a BV e a BC do TiO_2 , e a excitação do TiO_2 ainda ocorre na região UV.

2.1.c. P25+Ag fotorreduzidas

Na Figura 12 está apresentado o espectro RD do composto P25+Ag fotorreduzida. A banda em 492 nm está relacionada ao LSPR das nanopartículas de Ag fotorreduzidas na superfície do P25.

Figura 12. Espectro de RD do composto P25+Ag fotorreduzida e com sua respectiva decomposição de bandas (somente uma banda da decomposição de bandas do TiO_2).

A sobreposição da banda de LSPR e de excitação do TiO_2 no limite de energia mínima no UV indica que a intensificação do campo eletromagnético próxima à superfície devido às NPs Ag pode ser benéfica na fotodegradação catalisada por este material. A E_{gap} calculada para este material encontra-se em 3,26 eV e indica que alterações na eficiência de fotocatalise deste material em relação ao P25 não está relacionada à mudanças na diferença de energia entre as BC e BV do semiconductor.

Outra possibilidade que permite o aumento da eficiência deste composto sob irradiação UV é o contato entre as partículas de Ag e TiO_2 , que possibilita a transferência de cargas entre os materiais.

2.1.d. P25+Ag fios

A análise dos espectros de RD e determinação de E_{gap} dos compósitos contendo nanofios de Ag e nanoesferas de Ag recobertas com SiO_2 foi realizada de maneira análoga ao compósito P25+Ag esferas. O espectro de extinção dos nanofios de Ag está inserido na Figura 12 e apresenta máximos em 349 nm, 384 nm e um fundo de extinção ao longo de toda a região visível, atribuídas à ressonância de plasmon das secções transversal e longitudinal dos nanofios, respectivamente. As imagens SEM serão apresentadas mais adiante neste capítulo para melhor visualização da morfologia destas NPs.

Para obtenção do nanocompósito P25+Ag fios, as etapas do procedimento de imobilização das partículas apresentado para as esferas foi empregada em ordem inversa. Neste caso as partículas de P25 foram recobertas com MPA e adicionadas aos nanofios de Ag conforme descrito na seção experimental e, portanto, não foram estudadas modificações no espectro de extinção dos nanofios de Ag como observado para as nanoesferas de Ag.

Após a imobilização dos nanofios de Ag em P25, o espectro RD do compósito P25+Ag fios apresentou o aumento do fundo de reflectância em toda a região visível em comparação ao P25 puro, devido à ressonância de plasmon de secções longitudinais de fios de ordem nanométrica, além do máximo de extinção em 478 nm referente à ressonância de plasmon da secção transversal dos nanofios (Figura 13).

Figura 13. Espectro de RD do compósito P25+Ag fios sólido e sua respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectro de extinção da suspensão de nanofios de Ag não modificados.

A decomposição de bandas no espectro de RD foi realizada conforme descrito para o compósito P25+Ag esferas. Analogamente, a região limite entre o UV e o visível apresentou sobreposição das bandas de absorção do P25 e de extinção dos nanofios de Ag. O valor de E_{gap} obtido foi 3,14 eV, que apesar de apresentar-se um pouco menor que o valor obtido para o P25 puro, a curva tangente pode ter sofrido uma leve alteração pois a sobreposição das bandas de absorção causaram uma leve deformação do formato da banda. No entanto, ainda indica que a excitação do TiO_2 encontra-se na região UV e a adição dos nanofios de Ag não alterou significativamente a diferença de energia entre BV e BC do TiO_2 .

2.1.e. P25+Ag@SiO_2

O espectro de extinção da suspensão coloidal contendo NPs de Ag esféricas recobertas com uma camada de sílica (Ag@SiO_2) apresentou máximo de extinção em 435 nm (espectro UV-VIS inserido na Figura 14). Embora as nanoesferas de Ag apresentadas na Figura 11 possuam máximo de extinção em menores comprimento de onda (387 nm) que as NPs Ag@SiO_2 , tais NPs se diferem quanto à dimensão pois as nanoesferas apresentam diâmetro médio de 30 nm enquanto que as NPs Ag@SiO_2 apresentam diâmetro médio de 50 nm, e ao

meio envoltório das NPs que no caso das nanoesferas de Ag encontram-se em meio aquoso contendo estabilizantes e no caso das NPs Ag@SiO₂ as partículas estão envolvidas por sílica em meio aquoso.

Ambas as propriedades mencionadas (dimensão e meio envoltório) resultam no deslocamento do máximo de extinção das estruturas plasmônicas. Quanto maior a dimensão da NP mais deslocada a ressonância de plasmons para maiores comprimentos de onda. Partículas de grandes dimensões apresentam ressonância de plasmons com maiores ordens como quadrupolos, por exemplo, com ressonância de plasmons de menor energia resultando na extensão da extinção para maiores comprimentos de onda.

Por outro lado, quanto maior o índice de refração em torno da NP (maior constante dielétrica) mais deslocada a ressonância de plasmons para maiores comprimentos de onda causando também um perfil mais alargado da banda de extinção da radiação. No caso das NPs Ag@SiO₂, tanto a dimensão quanto o dielétrico em torno das NPs (que serão visualizados e discutidos mais adiante neste capítulo, no item Microscopias Eletrônicas de Varredura e de Transmissão) resultam no deslocamento da ressonância de plasmons para maiores comprimentos de onda.

O compósito de P25+Ag@SiO₂ foi analisado por espectroscopia RD (Figura 14), e as bandas referentes ao P25 foram decompostas conforme descrito para as nanoesferas de Ag. A linha base da refletância no visível deslocada para cerca de 93% foi observada assim como no compósito P25+Ag fios, além do máximo de extinção no visível em 435 nm que não sofreu deslocamento significativo.

O máximo de extinção é resultante da ressonância de plasmon dipolar das estruturas plasmônicas envolvidas em uma camada sílica de espessura considerável causando o distanciamento entre a estrutura plasmônica e o P25 (com maior constante dielétrica que a sílica).

Figura 14. Espectro de RD do compósito P25+Ag@SiO₂ sólido e sua respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectro de extinção da suspensão coloidal aquosa das NPs de Ag@SiO₂.

Assim como nos outros dois compósitos apresentados (nanoesferas e nanofios de Ag), a região UV/VIS limite apresenta a sobreposição das bandas de absorção do P25 e de extinção das NPs Ag@SiO₂. Analogamente aos demais compósitos apresentados, a sobreposição das bandas poderá causar a intensificação do campo eletromagnético na superfície do semiconductor, auxiliando no número de eventos de geração de pares e^-/h^+ . Por outro lado, a camada isolante de SiO₂ impede processos de transferência de cargas entre a NP de TiO₂ e de Ag.

A E_{gap} do compósito P25+Ag@SiO₂ foi determinada em 3,22 eV, valor próximo ao obtido para o P25 puro e que, portanto, indica que a excitação do TiO₂ ainda ocorrerá na região do UV e que não houve alteração na diferença entre as energias das BV e BC do P25.

2.1.f. P25+Au esferas

O espectro de extinção das nanoesferas de Au em suspensão aquosa apresenta máximo em 525 nm, conforme espectro UV-VIS inserido na Figura 15. Após o processo de imobilização das nanoesferas de Au no P25, o máximo de extinção de plasmon sofreu deslocamento para 552 nm, conforme apresentado na Figura 15. Assim como discutido nas

seções anteriores, este deslocamento em relação ao material nanoparticulado em suspensão aquosa é previsto devido à mudança do índice de refração do meio que envolve a NP, uma vez que em suspensão esse meio é aquoso e quando imobilizada em NPs de TiO_2 , esse meio passa a ser a interface TiO_2 e ar, sendo a constante dielétrica do ar menor que a da água e do TiO_2 maior que a da água (índice de refração da água $n = 1,333$, do ar $n = 1,0003$, do TiO_2 ver Equação 3 e Figuras 3 (A) e (B)).

Figura 15. Espectro de RD do composto P25+Au esferas sólido e sua respectiva decomposição de bandas. Gráfico inserido: espectro de extinção da suspensão coloidal das NPs de Au.

A região UV/visível limite de absorção (excitação) do TiO_2 sofre sobreposição em menor intensidade com a banda de extinção de plasmões das NPs de Au (Figura 15) comparada à sobreposição com a banda de extinção das NPs de Ag. Contudo, o máximo de extinção das NPs de Au ocorre em comprimentos de onda de energia insuficiente para excitação do TiO_2 , e mesmo havendo a pequena excitação do P25 no limite de absorção ($\lambda \sim 390$ nm) sob radiação visível não é esperada grande eficiência de degradação de compostos orgânicos.

2.1.g. *NanoTiO₂*

A determinação da E_{gap} do nanoTiO₂ está apresentada na Figura 16.

Figura 16. (A) Espectro de absorvância do catalisador nanoTiO₂ obtido através da transformação por Kubelka-Munk a partir do espectro de RD. (B) Determinação da E_{gap} do nanoTiO₂ pelo método Kubelka-Munk modificado.

O espectro RD do nanoTiO₂ apresentou uma relação sinal/ruído muito baixa na região de excitação do TiO₂, conforme apresentado na Figura 16 (A) possivelmente atribuída ao procedimento experimental de aquisição do espectro RD. Desta forma, as derivações de primeira e segunda ordem na expansão de Taylor para obtenção dos parâmetros a serem utilizados apresentaram-se bastante ruidosos e, conforme apresentado na Figura 16 (B), deram origem à uma reta tangente à inclinação da curva de $F(R)E^{1/2}$ versus E com considerável desvio próximo da intersecção com o eixo das abcissas.

Portanto, o valor obtido para o nanoTiO₂ pela curva resultante do procedimento matemático forneceu o valor de E_{gap} = 3,16 eV e o valor obtido traçando manualmente uma reta tangente à curva de $F(R)E^{1/2}$ versus E foi de E_{gap} = 3,18 eV. Ambos os valores de E_{gap} do nanoTiO₂ se aproximam do valor de E_{gap} da anatase e, embora o ruído no espectro RD, é possível afirmar que o nanoTiO₂ é constituído em sua maioria pela fase anatase.

2.2.Efeito do dielétrico na ressonância de plasmon

Estruturas plasmônicas apresentam alta sensibilidade ao ambiente em que se encontram, o dielétrico. Esta sensibilidade é empregada na detecção de moléculas aderidas à

sua superfície plasmônica como, por exemplo, em SPR (do inglês *Surface Plasmon Resonance*), devido ao deslocamento do máximo da frequência de ressonância de plasmons em resposta à mudança no índice de refração.

Em nosso estudo, o máximo de LSPR das as NPs plasmônicas imobilizadas em P25 apresentaram deslocamento em relação às mesmas NPs em suspensão aquosa devido à mudança de dielétrico (de água para ar) e também devido ao contato com as partículas de TiO_2 .

A influência de uma superfície não plasmônica adjacente à nanoestrutura plasmônica em um meio dielétrico não-homogêneo em torno da nanoestrutura resulta na alteração na frequência de ressonância de plasmon localizada. Em duas estruturas plasmônicas adjacentes (duas NPs metálicas ou uma NP em uma superfície metálica, por exemplo) ocorre o acoplamento de plasmons que leva à intensificação do campo eletromagnético resultante.

No caso de uma NP plasmônica e uma superfície dielétrica adjacente, a LSPR induz uma “projeção” de cargas cuja magnitude é proporcional a um fator $\rho = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$, onde ϵ é a permissividade relativa do substrato dielétrico.[55] Assim, quando $\epsilon \rightarrow \infty$, $\rho \rightarrow 1$ e resulta na geração de um dipolo na superfície do dielétrico equivalente ao da nanoestrutura plasmônica. [56] Em uma NP metálica e uma NP semicondutora, por exemplo, $\rho < 1$. No dielétrico semicondutor são geradas pequenas unidades dipolares que correspondem, em sua totalidade, à projeção do dipolo elétrico da NP plasmônica.

Esta “projeção” no semicondutor influencia na ressonância dipolar do plasmon na NP plasmônica, resultando na hibridização da ressonância de plasmons semelhante ao acoplamento entre duas estruturas plasmônicas. [56] Mesmo em uma partícula esférica, ou seja, isotrópica e que possui três ressonância dipolares degeneradas, a redução de simetria do campo elétrico induzida pela presença do dielétrico adjacente resulta na divisão desses modos

em duas ressonâncias distintas correspondentes à ressonância dipolar paralela e perpendicular ao substrato (Figura 17 (A) e (B)). [55, 56]

Figura 17. Representação esquemática da distribuição dipolar de uma estrutura plasmônica sobre a superfície de TiO₂ (constante dielétrica maior que a do ar) (A) campo incidente p-polarizado e (B) campo incidente s-polarizado. [55] e [56] modificada.

O campo elétrico que incide sobre a nanoestrutura plasmônica e resulta da oscilação coletiva de seus elétrons de condução gera o deslocamento de cargas no interior do material dielétrico dando origem a uma força restauradora sob a oscilação de plasmons. No caso da radiação com polarização paralela à superfície (p-polarizada, Figura 17 (A)), o dipolo projetado está orientado na direção oposta ao dipolo da nanopartícula causando uma interferência destrutiva. Assim, o acoplamento do plasmon e a projeção de cargas no dielétrico resulta na diminuição do momento de dipolo efetivo neste modo.

Sob radiação com polarização perpendicular à superfície (s-polarizada, Figura 17 (B)), o dipolo projetado está orientado na mesma direção que o dipolo da NP, sendo que o acoplamento é mais forte e a ressonância dipolar da NP é intensificada devido à interferência construtiva e resultando no deslocamento do máximo do LSPR para maiores comprimentos de onda. [55] No interior do dielétrico são gerados pequenos dipolos elétricos que respondem à oscilação de plasmon externa. Assim, a oscilação das unidades de dipolo elétrico respondem em cadeia ao campo elétrico induzido propagando este campo elétrico para o interior da NP

dielétrica. O campo elétrico resultante das unidades de dipolo elétrico do interior do dielétrico atua sobre a oscilação de plasmon da NP metálica, o que resulta na assimetria da banda de LSPR.

Para uma NP plasmônica envolvida por um dielétrico uniforme não ocorre tal hibridização devido à degenerescência dos modos dipolares havendo somente o deslocamento da ressonância de plasmon energias devido à mudança da permissividade.

Este comportamento de interferência é classificado como ressonância de Fano, a qual é caracterizada pela assimetria do perfil espectral (não-Lorentziana) originada da interferência destrutiva entre modos de ressonância claros e escuros (ou, no experimento primordial de emissão de luminescência associadas à emissão atômica, modos largos e estreitos). [56] Seu nome vem de Ugo Fano, o qual foi o primeiro a sugerir esta descrição teórica. Tais interações destrutivas suprimem a amplitude próxima à frequência do modo mais estreito (ou modo claro, no caso do LSPR) e dá origem a um espectro caracterizado por uma forma assimétrica. [57]

Em nossos estudos, e em colaboração com o pós-doutorando Dr. Diego P. dos Santos, foram desenvolvidos cálculos de absorção e espalhamento de um sistema contendo uma NP plasmônica (Ag de 20 nm e Au de 30 nm de diâmetro) distanciado em 1 nm da superfície de uma NP de TiO₂ de 50 nm de diâmetro empregando DDA (do inglês *Discrete Dipole Approximation*). A polarização do campo eletromagnético aplicado nos cálculos foi aplicada perpendicular à superfície, conforme o ilustrado na Figura 17 (B). O intuito desta análise foi a verificação do comportamento do LSPR da NP de Ag e de Au na superfície de TiO₂ em água (mimetizando o sistema catalítico de avaliação do material desenvolvido) por meio de cálculos e sua comparação com o mesmo sistema obtido experimentalmente, porém devido à limitação experimental em obter espectros RD em solução aquosa, este último foi obtido em ar.

As Figuras 18 (A) e (B) apresentam os espectros teóricos de absorção e de espalhamento das NPs de Ag e Au em superfície de TiO_2 em meio aquoso e as Figuras 18 (C) e (D) apresentam os espectros de extinção obtidos experimentalmente em suspensão aquosa e de RD transformada por Kubelka-Munk do composto em ar.

Figura 18. (A) e (B) Espectros UV-VIS (coeficientes de absorção e de espalhamento) teóricos para uma NP plasmônica de Ag e de Au respectivamente na superfície de TiO_2 em meio aquoso. (C) e (D) Espectros UV-VIS das suspensões coloidais aquosas de Ag e Au (linha preta) e transformada de Kubelka-Munk (linha vermelha) a partir dos espectros de RD dos compostos de P25 em ar contendo a NP plasmônica para os compostos de Ag (linha azul corresponde ao LSPR após a decomposição de bandas) e Au, respectivamente. A escala das ordenadas está desconsiderada nestes espectros para fim de comparação do perfil espectral das amostras.

Os espectros experimentais de extinção da radiação (absorção e espalhamento da radiação) das NPs em suspensão coloidal foram obtidos em modo de transmitância e são equivalentes aos espectros de coeficiente de absorção dos cálculos DDA apresentados. Os espectros de extinção dos compostos de P25+NPs metálicas foram obtidos em modo de refletância por RD (transformada de K-M) e são equivalentes aos espectros de coeficiente de

espalhamento calculados no DDA (campo distante, mensurado em um ponto fora da partícula). Assim, os resultados obtidos por DDA apresentados nas Figuras 18 (A) e (B) corroboram qualitativamente com os resultados experimentais apresentados nas Figuras 18 (C) e (D) respectivamente.

Além do deslocamento do máximo de extinção dos compósitos para maiores comprimentos de onda em relação ao máximo de extinção dos colóides, os perfis da banda de extinção dos compósitos apresentaram assimetria. Não foi possível verificar a assimetria diretamente do espectro RD no compósito com NPs de Ag, pois a banda referente à extinção de plasmon se sobrepõe à banda de excitação do P25 e a decomposição de banda é realizada empregando funções Lorentzianas. Contudo, seu deslocamento pode ser observado. O resultado experimental empregou radiação não-polarizada e resultou na soma de efeitos p- e s-polarizada dando origem à uma banda de extinção mais alargada e assimétrica, melhor observada no compósito P25+Au esferas devido à geração das unidades de dipolo no interior do dielétrico, causando a oscilação em cadeia do campo.

2.3.Intensidade de radiação na superfície do P25 induzida por LSPR

A partir dos cálculos DDA de extinção da radiação dos compósitos P25+Ag esferas, P25+Ag@SiO₂ e P25+Au esferas foram construídas as figuras teóricas da intensidade de radiação resultante $(\mathbf{E}/\mathbf{E}_0)^2$ nos máximos de LSPR das NPs de Ag (Figura 19 (A)) e das NPs de Ag@SiO₂ (Figura 19 (B)) e em duas regiões do espectro eletromagnético para a NPs de Au (região de mínima energia para excitação do TiO₂ na Figura 19 (C) e região de máximo do LSPR da NP Au na Figura 19 (D)).

Figura 19. Intensidade da radiação resultante normalizada pela intensidade da radiação incidente para (A) composto P25+Ag esfera sob excitação em 434 nm; (B) composto P25+Ag@SiO₂ sob excitação em 444 nm; (C) e (D) composto P25+Au esfera sob excitação em 434 nm e 538 nm respectivamente.

Os sistemas P25+NPs Ag esferas e P25+Ag@SiO₂ possuem máximo de LSPR em comum com a energia mínima para excitação do TiO₂, conforme os espectros de absorção e espalhamento teóricos e experimentais nas Figuras 18 (A) e (C). A intensidade de radiação do campo eletromagnético incidente no composto P25+Ag esfera alcança intensificação de cerca de 10^3 vezes na superfície do TiO₂ ($(E/E_0)^2 \approx 10^3$; aumento de cerca de 32 vezes do campo elétrico incidente). A figura evidencia teoricamente a penetração do campo eletromagnético resultante na partícula de TiO₂, em concordância com o aumento da eficiência na degradação fotocatalítica sob radiação visível que será apresentado no Capítulo 5.

O compósito P25+Ag@SiO₂, na Figura 19 (B), também apresenta aumento da intensidade de radiação na frequência de plasmon, a qual atua sobre a eficiência fotocatalítica sob radiação visível. No cálculo DDA foi empregado espaçamento de 4 nm entre a partícula plasmônica e o semiconductor, e este espaçamento devido à camada de SiO₂ diminui a intensidade da radiação sobre a partícula de TiO₂, uma vez que a intensidade do campo eletromagnético é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as partículas. Neste cálculo também foi alcançado $(E/E_0)^2$ um pouco menor que na ordem de $10^{2,5}$ na superfície da partícula de TiO₂ (aumento de cerca de 20 vezes no campo eletromagnético).

No caso do compósito P25+Au esferas, a intensidade de radiação em frequência comum com a excitação do TiO₂ (Figura 19 (C)) apresentou aumento de $(E/E_0)^2$ um pouco maior que 10^1 , ou seja, aumento de cerca de 3,16 vezes o campo incidente. Esta intensificação é muito pequena em comparação à intensificação gerada pelas NPs de Ag. Na região de máximo de LSPR da NP de Au é alcançado $(E/E_0)^2$ de aproximadamente $10^{2,3}$ (Figura 19 (D)), ou seja, intensificação de E/E_0 de cerca de 15 vezes, no entanto, a energia correspondente ao comprimento de onda de 538 nm (aproximadamente 2,30 eV) é menor que a E_{gap} do TiO₂ (3,20 eV) e não causa a excitação do par e^-/h^+ . Assim, para este compósito, é esperado que haja um pequeno aumento da eficiência fotocatalítica referente somente ao aumento na intensidade de radiação no comprimento de onda comum à energia mínima de excitação do TiO₂.

2.4. Espectros Raman

Informações estruturais dos semicondutores foram obtidas através de espectroscopia Raman. Na Figura 20 estão apresentados os espectros Raman do P25 e dos diversos compósitos de P25+Ag NPs desenvolvidos na tese.

Figura 20. Espectros Raman do nanoTiO₂, do P25 puro e dos compósitos de P25 contendo estruturas plasmônicas de Ag. Linhas verticais tracejadas indicam as posições das bandas da fase rutila. ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$)

As bandas presentes no espectro Raman do P25 na Figura 20 em 395 (b_{1g}), 514 (a_{1g} , b_{1g}) e 637 cm^{-1} (e_g) estão atribuídos à fase anatase, e as bandas em 445 cm^{-1} (E_g) e 610 cm^{-1} (A_{1g}) à fase rutila, sendo este último sobreposto à banda da anatase em 636 cm^{-1} . [58] O espectro Raman do nanoTiO₂ apresentou as bandas referentes à fase anatase e a ausência das bandas referentes à fase rutila (posições indicadas pelas linhas verticais tracejadas). Os compósitos à base de P25 apresentaram as bandas das fases anatase e rutila, e nenhum deslocamento significativo foi observado nas bandas Raman dos compósitos após o procedimento de imobilização das nanoestruturas plasmônicas de Ag, uma vez que o procedimento experimental desenvolvido é brando e não envolveu variações de temperatura ou pressão (condições necessárias para transição de fase). É interessante destacar que, dentre os compósitos contendo NPs plasmônicas, o P25+Ag@SiO₂ foi o único que apresentou uma

banda intensa em 237 cm^{-1} referente ao estiramento Ag–O da ligação da Ag com a sílica, confirmando a presença da camada de SiO_2 . [59]

Conforme descrito na seção experimental (Capítulo 2, seção 2.4.b), para a preparação do compósito contendo $\text{P25}+\text{Ag}@\text{SiO}_2$ foi realizada a modificação da superfície do P25 com um grupo silano objetivando obter uma superfície ativa para adsorção em sílica que recobre as NPs de Ag. Para isto, a superfície do TiO_2 foi inicialmente modificada com um ácido dicarboxílico (ácido oxálico) seguida da reação do grupo funcional ácido carboxílico disponível com uma amina primária que possui uma terminação silano (APTMS). O procedimento está representado simplificado no Capítulo 2 (Figura 5, seção 2.4.b) e mais detalhadamente em três etapas na Figura 21.

Figura 21. Representação esquemática da imobilização das NPs $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ em P25.

A interação entre ácido oxálico e TiO_2 foi reportada por diversos grupos de pesquisa [60-62], através de cálculos, isothermas de adsorção e espectroscopia IR. Os estudos de adsorção do ácido oxálico em TiO_2 concordam na interação do grupo ácido carboxílico

desprotonado de forma monodentada com a superfície do TiO_2 , deixando livre a outra terminação ácido protonada neste pH, concluindo a etapa 1 do procedimento de imobilização de NPs Ag@SiO_2 .

A reação da amina primária com o ácido carboxílico mediada por EDC foi realizada na etapa 2, gerando um grupo amida. Após a adição de todos os reagentes e das NPs Ag@SiO_2 na etapa 3 de preparação do compósito P25+Ag@SiO_2 , duas alíquotas da suspensão foram separadas e filtradas para acompanhamento do processo de imobilização das NPs por espectroscopia vibracional. Na Figura 22 estão apresentados os espectros Raman do P25+Ag@SiO_2 do procedimento interrompido após 3 h e após 1 dia da adição das NPs Ag@SiO_2 ao P25 modificado com ácido oxálico/APTMS.

Figura 22. Espectros Raman do compósito P25+Ag@SiO_2 com interrupção do procedimento de imobilização após 3 h e após 1 dia da adição das Ag@SiO_2 ao P25 modificado com ácido oxálico/APTMS. ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$)

No espectro Raman da alíquota interrompida por lavagem após 3 h da adição das NPs Ag@SiO_2 está evidenciada a presença do TiO_2 através das bandas na região entre 394 e 637 cm^{-1} e da NP de Ag@SiO_2 através da banda em 237 cm^{-1} , correspondente ao estiramento Ag-O . Está também presente o ácido oxálico evidenciado pela banda em 1241 cm^{-1} (estiramento simétrico do C=O do grupo O-C=O combinado à deformação angular semelhante à forma livre não-protonada) [60-62], contudo esta banda apresenta baixa intensidade devido à baixa

concentração do grupo carboxila na superfície do TiO_2 . As bandas relacionadas ao APTMS estão representadas pelo estiramento C–C em 1073 cm^{-1} , modos *twist* dos grupos CH_2 em 1142 e 1179 cm^{-1} e deformação angular em C–H em 1436 cm^{-1} . [63] A formação do grupo amida foi confirmada pelo surgimento das bandas em 1586 cm^{-1} referente ao estiramento C=O da amida I sobreposto ao modo *bending* do N–H fora de fase acoplado ao estiramento C–N da amida II e em 1392 cm^{-1} referente ao *bending* simétrico (flexão, em fase) no carbono alfa em relação ao grupo amida (amida III no estudo vibracional de peptídeos). [64, 65] A presença das principais bandas de todos os reagentes adicionados sugere sua mistura física em solução após 3 h de interação.

Após 1 dia da adição das NPs de Ag@SiO_2 ao TiO_2 efetuada a lavagem deste material e havendo a remoção de grande parte do excesso de reagentes em solução, resulta majoritariamente em P25 e NPs Ag@SiO_2 propriamente imobilizados. As bandas Raman da molécula que conecta o TiO_2 às NPs de Ag@SiO_2 apresentaram baixa intensidade devido à sua baixa concentração. A formação do grupo amida é confirmada pela presença das bandas de amida I e II em 1623 cm^{-1} com um ombro pouco intenso referente ao estiramento C=O e à combinação do *bending* fora de fase do grupo NH com o estiramento CN respectivamente, e da banda de amida III em 1351 cm^{-1} referente à combinação do *bending* em fase do grupo NH com o estiramento CN. [64-66]

Desta forma, a espectroscopia Raman levou à confirmação de que após 3 h de reação grande parte dos reagentes ainda se encontra misturados fisicamente e este período de reação foi insuficiente para completar o procedimento de imobilização das estruturas plasmônicas de SiO_2 enquanto que após 1 dia de reação foi evidenciada a presença das NPs Ag@SiO_2 e do grupo amina, confirmando sua imobilização covalente em TiO_2 .

2.5. Composição e área superficial dos compósitos

Técnicas como XRD, ICP-AES e isoterma BET foram empregadas na determinação da composição (polimorfos de TiO_2 , presença e quantificação de metais), tamanho de grão, área superficial e diâmetro de poro dos compósitos. O tamanho médio de grão ou cristalito pode ser obtido a partir dos difratogramas de raios X e através da equação de Scherrer (Equação 13):

$$\langle D \rangle = \frac{0,89 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \text{Equação 13}$$

onde a constante 0,89 depende da simetria da reflexão e este valor é largamente empregado na literatura sobre TiO_2 , λ é o comprimento de onda do raio X incidente ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), β é a largura à meia altura do pico, θ é o ângulo de difração do polimorfo estudado e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio da partícula. Os difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 23.

Figura 23. Difratogramas de raios X do nanoTiO₂, do P25 e dos compósitos de P25+Ag e P25+Au.

Nos difratogramas de raios X dos compósitos estão presentes os picos correspondentes aos principais polimorfos do TiO_2 , anatase e rutila, conforme a comparação com o P25 (difratograma na base da Figura 23). Nos difratogramas dos compósitos não são observadas

os picos de Ag ou Au cristalinos ou SiO₂ pois a quantidade destes materiais na amostra é muito baixa, conforme os resultados obtidos por ICP-AES apresentados na Tabela 2 juntamente às informações obtidas por BET e o tamanho de partícula obtido pela equação de Scherrer para o pico da anatase (25°, por se tratar do polimorfo em maior quantidade na amostra).

Tabela 2. Propriedades do TiO₂ nos compósitos plasmônicos preparados.

<i>Técnica →</i>	<i>XRD</i>	<i>BET</i>		<i>ICP-AES</i>	
<i>Informação →</i>	<i>Diâmetro de partícula (nm)</i>	<i>Área superficial (m²/g)</i>	<i>Raio de poro (nm)</i>	<i>% Ag</i>	<i>% Au</i>
<i>NanoTiO₂</i>	19,6	79,5	5,19	-	-
<i>P25</i>	26,3	45,2	1,77	-	-
<i>P25+Au esferas</i>	33,5	54,8	1,94	-	0,085
<i>P25+Ag esferas</i>	30,9	61,6	1,58	0,063 ± 0,001	-
<i>P25+Ag fotorred.</i>	30,6	57,8	2,75	0,062 ± 0,001	-
<i>P25+Ag fios</i>	31,2	35,7	1,66	0,374 ± 0,003	-
<i>P25+Ag@SiO₂</i>	35,4	38,6	2,47	0,1039 ± 0,0001	-

De acordo com a Tabela 2 os compósitos P25+Ag esferas ou P25+Ag fotorreduzida possuem cerca de 0,06% em massa de Ag. Embora esta porcentagem seja muito baixa em termos de material plasmônico, o emprego de grande quantidade de Ag não é interessante para fins de pesquisa ou aplicações práticas devido ao alto custo deste material. Além deste fato, estas amostras apresentaram ressonância de plasmon com intensidade considerável para os ensaios de fotocatalise conforme os espectros de RD e a literatura consultada indica que esta quantidade de material plasmônico já apresenta melhoria na eficiência fotocatalítica sob radiação UV. [67]

Os compósitos com menor quantidade de Ag e de Au imobilizada (P25+Au esferas, P25+Ag esferas e P25+Ag fotorred.) possuem áreas superficiais de 55, 62 e 58 m² respectivamente, ou seja, maiores que a área superficial do P25 puro.

Os compósitos P25+Ag fios e P25+Ag@SiO₂ possuem quantidade de Ag em cerca de uma ordem de grandeza maior que no compósito P25+Ag esferas (respectivamente 0,10 e 0,37 %), pois estas nanoestruturas de Ag apresentam morfologia e dimensão distintas que intrinsecamente requer o aumento da quantidade de Ag na amostra. Estes compósitos possuem menores áreas superficiais que o P25 puro – 35 e 38 m² respectivamente.

Portanto, a área superficial obtida para todos os compósitos foi inversamente proporcional à quantidade de Ag ou Au imobilizada, sendo possível relacionar a pouca quantidade de metal à maior disponibilidade de sítios para adsorção de N₂ ao TiO₂.

A quantidade de Au no compósito P25+Au esferas está na mesma ordem de grandeza que a quantidade de Ag no compósito P25+Ag esferas. Sua área superficial e diâmetro de partículas também são comparáveis. Assim, é possível realizar comparações sobre a eficiência catalítica considerando que somente a ressonância de plasmon constitui diferença entre os compósitos.

Quanto à dispersão dos compósitos em suspensão, deve ser considerado que o procedimento de imobilização das NPs plasmônicas empregou o TiO₂ P25 e a adição de ácidos orgânicos fracos. A literatura indica que em pH de solução abaixo ou acima do pH do ponto de carga zero do TiO₂ (TiO₂ mássico pH_{zcp} = 5,9) a suspensão de TiO₂ é mantida estável e sem agregação pois ocorre a formação de uma dupla camada elétrica na superfície do catalisador que resulta na repulsão coulômbica das partículas. [62] Conforme o ajuste do pH da solução para o pH_{zcp}, as cargas repulsivas entre as partículas vão diminuindo e resultam em agregação.

O P25 puro em suspensão aquosa sob agitação durante 60 min protegido da luz apresentou pH = 5,3. Os compósitos P25+Ag esferas e P25+Ag fotorreduzidas nas mesmas condições resultaram em pH final entre 4,0 e 4,8 (sendo o pH da água desionizada = 5,8 – 5,9), ou seja, o pH da suspensão aquosa desses compósitos ficou abaixo do pH_{zcp} definido para o TiO_2 e abaixo do pH regular de suspensão de P25. O pH da suspensão aquosa dos compósitos P25+Ag fios e P25+Ag@ SiO_2 ficou entre 5,2 e 5,3 após 60 min de agitação protegido da luz, portanto um pouco abaixo do valor de pH_{zcp} do TiO_2 e exatamente o valor do pH da suspensão de P25.

Portanto, os procedimentos para imobilização de NPs desenvolvidos em que foi empregada modificação das NPs Ag com ácidos orgânicos fracos (NPs Ag esferas contendo MPA e NPs Ag fotorreduzida obtida a partir de acetato de Ag) ao serem ressuspensos em água diminuem o pH da suspensão indicando que as funções ácido estão disponíveis para interação com as moléculas de água no primeiro caso, e que as cargas geradas no processo de adsorção do acetato de Ag mantiveram íons H^+ adsorvidos ao P25 por atração eletrostática e que foram liberados quando o compósito é ressuspendido. A repulsão coulômbica em ambos os compósitos os mantém relativamente dispersos.

Em contrapartida, os compósitos que empregaram a modificação da superfície do P25 (P25 com MPA e P25 com ácido oxálico) não alteram o pH da suspensão em relação ao P25 por motivos distintos: i) no P25+Ag fios a superfície do P25 foi modificada com um ácido contendo uma terminação tiol, o qual não influencia no pH da suspensão; ii) no P25+Ag@ SiO_2 a superfície do P25 foi modificada com um ácido dicarboxílico e este ácido pode ter interagido com dois sítios de TiO_2 não restando terminações ácido para influenciar o pH da suspensão. Nestes casos é possível que haja agregação das partículas e menor área superficial.

O diâmetro de partícula dos compósitos foi obtido por XRD e a equação de Scherrer. Os diâmetros de partícula foram equivalentes ao diâmetro de partícula do P25 puro, conforme esperado, uma vez que o procedimento não envolveu transição de fase ou qualquer modificação na composição das partículas de P25. O raio de poro nos compósitos manteve-se igual ou maior que o raio de poro do P25 puro, ou seja, não houve diminuição do raio de poro. Esta característica é benéfica em termos de catálise heterogênea, pois facilita a dinâmica do material degradado pela entrada e saída nos poros durante a reação.

De acordo com o XRD apresentado na Figura 23 e com principais características apresentadas na Tabela 2, o nanoTiO₂ é um composto cristalino constituído majoritariamente da fase anatase (ausência da fase rutila), possui menor diâmetro de partícula que o P25 (19 nm), maior área superficial (79 m²) e maior raio de poro (5 nm). Tais características são teoricamente benéficas para catálise heterogênea, no entanto a literatura apresentou que a mistura de fases anatase e rutila apresenta maior eficiência catalítica que as fases puras [17, 68]. Portanto, é esperado que a atividade catalítica do nanoTiO₂ seja menor em relação ao P25. Por esse motivo, as fotodegradações catalisadas por nanoTiO₂ não serão apresentadas no presente manuscrito.

2.6. Imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura

2.6.a. P25+Ag esferas

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram de grande importância na avaliação estrutural dos compósitos de P25 e Ag. As Figuras 24 (A) e (B) apresentam as imagens SEM, TEM e TEM com alta resolução do compósito P25+Ag esferas.

Figura 24. (A) Imagens do compósito P25+Ag esferas por (a) SEM; (b) TEM com EDS da partícula destacada; (c) TEM em alta resolução com transformada de Fourier da partícula indicada. (B) TEM em alta resolução e EDS em duas regiões distintas (pequenas partículas de Ag indicadas com setas).

A imagem SEM na Figura 24 (A)-(a) é inconclusiva quanto à composição do compósito, uma vez que as dimensões das NPs de Ag podem ser da mesma ordem de grandeza que as NPs de TiO_2 . A imagem de TEM associada ao EDS permitiu a caracterização de nanoesferas de Ag em meio às partículas de TiO_2 , e em (b) está apresentada uma nanoesfera de Ag com diâmetro de aproximadamente 10 nm. A imagem TEM de alta resolução tratada por transformada de Fourier das partículas maiores permitiu a identificação de NP de Ag de aproximadamente 15 nm de diâmetro na Figura 24 (A)-(c) juntamente à uma partícula de P25. A partícula de Ag foi analisada pela transformada de Fourier de seus planos cristalinos observados e identificada pelos índices de Miller da Ag através do documento JCPDS 00-004-0783 para Ag e 00-021-1272 para TiO_2 anatase, as demais partículas foram identificadas como TiO_2 .

Na Figura 24 (B) estão duas imagens TEM deste compósito indicando a presença de NPs de Ag muito pequenas (diâmetro de cerca de 3 nm) na superfície de partículas de TiO_2 . O pico de EDS da Ag apresentou baixa intensidade devido ao pequeno tamanho da partícula analisada.

Estes resultados confirmam que a resposta de LSPR discutida na análise por espectroscopia RD provém de nanoesferas de Ag de diversos tamanhos, conforme indicado pelo procedimento de preparação destas partículas.

2.6.b. P25+Ag fios

O compósito P25+Ag fios foi analisado por SEM com maior facilidade que o P25+Ag esferas, uma vez que sua morfologia é de mais simples identificação. As Figuras 25 (A) e (B) apresentam as imagens SEM dos nanofios de Ag e do compósito P25+Ag fios respectivamente.

Figura 25. Imagens SEM (A) dos nanofios de Ag; (B) do compósito P25+nanofios Ag.

Os nanofios de Ag apresentados na Figura 25 (A) aparentam distribuição regular de tamanho, com seção transversal de aproximadamente 80 nm e longitudinal da ordem de micrometros. A dimensão transversal da nanoestrutura de Ag está em concordância com a presença de ressonância de plasmons em aproximadamente 384 nm em suspensão, conforme apresentado na análise por espectroscopia RD. O compósito analisado na Figura 25 (B) mostra os nanofios de Ag envolvidos por NPs de TiO₂.

2.6.c. P25+Ag@SiO₂

O recobrimento das nanoestruturas de Ag com SiO₂ foi acompanhado por TEM, conforme apresentado na Figura 26 (A) (a)-(c). O compósito P25+Ag@SiO₂ foi analisado por TEM e está apresentado na Figura 26 (B).

Figura 26. Imagens de TEM (A) das nanopartículas de Ag recobertas com SiO₂ após (a) 15 min, (b) 30 min e (c) 90 min para crescimento da camada de SiO₂; (d) região após 90 min para crescimento da camada de SiO₂; (e) EDS da amostra de 90 min. (B) do compósito P25+Ag@SiO₂ e EDS de uma região contendo Ag e de uma região ausente de Ag.

O crescimento da camada de SiO₂ da nanoestrutura de Ag de acordo com o tempo de reação (15, 30 e 90 min) está apresentado nas Figuras 26 (A) (a)-(c) aproximadas. Nos primeiros 15 a 30 min de crescimento da camada de SiO₂ (Figura 26 (A)-(a) e (b)) não é possível assegurar que toda a superfície da nanoestrutura de Ag esteja recoberta com SiO₂, haja vista a fina camada formada neste período. Em 90 min de crescimento do recobrimento apresentado nas Figuras 26 (A)-(c) e (d) foi possível assegurar que todas as estruturas de Ag estão recobertas com uma camada de aproximadamente 10 nm de SiO₂ de maneira homogênea, sendo confirmada a composição do material analisado por EDS.

A imagem TEM na Figura 26 (B) apresenta duas regiões do compósito P25+Ag@SiO₂: presença e ausência de Ag, confirmando a integridade da NP Ag@SiO₂ em meio às partículas de TiO₂. O objetivo da introdução de uma camada de SiO₂ foi sua propriedade como um isolante elétrico entre a NP de Ag e o semiconductor, evitando a

possível transferência de carga entre essas partículas durante o processo de degradação fotoinduzido.

3. Conclusões parciais

Os compósitos de P25 contendo nanoestruturas plasmônicas não apresentaram alterações em sua E_{gap} em comparação ao P25 puro conforme as análises dos espectros de RD, uma vez que os procedimentos de imobilização das nanoestruturas foram realizados em condições brandas (abaixo das condições à nível de transições de fase). Através da decomposição de bandas dos espectros RD foi revelada a sobreposição de bandas da absorção/excitação do TiO_2 no P25 com a banda de extinção de todas as nanoestruturas de Ag estudadas (Ag esferas, Ag fotorreduzida, Ag fios e Ag@SiO_2) na região limite entre o UV e o visível. No caso do compósito P25+Au esferas, embora o máximo de extinção das NPs de Au esteja em 552 nm, foi observada também uma pequena sobreposição de bandas na região limite entre o UV e o visível (região onde ainda há excitação do TiO_2).

O máximo de extinção das nanoestruturas imobilizadas em P25 apresentou significativo deslocamento em comparação à suspensão coloidal aquosa. Este efeito foi justificado pela mudança de meio dielétrico (de suspensão aquosa para ar), alterando a frequência da ressonância de plasmons. Também foi notado o efeito da assimetria da banda de extinção na superfície do semicondutor. Este efeito foi associado à ressonância de Fano devido ao posicionamento da nanoestrutura plasmônica na interface entre dois dielétricos (meio dielétrico não homogêneo). Este resultado experimental foi suportado por cálculos empregando DDA em colaboração com o pós-doutorando Diego P. dos Santos.

As técnicas de espectroscopia Raman e difratometria de raios X permitiram a confirmação da composição dos compósitos contendo nanoestruturas plasmônicas (mistura das fases anatase e rutila) em concordância com os indícios da energia de band-gap na análise

dos espectros de RD. A espectroscopia Raman foi uma técnica fundamental tanto na análise qualitativa da composição do compósito quanto na monitoração do término do procedimento de imobilização da NP de Ag@SiO₂, uma vez que o procedimento empregado envolvia uma reação de formação grupos funcionais amida.

A quantidade de metais imobilizados foi abaixo de 1% m/m determinada por ICP-AES, não havendo prejuízo na intensidade da ressonância de plasmons dos compósitos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão mostraram que a imobilização das nanoestruturas ao P25 ocorreu com sucesso. Análises de área superficial indicaram que o procedimento experimental empregado é responsável pela aglomeração ou dispersão do TiO₂ no compósito, havendo uma correlação direta com o valor de pH da suspensão. As alterações na área superficial deverão ser consideradas durante a avaliação da eficiência fotocatalítica quando comparados entre os compósitos.

O nanoTiO₂ em comparação ao P25 apresentou maior área superficial, menor tamanho de partícula e sua composição majoritariamente anatase. Embora as condições em âmbito catalítico favoreçam sua aplicação, foi reportado que as fases puras do TiO₂ apresentam menor eficiência que a mistura de fases e o material P25 apresenta melhor resposta fotocatalítica que a mistura física das fases anatase e rutila. Neste contexto a comparação da eficiência do nanoTiO₂ com o compósito de P25 ou a modificação do nanoTiO₂ com nanoestruturas plasmônicas não se apresenta como promissora e foi descartada durante o desenvolvimento da tese.

Foi confirmada uma camada de SiO₂ na NPs Ag do compósito P25+Ag@SiO₂ que atua como um isolante elétrico entre o metal e o semicondutor. Esta é uma característica importante na análise da eficiência fotocatalítica, pois descarta a possibilidade de transferência de carga fotoinduzida.

CAPÍTULO 4 – FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

1. Motivação e Objetivos

A principal motivação apresentada neste capítulo é a compreensão dos fenômenos envolvidos na excitação do material híbrido TiO_2 +NPs metálicas plasmônicas sob radiação UV/visível e somente visível na fotodegradação de moléculas de corantes. Para este fim são apresentados ensaios de degradação fotocatalítica de três corantes sob radiação UV/visível e somente visível empregando compósitos de P25 + NPs Ag cujo procedimento de imobilização foi desenvolvido na presente tese.

O efeito de autossensibilização do TiO_2 na região visível pelos corantes foi considerado. O estudo da influência da presença de NPs de Ag na superfície do TiO_2 em processos catalíticos avalia a possibilidade de emprego de nanoestruturas plasmônicas em sistemas em que a conversão de energia luminosa em energia química é de grande importância.

1.1. Objetivos

- a) Análise de propriedades físico-químicas de quatro corantes distintos para seu emprego como molécula-prova em processos de degradação fotocatalítica, permitindo desconsiderar os corantes com comportamento prejudicial ao estudo da fotodegradação catalítica;
- b) Estudo da interação dos corantes com os catalisadores desenvolvidos por meio de isotermas de adsorção e métodos espectroscópicos;
- c) Análise da eficiência dos compósitos P25+NPs Ag em função da energia da radiação excitante e do corante empregado em processos de fotodegradação catalítica;
- d) Estudo do subproduto de degradação do corante PNS de acordo com o fotocatalisador empregado e com a energia excitante.

2. Resultados e discussões

2.1. Algumas propriedades físico-químicas dos corantes propostos para aplicação como moléculas-prova em fotodegradação

Quatro corantes têxteis foram pré-selecionados para sua possível aplicação no estudo dos fenômenos envolvidos na degradação fotocatalítica empregando os compósitos plasmônicos. Esses corantes foram a alizarina vermelha S (alizarin red S, ARS), o vermelho do Congo (Congo red, CR), a fenossafranina (phenosafranine, PNS) e o verde de Janus B (Janus green B, JG), cujas fórmulas estruturais estão apresentadas na Tabela 1. Dentre estes corantes, a ARS e o CR são ácido e base fracos respectivamente, e são representantes de corantes indicadores de pH, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Comprimento de onda de absorção máxima no visível, absortividade molar, pK_a e região indicadora de pH para os corantes estudados.

	$\lambda_{m\acute{a}x.}$ (nm) Em meio neutro	Solubilidade em água [69]	Absortividade molar ($\epsilon / 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pK_a	Coloração de acordo com o pH
ARS	422	7,7%	$2,69 \pm 0,01$	pK_{a1} 4,5 pK_{a2} 11,0	amarelo pH 3,5 rosa pH 6,5 laranja pH 9,4 violeta pH 12,0
CR	498	solúvel	$44,8 \pm 1,1$	pK_a 4,1	azul pH 3 vermelho pH 5,2
JG	608	5,2%	$39,6 \pm 0,3$	—	—
PNS	520	solúvel	$40,7 \pm 1,5$	—	—

O comportamento dos corantes ARS e CR em resposta à mudança de pH representa uma característica interessante no monitoramento de processos de adsorção do corante ao substrato. Essa discussão será abordada mais adiante neste capítulo através de análises

pertinentes à alteração da coloração, tal qual a comparação entre as estruturas do corante adsorvido ao fotocatalisador e do corante sob a variação do pH empregando espectroscopia Raman Ressonante.

As absorvidades molares (ϵ) dos corantes analisados nos seus respectivos máximos de absorção foram obtidas pela construção de curvas de calibração de acordo com a lei de Lambert-Beer e respeitando os limites de solubilidade indicados na Tabela 3. O pH da solução foi monitorado durante a construção das curvas de calibração.

O corante ARS destacou-se dentre os corantes analisados devido à diminuição do pH de acordo com o aumento de sua concentração. Os demais corantes não apresentaram tal comportamento mantendo-se em média no pH inicial, próximo do valor de pH da água desionizada com variação de $\text{pH} \pm 0,04$ (Figura 27).

Figura 27. Comportamento do pH de solução aquosa dos corantes ARS, CR, JG e PNS em função da concentração dos mesmos.

O ARS é ácido fraco diprótico com $\text{pK}_{a1} = 4,5$ e $\text{pK}_{a2} = 11$ [69] passível de ionização através dos grupos hidroxila nas posições 3 e 4 conforme sua fórmula estrutural na Tabela 1 (página 33). O pH da água desionizada utilizada nos experimentos ($\text{pH} = 5,7$) encontra-se na região de primeira ionização desta molécula sendo considerada a existência do equilíbrio conforme a Equação 14. Com o aumento da concentração de ARS (representada por ARSH_2),

formam-se mais íons H^+ diminuindo o pH da solução, conforme o resultado apresentado na Figura 27.

O CR (Tabela 1) é uma base fraca com dois grupos amina equivalentes (receptores de íons H^+) com $pK_a = 4,1$. [69] Nas condições experimentais empregadas, o corante CR encontra-se acima de seu pK_a e, portanto, predomina a forma não-protonada e o aumento da concentração de CR não altera o pH da solução.

A variação da concentração de JG não afetou o pH da solução, no entanto, resultou em alterações no máximo de absorvância no visível. A variação da concentração no intervalo de $0,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ até $25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ resultou no deslocamento em 20 nm do máximo de absorvância para menores comprimentos de onda (*blue shift*), conforme apresentado na Figura 28.

Figura 28. Deslocamento do máximo de absorção do corante JG de acordo com a concentração em solução aquosa. Figura interna: Espectros UV-VIS do JG em diferentes concentrações (eixo das ordenadas arbitrário para evidenciar o deslocamento do máximo).

As demais bandas de absorção do corante JG não sofreram alteração conforme apresentado na Figura 28 (interna). No estudo da interação do JG com DNA foram reportados a formação de um ponto isosbético em 550 nm e o deslocamento do seu máximo de absorção em função do aumento da força iônica, devido à formação de agregados moleculares. [32] O

azul de metileno, cuja estrutura molecular é semelhante à estrutura do JG devido aos três anéis aromáticos fundidos contendo dois heteroátomos, apresenta comportamento análogo havendo o deslocamento do máximo de absorção no visível para menores comprimentos de onda (*blue shift*) em solução aquosa em função do aumento de sua concentração. [70] Este deslocamento hipsocrômico foi atribuído em ambos os estudos ao empilhamento das moléculas dando origem a agregados classificados tipo H através da organização de dipolos moleculares. O JG apresentou, segundo a Figura 28, deslocamento do máximo de absorção no visível em 20 nm para maiores energias (de 627 nm para 607 nm) e a presença de um ponto isobéstico em 540 nm, indicando a agregação das moléculas com o aumento da concentração e reversibilidade deste processo.

Portanto, o emprego deste corante como molécula-prova na análise do efeito fotocatalítico dos compósitos desenvolvidos nesta tese poderia influenciar de forma negativa o resultado catalítico devido ao deslocamento do máximo causado pela diminuição da concentração pela degradação, resultando em valores de absorvância equivocados quando investigado um comprimento de onda fixo e, principalmente, devido à formação de agregados adsorvidos ao fotocatalisador formando multicamadas e impedindo que as moléculas de corante entrem em contato direto com a superfície fotocatalítica.

Assim, esse corante foi descartado como molécula-prova no estudo da eficiência dos fotocatalisadores plasmônicos, uma vez que nos ensaios de fotodegradação é monitorado a máxima absorvância em um comprimento de onda fixo, e o deslocamento do máximo causaria um falso positivo nas medidas.

2.2.Adsorção dos corantes aos catalisadores

A adsorção dos corantes aos fotocatalisadores foi estudada por meio da construção de isotermas de adsorção, espectroscopia de RD e espectroscopia vibracional (IR e Raman) dos

sólidos resultantes a fim de verificar se o processo de imobilização de NPs metálicas ao P25 influenciou na interação entre o fotocatalisador e as moléculas-prova. Não foram empregados todos os fotocatalisadores desenvolvidos à todos os corantes. O plano de trabalho foi esquematizado de forma que os fotocatalisadores fossem empregados na adsorção/degradação de um corante ao menos.

Na Figura 29 estão apresentadas as curvas das isotermas de adsorção da ARS em três fotocatalisadores (nanoTiO₂, P25 e P25+Ag esferas).

Figura 29. Isotermas de adsorção do corante ARS nos fotocatalisadores indicados a $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. (A) NanoTiO₂; (B) P25; (C) P25+Ag esferas.

As curvas isotermas de adsorção do corante ARS aos fotocatalisadores na Figura 29 seguiram o formato de curva do modelo de isoterma de Langmuir com coeficiente de correlação acima de 0,98 na linearização da isoterma em todos os fotocatalisadores

analisados. A partir dos dados da Figura 29 e da área superficial dos fotocatalisadores empregados, discutida no Capítulo 3, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de adsorção do corante ARS aos fotocatalisadores indicados.

<i>Sistemas</i>	(Langmuir) R^2	$K_{ads} / L \mu mol^{-1}$	$q_{máx} / mg g^{-1}$	$n_{ads} / \mu mol m^{-2}$
<i>P25</i>	0,9904	0,136	35,0	2,26
<i>P25+Ag esferas</i>	0,9982	0,140	35,2	1,67
<i>NanoTiO₂</i>	0,9832	0,091	62,9	2,31

n_{ads} : número de moléculas adsorvidas por unidade de área do fotocatalisador.

As diferenças relativas observadas para os diferentes fotocatalisadores nas constantes de adsorção no equilíbrio (K_{ads}), estão intimamente ligadas às propriedades de superfície do fotocatalisador. Maiores K_{ads} indicam maior afinidade pelo substrato.

De acordo com a Tabela 4, as K_{ads} da ARS em P25 e P25+Ag esferas possuem valores muito próximos ($K_{ads} = 0,138 \pm 0,002$) indicando que o processo de imobilização de nanoesferas de Ag ao P25 (empregando pequenas quantidades de MPA) não alterou significativamente as propriedades de superfície do P25 no compósito quanto à afinidade do corante ARS. Os valores de $q_{máx}$ do P25 e do P25+Ag esferas foram semelhantes, contudo a área superficial do P25+Ag esferas é um pouco maior (devido também à superfície das NPs de Ag) e resultou em menor n_{ads} .

A adsorção da ARS em nanoTiO₂ apresentou menor K_{ads} que em P25 indicando menor afinidade do corante ARS a este fotocatalisador. Na análise deste caso deve ser considerado que no procedimento de preparação do fotocatalisador nanoTiO₂, um processo sol-gel ácido no qual se emprega a adição de ácido acético seguido de calcinação à 500 °C, há a possibilidade da superfície do nanoTiO₂ conter íons H⁺, ou seja, estar positivamente carregada. Assim, o ácido fraco ARS apresentou menor K_{ads} nesta superfície (devido ao

equilíbrio ácido/base) em comparação ao P25. Para o nanoTiO₂ houve o dobro do valor de $q_{\text{máx}}$ que em P25, mas este resultado é melhor representado por n_{ads} que considera a área superficial do nanoTiO₂ e confirma que a quantidade de moléculas de ARS adsorvidas por unidade de área de nanoTiO₂ é a mesma que para o P25.

Espectros de RD do corante ARS puro, do P25 antes e após a adsorção de ARS foram obtidos com o intuito de verificar possíveis alterações nas transições eletrônicas do corante adsorvido ao TiO₂, e estão apresentados na Figura 30 (A). As transições eletrônicas da ARS em solução e em suas espécies no equilíbrio ácido/base também foram monitoradas através dos espectros UV-VIS em três condições de pH distintas apresentadas na Figura 30 (B).

Figura 30. (A) Espectro de RD do corante ARS puro, do fotocatalisador P25 e do P25 após 60 min em contato com solução aquosa $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante ARS (Figura inserida: decomposição de bandas da região entre 400 e 1100 nm ampliada do espectro de RD de ARS + P25); (B) UV-VIS da solução aquosa $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante ARS sem alterar o pH (pH 4,5), em meio ácido (pH 1,6) e em meio básico (pH 11,6).

O estudo da adsorção do corante ARS ao TiO₂ em suspensão apresentado na literatura em modo de transmissão da suspensão demonstrou o deslocamento do máximo de absorvância do corante ARS de 422 nm para maiores comprimentos de onda, que foi atribuído teoricamente à adsorção da ARS ao TiO₂ através dos grupos hidroxila. [71] No espectro UV-VIS da Figura 30 (A) em modo de refletância é confirmado o deslocamento do mínimo (absorção da radiação) da ARS sólida de 436 nm para 486 nm quando adsorvido ao P25, em

um comportamento equivalente ao apresentado na literatura. Adicionalmente é observado o surgimento de uma banda em 641 nm, conforme decomposição de bandas da região entre 400 e 1100 nm apresentado inserida na Figura 30(A) que não havia sido reportada. Os espectros de RD do nanoTiO₂ e ao P25+Ag esferas contendo ARS adsorvida foram semelhantes ao espectro de adsorção ao P25 e não estão apresentados na Figura 30.

A influência do pH da solução sobre as energias de transição eletrônicas da ARS também foi apresentada na literatura em solução aquosa de etilenoglicol [72]. Em pH 10 ocorreu o surgimento de uma banda larga com absorvância na região de 530 nm devido à formação da ARS monoânion (monoprótica) e em pH 14 uma banda com três máximos em 535, 571 e 612 nm associado à ARS diânion totalmente desprotonada (pH 11,6). A Figura 30 (B) apresenta os espectros UV-VIS da solução aquosa do corante ARS em três condições de pH: ARS totalmente protonada (pH 1,6), em equilíbrio com sua forma monoprótica (pH 4,5) e totalmente desprotonada (pH 11,6).

Em pH 4,5 foram observadas as bandas em 422 nm presente na forma protonada (em pH 1,6) e um ombro em aproximadamente 550 nm, evidenciando o equilíbrio da primeira desprotonação. O espectro UV-VIS da ARS totalmente desprotonada (pH 11,6), assim como apresentado na literatura, apresentou a banda de absorção larga com três máximos (521, 552 e 596 nm), porém estes máximos não apresentaram os mesmos valores de comprimento de onda fornecidos na literatura devido à diferença entre os solventes nos dois casos (água/etilenoglicol 3:2 v/v e água).

A associação entre os resultados apresentados por meio dos espectros de RD adsorção da ARS em P25 e os espectros UV-VIS da ARS em solução em função do pH (Figuras 30 (A) e (B)) nos permite sugerir a existência de duas formas simultâneas de ARS adsorvida em TiO₂. Uma forma é similar à desprotonação total dos grupos hidroxila evidenciada pelo surgimento de uma banda em 640 nm no espectro RD equivalente ao espectro UV-VIS da

ARS em pH 11,6. A outra forma é similar à desprotonação de somente um grupo hidroxila, ligando-se ao Ti^{4+} através da formação de uma estrutura de ressonância com o grupo carbonila diminuindo às energias de transição eletrônica e resultando no deslocamento do mínimo de refletância de 436 nm (ARS pura) para 474 nm (ARS+P25).

No entanto, possíveis mudanças estruturais na molécula de ARS causadas pela adsorção em P25 e em P25+Ag esferas são evidenciadas através de análises vibracionais, conforme os espectros IR apresentados na Figura 31. Os fotocatalisadores P25 e P25+Ag esferas não apresentaram distinções observáveis nos espectros IR, uma vez que as vibrações Ti–O se encontram em frequências mais baixas, as quais não estão apresentadas na Figura 31.

A caracterização dos fotocatalisadores empregando outras técnicas foi discutida no Capítulo 3 e não foram detectadas diferenças na composição do P25 e do P25+Ag esferas. A banda intensa em 1635 cm^{-1} no espectro IR dos fotocatalisadores foi atribuída à deformação angular de O–H de superfície do TiO_2 e permanece nos espectros de P25 e P25+Ag esferas contendo ARS adsorvida sutilmente deslocada para 1639 cm^{-1} .

Figura 31. Espectros IR em modo ATR do corante ARS puro, dos fotocatalisadores P25 e P25+Ag esferas não-modificados, e dos fotocatalisadores contendo ARS adsorvida. Fórmula estrutural do corante ARS inserida na figura.

Após a adsorção do corante ARS aos fotocatalisadores em comparação à ARS pura é observada a intensificação das bandas IR do corante ARS em 1262, 1285, 1451, 1462 e 1527 cm^{-1} (as bandas discutidas são correspondentes ao espectro IR do ARS-P25+Ag esferas, mas também são observadas no espectro IR do ARS-P25). As bandas em 1262 e 1285 cm^{-1} estão atribuídas ao estiramento dos grupos (1)C–O e (2)C–O respectivamente relacionadas à interação da ARS com sítios Ti^{4+} do TiO_2 [73] havendo maior intensidade da banda em 1262 cm^{-1} em relação à banda em 1285 cm^{-1} . Essas bandas apresentam-se mais intensas no espectro da ARS-P25+Ag esferas que no espectro da ARS-P25 devido à forte interação da ARS com superfícies metálicas também através dos grupos C–O nas posições (1) e (2). [74]

As bandas em 1451 e 1462 cm^{-1} foram originadas do desdobramento da banda em 1456 cm^{-1} no espectro IR do corante puro e representam as vibrações CC de anéis aromáticos [71] influenciadas pela interação dos grupos OH com a superfície do TiO_2 . A banda em 1332 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de O–H da ARS sólida, desaparece no espectro da ARS adsorvida em TiO_2 e ocorre o surgimento de uma banda em 1349 cm^{-1} , associada à interação de estiramentos C–C e C–O, segundo as atribuições da literatura do corante ARS adsorvido ao íon Ca^{2+} em hidroxiapatita [73] e do corante Alizarina (com estrutura semelhante à do corante ARS, exceto pela ausência do grupo SO_3^-) adsorvido em TiO_2 . [74]

Tais atribuições indicam que a adsorção da ARS em TiO_2 ocorre através da desprotonação total dos grupos hidroxila, conforme proposto pelo surgimento de uma banda de refletância em 640 nm no espectro de RD.

O surgimento da banda em 1527 cm^{-1} está atribuído aos estiramentos C=O e C–C resultantes de grupo acetilacetato na quelação com metais. [73] O surgimento desta banda associada ao desaparecimento da banda em 1332 cm^{-1} (deformação angular de O–H) permite propor que a adsorção da ARS também ocorre através dos grupos 9(C=O) e 1(C–O) (estrutura

molecular na Figura 31) após a desprotonação de um grupo hidroxila da ARS (o que resultou no deslocamento do mínimo de refletância no espectro de RD de 436 nm para 474 nm).

As bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo SO_3 estão localizadas em 1158 e 1068 cm^{-1} respectivamente e não sofrem alteração após a adsorção. A banda em 1196 cm^{-1} corresponde aos modos de estiramento e deformação angular do grupo CCC de antraceno, e é drasticamente diminuída na molécula de ARS adsorvida em TiO_2 .

Portanto, em concordância com a literatura consultada sobre a adsorção da ARS em Ca^{2+} [73], as atribuições vibracionais apresentadas indicam que o processo de adsorção da ARS em TiO_2 ocorre em grande parte pelos grupos hidroxila nas posições (1) e (2) em forma de sal, havendo ainda uma pequena quantidade de corante que adsorve pelo grupo carbonila (9) e hidroxila (1) em forma quelato. A adsorção do corante ARS em ambos os fotocatalisadores estudados (P25 e P25+Ag esferas) apresentou comportamento vibracional semelhante, confirmando a equivalência das propriedades físico-químicas entre os fotocatalisadores em questão. O processo de imobilização das NPs de Ag empregado é brando e são utilizados reagentes em baixas concentrações, contribuindo para a pequena influência sobre processos de superfície no P25 do compósito.

O estudo da adsorção do corante CR aos fotocatalisadores nano TiO_2 , P25 e P25+Ag fotorreduzida foi realizado e as isotermas de adsorção estão apresentadas nas Figuras 32 (A) – (C).

Figura 32. Isotermas de adsorção do corante CR aos fotocatalisadores indicados a $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. (A) NanoTiO₂; (B) P25; (C) P25+Ag fotorred.

As isotermas de adsorção do CR aos fotocatalisadores também se adequam ao modelo de isoterma de Langmuir, e os parâmetros das isotermas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção do corante CR aos fotocatalisadores indicados.

<i>Sistemas</i>	(Langmuir) R^2	$K_{\text{ads}} / \text{L } \mu\text{mol}^{-1}$	$q_{\text{máx}} / \text{mg g}^{-1}$	$n_{\text{ads}} / \mu\text{mol m}^{-2}$
P25	0,9994	4,14	31,7	1,0
P25+Ag fotorred.	0,9919	0,476	16,3	0,41
NanoTiO ₂	0,9926	4,09	16,3	0,29

A comparação entre os dados das isotermas de adsorção do corante CR na Tabela 5 explicitou a diferença de afinidade do corante pelos fotocatalisadores estudados (nanoTiO₂, P25 e P25+Ag fotorred.). Através da diminuição de cerca de 60 % em $q_{\text{máx}}$ e n_{ads} de CR

adsorvidas ao P25+Ag fotorred. em comparação ao P25 e de cerca de 90% na K_{ads} , comprova-se que o procedimento de adição de NPs de Ag contribuiu com a modificação química na superfície do P25. Esta diminuição de afinidade é resultante do processo de crescimento de NPs de Ag na superfície do P25, em que foi adotado o crescimento fotoinduzido de NPs de Ag a partir de seu precursor acetato de prata, conforme discutido no Capítulo 3.

Ácidos orgânicos apresentam forte interação com a superfície do TiO_2 e, no procedimento de preparo do compósito P25+Ag fotorred., foi empregado $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de prata. Desta forma, os íons acetato restantes deste procedimento adsorvem a superfície do P25 no compósito P25+Ag fotorred. causando a diminuição dos sítios disponíveis para adsorção das moléculas de CR. Portanto, há o impedimento da adsorção do corante CR em comparação ao P25 puro, justificando a pouca quantidade de moléculas de corante adsorvidas e a baixa K_{ads} .

A K_{ads} do CR ao nano TiO_2 coincidentemente apresentou valor de K_{ads} equivalente ao valor de K_{ads} do P25, diferentemente do comportamento observado para o corante ARS que apresentou menor K_{ads} . Dois fatores principais devem ser discutidos para o entendimento da semelhança entre os valores de K_{ads} e a diminuição dos valores de $q_{m\acute{a}x}$ e n_{ads} para o processo de adsorção do CR: o equilíbrio ácido/base do CR (base fraca) e a superfície do nano TiO_2 (contendo íons H^+) e a atração/repulsão coulômbica entre o CR e as superfícies positivas do P25 e do nano TiO_2 .

Devido ao equilíbrio ácido/base, a base fraca CR apresentou valor de K_{ads} em nano TiO_2 equivalente ao P25, sendo que neste último o fator principal para o equilíbrio de adsorção/dessorção são as atrações coulômbicas entre o CR aniônico e a superfície positiva do P25. Em contrapartida, o equilíbrio ácido/base do CR na superfície do nano TiO_2 leva à protonação dos grupos amina carregando positivamente o CR e resultando na repulsão coulômbica destas espécies com a superfície do nano TiO_2 , o que consequentemente diminuiu

em 70 % a n_{ads} em comparação ao P25. Este fenômeno não é observado na adsorção do CR ao P25, uma vez que o CR aniônico é atraído pela superfície positiva que possibilita a sua adsorção.

Análises espectroscópicas da adsorção do corante CR aos fotocatalisadores são apresentadas a seguir e elucidaram os processos de adsorção nos dois sistemas (nanoTiO_2 e P25).

Segundo os espectros de RD (Figura 33 (A)), quando adsorvido em P25 e em seus compósitos contendo NPs metálicas o corante CR apresentou o deslocamento do mínimo de refletância para maiores comprimentos de onda e o surgimento de uma banda de refletância em aproximadamente 672 nm, enquanto que adsorvido ao nanoTiO_2 apresentou somente deslocamento de 17 nm do mínimo de refletância para maiores comprimentos de onda em relação ao espectro do corante sólido.

Figura 33. (A) Espectro de RD do corante CR, dos fotocatalisadores P25 e nanoTiO_2 puros e dos fotocatalisadores após 60 min em contato com solução aquosa $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CR. Radiações lasers disponíveis indicadas pelas linhas verticais tracejadas; (B) Espectros UV-VIS da solução aquosa $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante CR sem modificações e após 30 min sob potencial +0,5 V em eletrodo de Au, contra-eletrodo de Pt, eletrodo de referência Ag|AgCl(s) e em KCl 0,1 M (produto de oxidação).

O deslocamento do máximo de absorvância e o surgimento de uma banda em maiores comprimentos de onda também foram verificados no processo de oxidação eletroquímica do corante CR em eletrodo de Au em potenciais maiores que +0,5 V com referência à Ag|AgCl(s) apresentado na Figura 33 (B). É interessante notar que análises Raman

Ressonante como ferramenta no estudo do processo de adsorção do corante CR em P25 e seus compostos podem ser realizadas empregando as radiações laser 632,8 nm e 785 nm, e Raman ordinário empregando a radiação laser 1064 nm.

Utilizando a radiação laser 632,8 nm não foi possível observar picos Raman intensos nos produtos de adsorção de CR em TiO_2 devido à luminescência deste sistema, no entanto a radiação laser 785 nm encontra-se fora da região de excitação de luminescência e permitiu a observação do espectro Raman pré-ressonante do corante CR adsorvido aos dois catalisadores (P25 e nanoTiO_2) apresentados na Figura 34 (A), e o Raman ordinário obtido pelo emprego da radiação laser excitante em 1064 nm apresentados na Figura 34 (B).

Figura 34. Espectros Raman do corante CR e do produto de adsorção do corante CR aos fotocatalisadores (A) radiação excitante em 785 nm; (B) radiação excitante em 1064 nm.

Nos espectros Raman da Figura 34 (A) encontra-se em ressonância somente o CR+P25, conforme indicado nos espectros de RD apresentados anteriormente e os demais espectros são classificados como Raman ordinário. Nos espectros Raman do CR e CR+ nanoTiO_2 não são observadas alterações significantes nas posições das bandas ou nas intensidades relativas, salvo o desaparecimento de bandas em 943 e 1330 cm^{-1} do CR quando

adsorvido em nanoTiO₂ e a presença de bandas relacionada ao TiO₂ na região de 390 a 640 cm⁻¹.

O espectro Raman Ressonante do CR+P25, por sua vez, apresentou alterações importantes em relação ao espectro do corante CR puro, dentre elas se destacam o surgimento das bandas intensas em baixa frequência (350 a 640 cm⁻¹) sobrepondo-se até às bandas do TiO₂; o surgimento da banda em 1178 cm⁻¹; o surgimento de uma banda em 1267 cm⁻¹ em meio a um conjunto de bandas na região de 1293 cm⁻¹; o desaparecimento das bandas em 1330 e 1350 cm⁻¹; a diminuição da banda em 1405 cm⁻¹; e o surgimento de uma banda em 1567 cm⁻¹.

Os espectros Raman ordinários obtidos com radiação laser excitante em 1064 nm (Figura 34 (B)) apresentam as bandas do TiO₂ e do corante CR observadas no Raman ordinário em 785 nm. As bandas observadas no espectro Raman Ressonante do CR+P25 estão presentes, porém em intensidade bastante reduzida. A diminuição de bandas em 946 e 1332 cm⁻¹ outrora observada somente para o CR+nanoTiO₂ também é observada no espectro do CR+P25, juntamente com o surgimento de um conjunto de bandas pouco resolvidas na região de 1287 cm⁻¹.

Considerando o surgimento de uma banda de absorção no espectro UV-VIS do corante CR oxidado semelhante ao apresentado no espectro de RD do corante CR+P25 (Figura 33 (B)), torna-se interessante uma análise dos produtos de oxidação do CR por espectroscopia Raman e comparação com o corante CR adsorvido aos fotocatalisadores, conforme apresentado na Figura 35.

Figura 35. Espectros Raman do corante CR sólido, adsorvido aos fotocatalisadores P25 e NanoTiO₂ ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$), e seu produto de oxidação eletroquímica e química em superfície de ouro ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$).

Os espectros Raman dos produtos de oxidação foram obtidos com radiação laser em 632,8 nm (Raman Ressonante), e apresentaram grandes similaridades no surgimento e desaparecimento de bandas conforme discutido para a Figura 34. As atribuições das principais bandas observadas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Atribuições tentativas para o corante CR sólido e adsorvido ao P25. [75] e [76]

Número de onda / cm ⁻¹			Atribuição
CR _(sólido)	CR+P25		
λ ₀ = 785 nm	λ ₀ = 785 nm	λ ₀ = 1064 nm	
-	1043	1042	ν _s (SO ₃ ⁻)
-	-	1108	ν _s (SO ₃ ⁻)
1155	1155	1154	ν (C–N=)
-	1179	-	ν (N–N)
1207	-	-	ν _{as} (SO ₃ ⁻)
-	1266	-	ν (C–N–) [*]
1286	1293	1287	ν (C–N–) [*]
1353	-	-	ν (C=C) naftil
-	1376	1376	ν (N=N)
1404	1399	1401	ν (N=N)
1450	1457	1453	ν (C–C) anel aromatic
-	1565	-	ν (C=N–) [*]
1593	1590	1593	ν (C–C) anel aromático

ν – estiramento; as – assimétrico; s – simétrico. * tautômero hidrazona.

Nos espectros foram observadas a intensificação das bandas em 1179 cm^{-1} associada ao estiramento N–N, na região de 1280 cm^{-1} no espectro Raman do corante CR associada ao estiramento C–N– e na região de 1375 cm^{-1} referente ao estiramento N=N. O desaparecimento das bandas em 1158 cm^{-1} (estiramento C–N= entre o grupo fenil e o nitrogênio do grupo azo), 1207 cm^{-1} (estiramento SO_3^-) e em 1350 cm^{-1} (região do estiramento C=C do grupo naftil), e deslocamento da banda em 1405 cm^{-1} (estiramento do grupo azo) para 1400 cm^{-1} também foram observadas.

Propõe-se então que o sítio de adsorção do corante ao P25 está localizado na região dos nitrogênios do grupo azo. Esta proposta vai de encontro com o surgimento das bandas em 1267 cm^{-1} (estiramento C–N) e 1564 cm^{-1} (estiramento C=N–) associadas ao tautômero hidrazona. Diebold e colaboradores [77] estudaram a adsorção de azobenzeno em TiO_2 anatase e rutila e confirmaram que a adsorção ocorre pela região azo, causando a quebra da ligação dupla quando em condição de alto recobrimento da superfície. Em situação de baixo recobrimento, poucas moléculas sofrem dissociação mantendo-se na forma azo.

A similaridade entre os espectros do corante adsorvido em TiO_2 e oxidado se dá pela formação do tautômero hidrazona devido à perda de dois elétrons da molécula de CR e o deslocamento das duplas ligações entre o nitrogênio do grupo azo e o nitrogênio de amina primária ligado ao grupo naftil. [75] A literatura indica que esta estrutura também se assemelha à estrutura da molécula de CR em meio ácido (pH 3), confirmando a estrutura de ressonância proposta. [76]

O processo de adsorção do corante CR ao nanoTiO_2 , no entanto, não apresentou mudanças estruturais de acordo com os espectros Raman e RD, sendo atribuído ao processo de adsorção física da molécula ao fotocatalisador devido à atração coulômbica das moléculas aniônicas após alcançado o equilíbrio ácido/base com moléculas de CR liberadas em solução.

A adsorção do CR ao P25 foi atribuída ao processo de adsorção química devido à formação do tautômero hidrazona a partir da quebra da ligação azo em um processo semelhante à oxidação.

O corante PNS também foi investigado quanto ao processo de adsorção aos fotocatalisadores através do estudo de isotermas de adsorção, no entanto, este corante apresentou adsorção pouco significativa conforme apresentado na Figura 36.

Figura 36. Perfis de adsorção do corante PNS solução aquosa $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $0,5 \text{ g L}^{-1}$ dos fotocatalisadores indicados a $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. (A) em NanoTiO₂; (B) em P25.

Em ambos os perfis de adsorção ocorre a diminuição imediata da absorvância de PNS em solução devido à adsorção instantânea ao fotocatalisador, seguido da liberação do corante para a solução até o estabelecimento da condição de equilíbrio. No caso da adsorção do corante PNS em nanoTiO₂ (Figura 36 (A)), ainda é observada uma pequena diminuição da absorvância de PNS em solução resultante da adsorção ao fotocatalisador. Já no caso da adsorção do corante PNS em P25 (Figura 36 (B)) não é observada adsorção ao fotocatalisador, observada pelo mesmo valor de absorvância inicial e depois de alcançado o equilíbrio ($t > 30 \text{ min}$). Os pontos acima do valor de absorvância inicial após a adição do catalisador como, por exemplo, em pontos como 60 min, podem conter algumas partículas sólidas que causaram o espalhamento da radiação transmitida, mas a curva de tendência assegura a adsorção ausente deste corante ao P25.

Análises de espectroscopia de RD ou vibracional (Raman e IR) nos fotocatalisadores depois de alcançado o equilíbrio de adsorção/dessorção não apresentaram indícios de moléculas de PNS, e não serão apresentados por não trazerem informações relevantes.

2.3. Fotodegradação dos corantes

Os fotocatalisadores foram empregados na degradação de ao menos um corante de forma a verificar a eficiência individualmente. A fotodegradação de cada corante foi, então, realizada com dois fotocatalisadores distintos. O corante JG não foi estudado em processos de fotocatalise devido ao seu comportamento anômalo de deslocamento do máximo de absorção em função da concentração (formação de agregados moleculares).

2.3.1. ARS

A fotodegradação do corante ARS foi realizada em condições distintas: (i) sem fotocatalisador (fotólise); (ii) empregando somente as NPs plasmônicas sem o fotocatalisador padrão P25; (iii) empregando somente o fotocatalisador padrão P25; e (iv) empregando um dos fotocatalisadores contendo NPs plasmônicas imobilizadas (P25+Ag esferas).

Inicialmente estão apresentados os ensaios sob irradiação UV/visível. A fotólise foi realizada a fim de confirmar se a molécula de corante ARS é resistente à radiação incidente, e obter com maior certeza informações sobre a eficiência dos fotocatalisadores. Complementarmente, a fotodegradação somente na presença de NPs Ag foi realizada com o intuito de observar se estas possuem atividade catalítica por si só e confirmar se alterações na atividade catalítica dos compósitos contendo P25 em contato com as NPs Ag é devido à presença de superfícies metálicas.

A Figura 37 (A) apresenta o monitoramento da banda de absorção do ARS em 260 nm (ligações insaturadas) e a Figura 37 (B) apresenta o monitoramento da banda de absorção do ARS em 422 nm (grupo cromóforico).

Figura 37. Perfis de fotólise e degradação fotocatalítica da ARS na presença de NPs Ag, P25 e P25+Ag esferas sob radiação UV/visível. Monitoramento das bandas de absorção do corante ARS: (A) em 260 nm; (B) em 422 nm. [78]

Duas figuras de mérito podem ser consideradas na avaliação da eficiência do compósito P25+Ag esferas em comparação ao P25 aplicado em fotodegradação: a velocidade de reação se a ordem de reação dos sistemas for mantida (melhora na catálise), e a porcentagem de consumo de moléculas de ARS (melhora na eficiência do material).

Todas as reações seguiram cinética de pseudo-primeira ordem e na Tabela 7 são apresentadas as constantes de velocidade aparente do P25+Ag esferas e do P25 sob radiação UV/visível, juntamente à constante de velocidade aparente relativa ao P25 padrão ($K_{\text{ratio}} = \frac{k_{\text{obs P25+Ag esferas}}}{k_{\text{obs P25}}}$) e as porcentagens de degradação das degradações catalisadas e sem catalisador de acordo com a banda de absorvância.

Tabela 7. Porcentagem, constantes de velocidade aparente (k_{obs}) e constantes de velocidade aparente relativa (k_{ratio}) de degradação do corante ARS nas condições indicadas e sob radiação UV/visível.

<i>Banda de absorvância</i>	<i>Degradação (%)</i> <i>180 min de irradiação UV/visível</i>				<i>k_{obs}</i> <i>($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)</i>		<i>K_{ratio}</i>
	<i>Fotólise</i>	<i>NPs Ag</i>	<i>P25</i>	<i>P25+Ag esferas</i>	<i>P25</i>	<i>P25+Ag esferas</i>	
<i>260 nm</i>	21,8	36,3	98,9	97,8	$5,58 \pm 0,15$	$9,70 \pm 2,7$	1,74
<i>422 nm</i>	32,4	35,0	98,4	97,5	$6,57 \pm 0,42$	$12,1 \pm 3,1$	1,84

A fotólise sob radiação UV/visível ocorre pela quebra homolítica das ligações entre átomos na molécula de ARS devido à absorção de radiação de alta energia. Esta foi observada pela diminuição de intensidade em ambas as bandas de absorção 260 e 422 nm em cerca de 20 % e 30 % respectivamente após 180 min de irradiação (Tabela 7).

No ensaio contendo somente NPs Ag ocorreu maior porcentagem de degradação da ARS que o observado através da fotólise, alcançando 36 % e 35 % de degradação das bandas em 260 nm e 422 nm respectivamente. O principal responsável por este fenômeno possivelmente é o processo de adsorção da molécula de ARS a superfícies de Ag (comportamento comum à hidroxiantraquinonas) que, segundo a literatura para esta molécula, ocorre pelos grupos hidroxila (1) e carbonila (9). [74, 79] Devido à ressonância de plasmon da NP Ag com o campo eletromagnético incidente ocorre a concentração de energia na superfície da NP, a qual atua diretamente nas ligações (1)CO e (9)C=O responsáveis pela adsorção da molécula. Esta energia na superfície da NP de Ag pode alcançar a energia de dissociação entre o carbono e o oxigênio resultando na quebra homolítica das ligações C–O. Considerando que a coloração deste tipo de corante é dependente da posição e do número de substituintes hidroxila, esta quebra leva à diminuição da banda de absorção em 422 nm. A quebra homolítica dá origem a radicais livres que após desordenados atacam as moléculas dispersas em solução diminuindo também a banda de absorção em 260 nm.

O processo de fotocatalise empregando o P25 sob radiação UV/visível alcançou cerca de 100% de degradação após 75 min de irradiação conforme as bandas em 260 nm na Figura 37 (A) e 422 nm na Figura 37 (B) indicando a quebra de ligações no grupo cromofórico da molécula ARS e das ligações insaturadas de seus subprodutos incolores.

A degradação fotocatalisada por P25+Ag esferas apresentou aproximadamente a mesma porcentagem de degradação que o P25 puro após 180 min, não sendo possível distinguir a eficiência do compósito pela análise da porcentagem de degradação. No entanto, com a presença de NPs de Ag imobilizadas ao fotocatalisador P25 (P25+Ag esferas) ocorreu o aumento da velocidade de degradação do corante ARS observado pela diminuição do tempo necessário para alcançar o máximo de degradação (cerca de 45 min) e pelos valores das k_{obs} e K_{ratio} na Tabela 7. Através de ambas as bandas de absorção (260 nm e 422 nm) é demonstrada a melhoria na eficiência catalítica no compósito com NPs de Ag sob radiação UV/visível pelo aumento de cerca de 85 % em k_{obs} da degradação do grupo cromofórico (banda de absorção em 422 nm).

Sendo a excitação do TiO_2 o principal fenômeno para a degradação da ARS no P25 puro e no P25+Ag esferas, contudo ainda havendo a incidência de radiação visível passível de excitação do LSPR das NPs Ag, o aumento na velocidade de degradação pode ser atribuído à dois fenômenos principais: a formação de uma barreira Schottky entre o semicondutor e o metal, ou ao aumento da intensidade da radiação localmente devido ao LSPR.

Portanto, este estudo foi complementado pela análise do fenômeno de excitação no compósito P25+Ag esferas na degradação do corante ARS sob as mesmas condições catalíticas, porém sob radiação visível (eliminado as linhas de emissão na região UV). Estão apresentados nas Figura 38 (A) e (B) os perfis de degradação para a banda de absorção em 260 nm e 422 nm respectivamente sob irradiação visível.

Figura 38. Perfis de fotólise e degradação fotocatalítica da ARS na presença de NPs Ag, P25 e P25+Ag esferas sob irradiação visível. Monitoramento das bandas de absorção do corante ARS: (A) em 260 nm; (B) em 422 nm. [78]

Os resultados de porcentagem de degradação, das constantes cinéticas aparente e relativa estão apresentados na Tabela 8. A fotólise sob irradiação visível foi menos eficiente comparado à fotocatalise sob irradiação UV/visível segundo ambas as bandas de absorção, uma vez que a energia e fluxo empregado na região visível foi insuficiente para quebra homolítica das ligações na molécula de ARS alcançando máximo de cerca de 3 % de degradação. No entanto, na presença de NPs de Ag foi confirmado o fenômeno de localização da energia na superfície da NP plasmônica na degradação das moléculas adsorvidas à NP de Ag através dos grupos C–O como discutido acima (sob radiação UV/visível) principalmente pela degradação de 7,5 % da banda em 422 nm, ou seja, mais que três vezes maior que a fotólise para esta banda de absorção. Este processo de degradação na superfície das NPs Ag gera subprodutos com absorção na região da banda em 260 nm sugerindo enganosamente um menor valor de degradação na presença das NPs Ag que em sua fotólise.

Tabela 8. Porcentagem, constantes de velocidade aparente (k_{obs}) e constantes de velocidade aparente relativa (k_{ratio}) para a degradação do corante ARS nas condições indicadas e sob radiação visível.

<i>Banda de absorvância</i>	<i>Degradação – 180 min de irradiação (%)</i>				<i>k_{obs}</i> <i>($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)</i>		<i>K_{ratio}</i>
	<i>Fotólise</i>	<i>NPs Ag</i>	<i>P25</i>	<i>P25+Ag esferas</i>	<i>P25</i>	<i>P25+Ag esferas</i>	
<i>260 nm</i>	2,8	0,0	47,8	54,6	$1,19 \pm 0,10$	$1,04 \pm 0,50$	0,87
<i>422 nm</i>	1,7	7,5	81,9	85,9	$2,10 \pm 0,50$	$2,02 \pm 1,16$	0,96

Como já reportado na literatura, [71] o comportamento fotossensibilizador da molécula de ARS em TiO_2 foi confirmado no presente estudo pela degradação fotocatalítica sob radiação visível ($\lambda_{\text{incidente}} > 400 \text{ nm}$) empregando o P25, cuja excitação ocorre sob maiores energias ($\lambda_{\text{incidente}} < 385 \text{ nm}$). O grupo cromofórico do corante ARS (banda em 422 nm, Figura 38 (A) e Tabela 8) catalisado por P25 alcançou cerca de 80 % de degradação após 180 min de irradiação, enquanto que as ligações insaturadas (banda em 260 nm, Figura 38 (B) e Tabela 8) foram degradadas em cerca de 50 % neste mesmo período.

O mecanismo de degradação fotossensibilizada por corantes é originado pela excitação da molécula na superfície do catalisador através da absorção de radiação com menor energia que a E_{gap} do semicondutor seguida da transferência de um elétron da molécula de corante excitada para a BC do semicondutor. O elétron na BC é consumido por outras moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor (oxigênio molecular, água, uma nova molécula de corante ou a própria molécula que transferiu o elétron resultando na sua recombinação). A molécula que transferiu o elétron pode desorver na forma de um cátion radical. Ambos os subprodutos (a molécula aceptora de elétrons e a molécula desorvida na forma de cátion radical) são reativos e dão continuidade ao processo de degradação do corante em solução.

Portanto, mesmo havendo inicialmente a decomposição do grupo cromofórico gerando o cátion radical, a molécula desorvida resultante age em solução consumindo as moléculas de corante livres inclusive possíveis subprodutos incolores (diminuição da banda em 260 nm).

Após grande parte das moléculas de corante ser consumida (de acordo com a banda em 422 nm), é alcançado após 90 min de irradiação um patamar de degradação em 45 % e 80 % nos perfis observados nas Figuras 38 (A) e (B) respectivamente devido à diminuição significativa do mecanismo de fotossensibilização.

Com o emprego do compósito P25+Ag esferas, depois de atingido o máximo de degradação pelo P25 puro, é observada a contínua degradação da molécula de ARS principalmente pela banda em 260 nm apresentando um aumento de 7 % de degradação enquanto que o grupo cromofórico (banda em 422 nm) também apresenta um aumento na porcentagem de degradação, contudo um pouco menor (4 %). Enfim, o perfil e a porcentagem de degradação da banda em 260 nm sob radiação visível (Figura 38 (A) e Tabela 8) confirmam o fenômeno de intensificação do campo eletromagnético com energia suficiente para excitação do P25 no compósito P25+Ag esferas. Portanto, a fotodegradação catalisada pelo compósito plasmônico após a diminuição do efeito de fotossensibilização do P25 é continuada, sendo mais bem observada pelo aumento da porcentagem de degradação de ligações insaturadas (subprodutos de degradação). Associando este resultado ao obtido para a degradação do corante ARS na presença somente de NPs de Ag, é possível inferir que a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do semiconductor com energia suficiente para sua excitação do par e^-/b^+ dá continuidade ao processo fotocatalítico.

As k_{obs} do compósito P25+Ag esferas para as bandas em 260 nm e 422 nm não apresentaram aumento significativo em relação ao P25 puro, sendo mantidos valores equivalentes. Portanto, torna-se possível inferir que o aumento da constante de velocidade aparente no compósito P25+Ag esferas sob radiação UV/visível (Tabela 7) está associado ao comportamento plasmônico da NP Ag incrementando a geração dos pares e^-/b^+ pela excitação do TiO_2 sob radiação UV/visível.

2.3.2. CR

O prosseguimento na investigação dos fenômenos de aumento da eficiência catalítica dos compósitos de P25 contendo NPs plasmônicas foi realizado através da degradação do corante CR pelos seguintes ensaios: (i) fotólise; (ii) NPs Ag sem o catalisador padrão; (iii) catalisador padrão P25; (iv) P25+Ag fotorreduzida; e (v) P25+Ag em mistura física; sob radiação UV/visível e somente visível (Figuras 39 (A) e (B)) exceto para o P25+Ag em mistura física.

No caso do corante CR foi escolhido dar maior atenção à banda de absorção na região visível (banda em 498 nm) devido à maior complexidade deste corante e consequentemente dos subprodutos de degradação, sendo monitorada somente a degradação do grupo cromofórico desta molécula em função do fotocatalisador, da energia empregada e do tempo de irradiação.

Figura 39. Perfis de degradação do corante CR (A) sob radiação UV/visível por fotólise e catalisada por NPs Ag, P25, P25 + Ag mistura física e P25+Ag fotorreduzida e (B) sob radiação visível por fotólise e catalisada por NPs Ag, P25 e P25+Ag fotorreduzida.

Analogamente ao estudo feito para o corante ARS, as principais ferramentas de análise da eficiência fotocatalítica do P25 contendo NPs Ag na degradação do corante CR foram a porcentagem de degradação e constantes cinéticas se a ordem de reação for mantida. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos de fotólise e das degradações fotocatalíticas do corante ARS

através do monitoramento da banda de absorção em 498 nm sob radiação UV/visível e somente visível indicados.

A fotólise do corante CR sob radiação UV/visível e a degradação na presença de NPs Ag se sobrepuseram de maneira a não ser observado efeito algum das NPs na degradação do grupo cromofórico do CR em comparação à sua fotólise (Figura 39 (A)). A interação do corante CR com as NPs Ag não ocorre através do grupo azo (responsável pela coloração deste corante), e desta forma, somente a ressonância de plasmon da NP Ag não interfere na degradação do grupo cromofórico do corante CR.

Tabela 9. Ordem de reação, constantes cinéticas aparentes e relativa ao P25 e porcentagem de degradação do corante CR (fotólise e catalisada) após 240 min sob a radiação indicada.

<i>Sistema</i>	<i>Radiação UV/visível</i>				<i>Radiação Visível</i>			
	<i>Ordem de reação</i>	<i>k_{obs}</i> <i>×10⁻² (min⁻¹)</i>	<i>K_{ratio}</i>	<i>% deg.</i>	<i>Ordem de reação</i>	<i>k_{obs}</i> <i>(mol L⁻¹ min⁻¹)</i>	<i>K_{ratio}</i>	<i>% deg.</i>
Fotólise	—	—	—	64,7	—	—	—	15,6
NPs Ag	—	—	—	68,1	—	—	—	17,8
P25	1 ^a	2,87	1,00	96,3	2 ^a	0,759	1,00	84,6
P25+Ag fotorred	1 ^a	7,60	2,65	98,8	2 ^a	0,0440	0,0580	79,6
P25+Ag mist. física	1 ^a	2,99	1,04	89,1	—	—	—	—

As fotodegradações catalisadas por P25 e P25+Ag mistura física apresentaram perfis semelhantes com aproximadamente mesmo máximo de degradação (96 e 89 % respectivamente) e constante cinética equivalente ($K_{ratio} = 1,04$ – Tabela 9). Este dado nos permite inferir que a presença de NPs de Ag foi de grande valia no aumento tanto da cinética quanto na porcentagem de degradação, incrementando a excitação do TiO₂ sob radiação UV/visível; e que na degradação do corante CR na presença de P25+Ag mistura física não é beneficiada devido à ausência de contato entre o semiconductor e a NP Ag, não havendo alterações significantes na eficiência do fotocatalisador padrão.

A fotodegradação do corante CR catalisada por P25+Ag fotorred, por sua vez, alcançou seu máximo de degradação em menor tempo de irradiação ($K_{\text{ratio}} = 2,65$) e seu máximo de degradação foi equivalente ao máximo alcançado na fotocatalise por P25 (degradação = 99 %), confirmando o benefício do contato entre a NP Ag e o TiO_2 , superando o impedimento que a menor quantidade de corante adsorvido (n_{ads}) poderia causar.

A fotólise e a degradação na presença de NPs de Ag do corante CR sob radiação visível (Figura 39 (B)) apresentaram perfis diferentes, porém as porcentagens de degradação após 240 min de irradiação são equivalentes (16 % e 18 % respectivamente). Assim como discutido sob radiação UV/visível, a intensificação do campo eletromagnético na superfície da NP Ag não influencia fortemente na degradação do corante CR pois este não apresenta interação intensa com a NP metálica.

Ambas as fotodegradações catalíticas do corante CR sob radiação visível apresentaram cinética de reação de pseudo-segunda ordem, diferentemente das degradações sob radiação UV/visível. O corante CR apresentou comportamento fotossensibilizador do P25 assim como o corante ARS, caracterizado por 85 % de degradação do corante sob radiação visível (com menor energia que a necessária para a excitação do semicondutor TiO_2). A fotodegradação catalisada por P25+Ag fotorred em relação ao P25 puro apresentou resultado oposto ao esperado, resultando em constante cinética aparente relativa muito menor ($K_{\text{ratio}} = 0,06$) e porcentagem de degradação um pouco menor (80% enquanto que o P25 apresentou 85% de degradação).

A diminuição da velocidade de degradação está atribuída à considerável diminuição da quantidade de corante CR adsorvida ao P25+Ag fotorred em comparação ao P25 ($q_{\text{máx}}$ e n_{ads} , Tabela 5). Em se tratando de cinética de degradação de segunda ordem, há uma dependência da velocidade de degradação com o quadrado da concentração do corante CR. Quanto à porcentagem de degradação, o efeito fotossensibilizador é menor quando alcançado cerca de

85 % (catalisador P25 após 60 min de irradiação), enquanto que o fotocatalisador P25+Ag fotorred alcançou esta porcentagem somente após 240 min de irradiação. Assim, neste último o efeito da fotossensibilização governou o mecanismo de degradação em até 240 min de irradiação. O efeito do LSPR seria mais bem observado após extinguido o efeito da fotossensibilização, assim como apresentado para o corante ARS, contudo não foi possível verificar o efeito do LSPR das NPs Ag no período analisado e também não foi possível excluir o fenômeno de intensificação do campo eletromagnético na superfície do semicondutor.

2.3.3. PNS

Assim como realizado para os corantes ARS e CR, foram realizados os seguintes ensaios de degradação do corante PNS: (i) em fotólise; (ii) NPs Ag na ausência de fotocatalisador; (iii) catalisada por P25; e (iv) catalisada por P25+Ag esferas – sob radiação UV/visível e somente visível (Figuras 40 (A) e (B)).

Figura 40. Perfis de degradação do corante PNS (A) sob fotólise, na presença de NPs Ag e catalisada por P25 e P25+Ag esferas sob radiação UV/visível; (B) catalisada por P25 e P25+Ag esferas sob radiação visível.

A fotólise sob altas energias (UV/visível) alcançou cerca de 10 % de degradação após 300 min de irradiação, sendo previsto que a fotólise sob radiação visível (menor energia)

ocorreria em menor teor e, por este motivo, não foi monitorada. A presença de NPs Ag sob radiação UV/visível elevou a porcentagem de degradação para 25 %. A estrutura molecular da PNS apresenta três possíveis sítios de adsorção à NP Ag (as duas aminas primárias e o nitrogênio heteroátomo ambos no grupo fenazínico). Assim como observado para o corante ARS, é possível que a adsorção do corante PNS às NPs de Ag leve à quebra homolítica de ligações C–N no grupo cromofórico (fenazina), diminuindo a banda de absorção na região visível e elevando a porcentagem de degradação deste corante em comparação à fotólise. É importante notar que a velocidade de reação são aparentemente equivalentes e não apresentam melhoria entre a fotólise e a degradação na presença de NPs Ag (Figura 40 (A)).

O perfil de fotodegradação catalisada por P25 e P25+Ag esferas sob radiação UV/visível informou uma menor eficiência catalítica do P25+Ag esferas em comparação ao P25, uma vez que a degradação do corante PNS alcançou em ambas as catálises cerca de 100 % de degradação, porém para o P25+Ag esferas é necessário maior tempo de irradiação. A constante cinética aparente relativa deixa clara a menor eficiência do P25+Ag esferas ($K_{\text{ratio}} = 0,55$).

A diminuição da constante de velocidade aparente na reação catalisada por P25+Ag esfera pode ser atribuída à dinâmica em solução dos radicais livres formados, uma vez que não há a adsorção do corante ao fotocatalisador. A diminuição do tamanho de poro do compósito plasmônico em comparação ao P25 puro (Capítulo 3) também pode ser responsabilizada, uma vez que neste ensaio a quantidade de corante adsorvido ao fotocatalisador é muito pequena, conforme apresentado nas Figuras 36 (A) e (B) é necessário que haja acesso de novas moléculas de PNS aos sítios de redução/oxidação fotoinduzidos, e o tamanho de poro dificulta este processo. A troca de material degradado é uma etapa de grande importância em catálise e, se esta etapa for impedida ou diminuída, a constante de velocidade é diretamente afetada.

Tabela 10. Ordens de reação, constantes cinéticas aparente (k_{obs}), constantes cinéticas aparente relativas (K_{ratio}) e porcentagens de degradação do corante PNS nas condições indicadas após 300 min de irradiação.

	<i>Radiação UV/visível</i>				<i>Radiação Visível</i>			
<i>Sistema</i>	<i>Ordem de reação</i>	<i>k_{obs} ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)</i>	<i>K_{ratio}</i>	<i>% deg.</i>	<i>Ordem de reação</i>	<i>k_{obs} ($\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)</i>	<i>K_{ratio}</i>	<i>% deg.</i>
Fotólise	—	—	—	10,4	—	—	—	—
NPs Ag	—	—	—	24,0	—	—	—	—
P25	1 ^a	11,9	1,00	99,9	1 ^a	8,36	1,00	17,8
P25+Ag esferas	1 ^a	6,50	0,55	100	1 ^a	6,80	0,81	22,6

A fotodegradação catalítica empregando P25+Ag esferas sob irradiação visível se adequou melhor à cinética de ordem zero ($R^2 = 0,9975$) que à cinética de primeira ordem ($R^2 = 0,9966$). No entanto, os valores dos coeficientes de correlação não diferiram significativamente entre si e para fins de comparação empregaremos a cinética de primeira ordem para avaliar a K_{ratio} .

A diminuição da constante de velocidade aparente é observada também sob radiação visível (Figura 40 (B) e Tabela 10), sendo a mesma causa discutida para a fotodegradação sob radiação UV/visível – a diminuição do tamanho de poro do fotocatalisador. Embora a k_{obs} do compósito P25+Ag esfera seja menor que a k_{obs} do P25, a degradação do corante PNS é contínua e alcança 22,6 % após 300 min de irradiação. Esta última observação corrobora com as observações feitas para as degradações fotocatalíticas dos corantes ARS empregando o compósito P25+Ag esferas: o aumento do campo eletromagnético próximo à superfície do semicondutor com energia suficiente para a sua excitação dá continuidade à degradação do corante além da eficiência da degradação fotocatalisada por P25 puro.

É importante ratificar que a análise sistemática da eficiência do compósito contendo NPs Ag empregando três corantes com diferentes afinidades pelo TiO_2 e com diferentes

fórmulas estruturais permitiu uma investigação mais abrangente dos possíveis mecanismos de degradação de acordo com a fonte de radiação empregada (UV/visível ou visível).

2.4. Subprodutos de degradação

2.4.1. PNS

Um ponto de estudo complementar interessante foi a análise dos subprodutos de degradação do corante PNS. Após 300 min de radiação visível ou 60 min de radiação UV/visível foram notados aglomerados de coloração vinho (vermelho escuro) suspensas na solução resultante límpida e translúcida. Estes mesmos aglomerados foram observados adsorvidos aos fotocatalisadores e foram analisados através de espectroscopia Raman, microscopia óptica (Figura 41) e espectroscopia IR (Figura 42).

Figura 41. Espectros Raman e imagens obtidas em microscópio óptico do fotocatalisadores P25 e PNS (A) em 0 min de radiação; (B) após 60 min de radiação UV/visível e (C) após 300 min de radiação visível; P25+Ag esferas e PNS (D) em 0 min de irradiação; (E) após 60 min de radiação UV/visível e (F) após 300 min de radiação visível.

De acordo com as imagens de microscopia óptica e de microscopia Raman no tempo 0 minuto (Figuras 41 (A) e (D)) são observadas imagens somente do fotocatalisador e os espectros Raman apresentam luminescência para o corante PNS adsorvido em P25; e intenso

espectro do TiO_2 no espectro do catalisador P25+Ag esferas devido à intensificação do sinal Raman pelas NPs Ag.

Nas Figuras 41 (B) e (C) são apresentados os espectros Raman do catalisador P25+PNS após 60 min sob radiação UV/visível e após 300 min sob radiação visível. Sob radiação UV/visível é observado o espectro intenso do TiO_2 , indicando a completa eliminação do corante responsável pela luminescência do espectro. A imagem do microscópio após 300 min sob radiação visível apresenta os aglomerados vermelhos sobre o composto P25+Ag esferas. É observado o espectro Raman do TiO_2 em meio a um suave fundo de luminescência.

Nas Figuras 41 (E) e (F) tanto o número de aglomerados quando o fundo de luminescência são observados com maior intensidade e são associados ao mecanismo de degradação do composto P25+Ag esferas. As bandas Raman do subproduto formado não são observadas e a espectroscopia IR (Figura 42) auxiliou nesta análise.

Figura 42. Espectros IR do corante PNS sólido e adsorvido aos fotocatalisadores P25 e P25+Ag esferas em 0 min de radiação, após 60 min de radiação UV/visível e após 300 min de radiação visível.

O deslocamento das bandas em 1128 e 1186 cm^{-1} (deformação de ângulo de C–H) para 1149 e 1207 cm^{-1} , o surgimento de uma banda em 952 cm^{-1} e duas bandas em 2885 e

2979 cm^{-1} , associadas com o desaparecimento das bandas em 3050 e 3306 cm^{-1} (estiramento N–H nas ligações de hidrogênio) indicam o mecanismo de degradação de polimerização oxidativa, dando origem aos agregados vermelhos insolúveis em água. [80]

Portanto, os diferentes fotocatalisadores apresentaram mecanismos de degradação distintos. O compósito P25+Ag esferas apresentou maior atividade na formação do polímero de PNS tanto sob radiação UV/visível quanto sob radiação visível. O fotocatalisador P25 sob radiação visível decompôs o corante PNS a ponto de não ser detectado por imagem ou espectroscopia Raman e IR, enquanto que sob radiação visível ainda foi notado pelas três ferramentas empregadas a formação do polímero de PNS.

3. Conclusões parciais

A análise da eficiência fotocatalíticas dos compósitos plasmônicos foi realizada pela degradação de três corantes com estruturas moleculares comumente encontrados em efluentes industriais. A seleção dos corantes para degradação dependeu das suas propriedades físico-químicas. O corante JG formou agregados em altas concentrações havendo o deslocamento do máximo de absorvância em função da concentração, eliminando-o como candidato adequado em estudos de fotodegradação, uma vez que os perfis de degradação foram construídos através da diminuição do máximo de absorvância no visível. Os corantes ARS e CR são ácido e base fracos respectivamente, e esta propriedade auxiliou na compreensão de suas estruturas de adsorção através da associação das espectroscopias de RD e vibracional.

O corante ARS apresenta duas formas de adsorção simultâneas em P25 e P25+Ag esferas: (i) através dos grupos hidroxila (1) e (2) e (ii) através do grupo carbonila (9) e hidroxila (1). O corante CR adsorveu quimicamente (quimissorção) ao P25 similar à sua forma oxidada resultando no tautômero hidrazona, e adsorveu fisicamente (fisissorção) ao nanoTiO₂ após as demais moléculas em solução entraram em equilíbrio ácido/base com a

superfície do fotocatalisador. A PNS não apresentou adsorção significativa aos fotocatalisadores.

A fotodegradação catalítica por P25+Ag esfera do corante ARS e por P25+Ag fotorred. do corante CR, ambas sob radiação UV/visível, de acordo com a literatura, podem sugerir a formação da barreira Schottky entre o metal e o semicondutor, já que foi observado o aumento na constante de velocidade aparente relativa ao P25 (K_{ratio}). No entanto, a parcela visível da radiação UV/visível também pode contribuir com a LSPR incrementando a fotodegradação por excitação direta do P25. A fotodegradação dos corantes ARS e PNS catalisada por P25+Ag esferas sob radiação visível levaram à conclusão de que o aumento da porcentagem de degradação após a diminuição do efeito de fotossensibilização está associada à localização da energia na superfície por LSPR das NP de Ag em comprimentos de onda em que estão em intersecção a excitação do TiO_2 dando sequência à degradação da moléculas-prova. Contudo, os tempos de fotodegradação investigados não foram suficientes para observar se o efeito de LSPR perdurou até a completa degradação dos grupos cromofóricos dos corantes na ausência do efeito de fotossensibilização.

A fotodegradação da PNS catalisada por P25 e P25+Ag esferas sob radiação visível seguiu a via oxidativa e levou à formação de oligômeros de PNS, identificados através de espectroscopia IR. A formação de oligômeros sob radiação UV/visível foi observada somente para a fotocatalise empregado o compósito (não observada para o catalisador padrão P25). Estes resultados sugerem que os mecanismos de fotodegradação dependem do catalisador, contudo o estudo do mecanismo não foi proposto, pois não se tratava do enfoque desta tese.

CAPÍTULO 5 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL

1. *Motivação e objetivos*

O fenol foi uma das moléculas-prova empregadas no estudo da eficiência de fotodegradação catalítica e na compreensão dos mecanismos de excitação dos compósitos sob fontes de radiação com energias de amplo espectro (altas e baixas energias). Trata-se de uma molécula vantajosa neste estudo, haja vista que não apresenta coloração e consequentemente não contribui para a fotossensibilização do TiO_2 .

A fotodegradação do fenol sob radiações UV e visível empregando P25 e seus compósitos plasmônicos, por sua vez, complementa a análise dos fenômenos de intensificação dos fotocatalisadores desenvolvidos na presente tese, elucidando se há um mecanismo cooperativo da degradação pelas NPs metálicas injetando elétrons na BC ou incremental da excitação plasmônica em comprimentos de onda suficientes para excitação do TiO_2 , e se a presença das NPs metálicas influencia na eficiência da excitação direta do semiconductor sob radiação UV/visível.

Sob radiação UV/visível ocorre principalmente a excitação do TiO_2 ($\lambda_{\text{exc}} \text{TiO}_2 < 380$ nm), e os pares e^-/h^+ gerados promovem reações de redução e oxidação de moléculas responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos em solução. A presença de NPs metálicas imobilizadas ao TiO_2 reportada na literatura na última década tem demonstrado aumento na eficiência fotocatalítica nestas condições, sendo atribuídas por alguns autores à efeitos como a formação de uma barreira Schottky transferindo elétrons da BC para a NP metálica, a transferência de carga da NP plasmônica em ressonância com a radiação para a BC do semiconductor e o aumento da radiação localizada através de LSPR.

A fotodegradação catalisada por P25 sob radiação visível, por outro lado, não possui energia suficiente para a excitação do semiconductor. Assim, a presença de NPs plasmônicas com ressonância em comprimentos de onda com energia próxima da E_{gap} do TiO_2 pode

aumentar a intensidade de radiação localizada próximo ao semicondutor e, assim, promover a separação de pares e^-/h^+ .

Para evitar o engano de associar o aumento da eficiência catalítica ao fenômeno objeto de estudo sem considerar os outros possíveis fenômenos, foram tomados os seguintes cuidados:

- i) Compósitos de P25+NP metálica com diferentes morfologias foram preparados para verificação da influência da frequência da ressonância de plasmons e, além da alteração na morfologia, foi dada atenção para o isolamento elétrico da NP metálica no compósito com melhor atividade (esferas de Ag) para prevenir o efeito de transferência de cargas e a formação da barreira Schottky; e
- ii) Um compósito contendo máximo de LSPR distante da região de mínima excitação do TiO_2 (Au, LSPR em 550 nm) foi preparado contendo aproximadamente a mesma porcentagem em massa do compósito de Ag com melhor atividade e mesma morfologia da NP metálica.

O objetivo é, então, a avaliação sistemática da eficiência de fotodegradação catalisada por cada um dos compósitos sob radiação UV/visível e somente visível e propor os principais fenômenos responsáveis pelo aumento da eficiência fotocatalítica de acordo com a excitação.

2. Resultados e discussões

2.1. Análise direta da degradação fotocatalítica do fenol por espectroscopia UV-VIS

Os espectros UV-VIS do fenol obtidos durante sua fotodegradação catalisada por P25 sob radiação UV/visível estão apresentados na Figura 43 (A). O espectro UV-VIS da solução de fenol inicial (antes do contato com o P25) apresentou uma banda de absorção intensa na região UV com dois máximos (269,5 nm e 275,0 nm) relacionados a transições eletrônicas das ligações π conjugadas do anel aromático e do átomo de oxigênio da hidroxila. O

surgimento de duas novas bandas de absorção eletrônica ocorreu assim que foi iniciada a fotodegradação sob irradiação UV/visível e foram atribuídas ao surgimento de subprodutos de degradação. O monitoramento dos máximos de absorção observados nos espectros UV-VIS está apresentado na Figura 43 (B).

Figura 43. Fotodegradação de fenol catalisada por P25 sob radiação UV-visível. (A) Espectros UV-VIS do sobrenadante de acordo com o tempo de irradiação; (B) Monitoramento dos máximos das bandas de absorvância presentes nos espectros UV-VIS (gráfico de monitoramento do pH inserido) de acordo com o tempo de irradiação.

Na Figura 43 (B), os primeiros 60 min (de -60 a 0 min protegidos da luz) foram necessários para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção do fenol ao fotocatalisador. Em experimentos prévios foi constatado que este equilíbrio em P25 para a solução de 100 mg L^{-1} de fenol é alcançado após 60 min na presença do fotocatalisador sob agitação e protegido da luz. Depois de atingido o equilíbrio, a diminuição de intensidade da banda com máximo em 269,5 nm em 4,43% e da banda com máximo em 275,0 nm em 4,37 % evidenciaram a retenção de moléculas de fenol ao TiO_2 (tempo 0 min de irradiação).

Em até 30 min sob radiação UV/visível é apresentado o aumento da intensidade das bandas de absorção na região de absorção do fenol (entre 269,5 e 275 nm) de acordo com a Figura 43 (B) atribuído aos subprodutos formados. Simultaneamente ocorreu o surgimento de

um ombro com absorção em menor energia com máximo em 295 nm e o surgimento mais lento de uma banda larga com máximo em aproximadamente 360 nm.

Após 30 min de irradiação, as bandas de absorção na região UV começaram a diminuir de intensidade devido à degradação dos subprodutos concomitante ao fenol e, após 180 min, as bandas emergentes na região visível começaram a ser consumidas pelo processo de degradação simultaneamente às bandas no UV, mas com menor velocidade de diminuição.

A degradação oxidativa de compostos de carbono leva à geração de álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos, o que acarreta na alteração do pH da solução. Os valores de pH da solução de fenol submetida à fotodegradação catalisada por P25 sob radiação UV/visível foram monitorados em função do tempo de irradiação e estão apresentados em gráfico inserido na Figura 43 (B). O pH inicial de 3,35 resultante dos equilíbrios ácido-base do fenol e da superfície do TiO₂ em água sofreu queda durante o processo de degradação do fenol e apresentou dois patamares de pH associados ao estágio da fotocatalise: o primeiro patamar entre 30 e 60 min em pH de 3,29 (aumento da intensidade das bandas em 269,5 e 275 nm) e o segundo entre 150 e 300 min em pH de 3,17 (região de diminuição das bandas em 295,2 e 360 nm). A variação total de pH observada foi de 0,18. Além da geração de ácidos carboxílicos como subprodutos, os íons H⁺ podem ser resultantes da oxidação fotocatalítica da água para geração de radicais hidroxilas conforme a Equação 15.

Por se tratar de um sistema catalítico não controlado visando à completa degradação do composto inicial e devido à maior facilidade de remover átomos de H destes compostos, é possível que, no curso da degradação fotocatalítica do fenol, ocorra na inserção de radicais como a hidroxila, por exemplo. A adição de radicais hidroxilas nas posições orto-, meta- e para- do fenol como primeiro estágio da degradação fotocatalítica resulta em espécies como catecol, resorcinol e hidroquinona, respectivamente. Na Figura 44 estão apresentados os

espectros UV-VIS do fenol e dos possíveis subprodutos de fotodegradação: catecol, resorcinol e hidroquinona em solução aquosa e suas respectivas fórmulas estruturais.

Figura 44. Espectros UV-VIS em solução aquosa $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e fórmulas estruturais do fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona.

Na Figura 44, o máximo de absorvância da hidroquinona (288 nm) está deslocado para maiores comprimentos de onda em relação ao máximo de absorção do fenol, e coincide com a região do surgimento de um ombro de absorção da degradação fotocatalítica do fenol (Figura 43 (A), 290 nm). Os máximos de absorvância do resorcinol e do catecol estão na mesma região de absorção do fenol, o que causaria o aumento da intensidade das bandas nessa região, caso fossem formados estes subprodutos, impedindo que sejam identificados diretamente pelos espectros UV-VIS e impedindo também a avaliação quantitativa da degradação do fenol.

Desta forma, o método de quantificação de fenol por espectroscopia UV-VIS empregando a derivatização do fenol com um reagente seletivo (4-aminoantipirina em meio alcalino) [51] torna-se interessante por se tratar de uma modificação química que resulta em um composto colorido (absorvância máxima em 510 nm) que permite análise de fenol em misturas.

2.2. Determinação colorimétrica: fotodegradação catalítica sob radiação UV/visível

A Figura 45 (A) apresenta os espectros UV-VIS por detecção colorimétrica da fotodegradação do fenol catalisada por P25 sob radiação UV/visível, e a Figura 45 (B) apresenta o perfil de degradação pelo monitoramento do máximo de absorvância em 510 nm sob radiação UV/visível e somente visível normalizado pelo máximo de absorvância antes do início da irradiação (tempo 0 min, equivalente à 60 min de adsorção ao catalisador).

Figura 45. Detecção colorimétrica quantitativa da fotodegradação de fenol catalisada por P25: (A) espectros UV-VIS da degradação sob radiação UV-visível; (B) perfil da degradação pelo monitoramento da banda em 510 nm normalizada pela absorvância no tempo 0 minuto sob radiação UV-visível e somente visível.

Os espectros UV-VIS na Figura 45 (A) apresentaram diminuição da absorvância em 510 nm devido ao consumo do fenol no curso da degradação, reagente limitante da derivatização química. A fotodegradação do fenol sob radiação UV/visível foi explicitada na figura 45 (B) pela diminuição intensa da banda de absorvância relativa nos primeiros 150 min devido ao maior número de encontros efetivos entre o fenol e o agente de degradação (radicais livres ou catalisador heterogêneo). Em seguida é observada a diminuição mais branda de absorvância normalizada pela absorvância inicial (A/A_0) até 300 min de irradiação relacionada à competição da fotodegradação pelos subprodutos formados e à menor

concentração de fenol em solução, resultando conseqüentemente em encontros efetivos menos frequentes entre o fenol e o agente de degradação.

Como esperado, a fotodegradação do fenol catalisada por P25 sob radiação visível apresentou desempenho negligenciável em relação à fotodegradação sob radiação UV/visível, com consumo de fenol em aproximadamente 1% após 300 min de irradiação (Figura 45 (B)). Embora a energia da radiação visível incidente seja menor que a E_{gap} do semicondutor, o filtro UV empregado não filtra completamente a região de alta energia emitida pelo reator. Há a passagem de 1,59 % de radiação UVC (de 280 a 100 nm) e 0,55% de radiação UVA (de 400 a 315 nm). Assim, esta pequena fração de radiação UV causou a excitação do TiO_2 neste sistema degradando cerca de 1% do fenol e, portanto, a baixa incidência e fenômenos de combinação entre as cargas tornaram a eficiência do processo sob o filtro negligenciável mesmo após 5 h de ensaio.

2.3. Fotocatálise por compósitos P25+NPs plasmônicas de diferentes arquiteturas

Os compósitos plasmônicos foram empregados em fotodegradação sob radiação UV-visível (radiação UV para a excitação do TiO_2 e visível para possíveis processos de excitação simultâneos pelas NPs plasmônicas) e sob radiação visível (havendo somente o processo de excitação que envolve somente as NPs plasmônicas). Foram empregadas três arquiteturas distintas de NPs de Ag (esferas, fios e esferas recobertas com sílica) imobilizadas em P25. As Figuras 46 (A) e (B) apresentam os perfis de degradação do fenol em solução aquosa empregando os fotocatalisadores plasmônicos de Ag sob radiação UV/visível e somente visível, respectivamente.

Figura 46. Perfis de degradação fotocatalítica do fenol empregado os diferentes fotocatalisadores. (A) sob radiação UV-visível; (B) sob radiação visível. Detecção UV-VIS colorimétrica a partir da reação de fenol e 4-aminoantipirina em meio tamponado (pH 10) e oxidante ($K_2S_2O_8$), banda de absorção resultante em 510 nm.

A fotólise (degradação fotoinduzida, sem catalisador) não foi realizada, pois os resultados preliminares catalisados por compósitos plasmônicos sob radiação UV/visível apresentaram constante cinética menor ou igual ao observado para o P25. Isto é, a soma dos efeitos de fotólise e fotocatalise que atuam sobre a cinética de degradação e causaria melhoria na eficiência cinética não foi observada no experimento catalisado e, portanto, a fotólise não foi observada sob esta radiação. O experimento catalisado por P25 sob radiação visível não apresentou degradação e, portanto, atribuiu-se que não houve atividade da fotólise também nesta condição.

Segundo a velocidade de consumo de fenol (taxa de diminuição de A/A_0), a presença das estruturas plasmônicas não acarretou na melhoria na eficiência catalítica sob radiação UV/visível. A Tabela 11 apresenta com mais precisão as constantes de velocidade aparente (k_{obs}) e as constantes de velocidade aparente relativa à k_{obs} do P25 (aqui definida como k_{ratio}).

Tabela 11. Resultados da fotodegradação catalítica do fenol sob radiação UV-visível.

	<i>Radiação UV/visível (pseudo-1ª ordem)</i>		
	<i>k_{obs}</i> <i>(×10⁻³ min⁻¹)</i>	<i>k_{ratio}</i>	<i>% degradação</i> <i>Após 300 min.</i>
<i>P25</i>	8,01	1,00	90 ± 1
<i>P25-Ag esferas</i>	4,59	0,57	97,7 ± 0,2
<i>P25-Ag fios</i>	5,71	0,71	85,0 ± 0,9
<i>P25-Ag@SiO₂</i>	8,53	1,06	97 ± 1

Todos os ensaios seguiram cinética de pseudo-primeira ordem, permitindo a comparação direta dos valores de k_{obs} obtidos. Os valores de k_{ratio} para o P25+Ag esferas e P25+Ag fios estão abaixo de 1. Este fato representa prejuízo à eficiência fotocatalítica responsabilizada pela adição de estruturas plasmônicas ao P25, uma vez que se torna necessário um tempo maior de irradiação para a degradação do poluente. Esta diminuição pode estar relacionada com a absorção da radiação UV/visível pelas NPs de Ag na região de comprimentos de onda menores que a de LSPR, diminuindo a excitação do P25.

Por outro lado, segundo o perfil de degradação na Figura 46 (A) a fotodegradação catalisada por P25 atinge um plateau em 240 min, e segundo os resultados de porcentagem de degradação na Tabela 11 as porcentagens de degradação catalisada pelos compósitos P25+Ag esferas e P25+Ag@SiO₂ ultrapassam a degradação catalisada por P25 em cerca de 8%, ou seja, mesmo com menor k_{obs} , a catálise com estes compósitos é continuada além do máximo atingido pela catálise por P25. O compósito P25+Ag fios apresenta menor eficiência que o P25 tanto na velocidade de consumo do fenol quanto na porcentagem de degradação.

Em todos os casos sob radiação UV/visível há a excitação do TiO₂ sob radiação UV, e as NPs de Ag podem atuar impedindo a combinação do par e^-/h^+ através do sequestro de elétrons ou atuar excitando o semicondutor pela localização da radiação gerada por LSPR sob radiação visível no limite de excitação do TiO₂ aumentando o número de eventos de geração de pares e^-/h^+ . No entanto, na fotodegradação catalisada por P25+Ag@SiO₂ os processos de

transferência de carga são impedidos devido à camada do isolante elétrico, e o aumento na k_{ratio} e na porcentagem de fotodegradação está associada à localização de LSPR no semicondutor.

As fotodegradações sob radiação visível empregando P25 e os compósitos plasmônicos foram determinantes para a compreensão e uma proposta do fenômeno responsável pelo aumento da eficiência fotocatalítica nos compósitos plasmônicos. A Figura 46 (B) e a Tabela 12 apresentam os perfis de degradação e os resultados de porcentagem, k_{obs} e k_{ratio} sob radiação visível.

Tabela 12. Resultados da fotodegradação catalítica do fenol sob radiação visível.

	<i>Radiação visível (pseudo-2ª ordem)</i>		
	k_{obs} ($\times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	k_{ratio}^*	% degradação Após 300 min
P25	$4,41 \times 10^{-3}$	1,00	$0,90 \pm 0,04$
P25-Ag esferas	0,84	190	$16,90 \pm 1,78$
P25-Ag fios	1,99	451	$14,20 \pm 2,12$
P25-Ag@SiO₂	1,19	269	$9,50 \pm 0,71$

* Por se tratar de um valor normalizado pelo k_{obs} do P25, o qual não apresenta cinética de degradação mensurável nesta condição, o valor de k_{ratio} não é um parâmetro de comparação adequado.

Nestes ensaios fica evidente o efeito das NPs plasmônicas sobre a eficiência fotocatalítica do TiO₂. Na catálise por P25 após 300 min houve 0,9 % de fotodegradação, enquanto que as catálises empregando os compósitos plasmônicos alcançaram de 9,5 a 14,2% de fotodegradação. O k_{ratio} , neste caso, não é um parâmetro adequado para a análise da eficiência, haja vista que o k_{obs} da catálise por P25 utilizado para normalização é muito pequeno. No entanto, o próprio k_{obs} da catálise para cada compósito é um bom parâmetro para análise, evidenciando as velocidades relativas entre eles.

Sob radiação visível não há a excitação do TiO₂, verificado experimentalmente pela fotodegradação pouco significativa do fenol nesta condição, pois a energia para excitação do

par e^-/h^+ neste semicondutor está na região do UV. Por outro lado, o LSPR de NPs de Ag constitui uma banda larga no limite de energia mínima para excitação do TiO_2 . Assim, o aumento da intensidade de radiação causado pelo LSPR nesta região pode ser responsabilizado pelo aumento dos eventos de geração de pares e^-/h^+ , dando início à fotodegradação catalítica.

Os experimentos revelaram que este fenômeno é o mais provável sob radiação visível segundo a Figura 46 (B) e a Tabela 12.

O principal destaque nestes compósitos está no $P25+Ag@SiO_2$ cuja eficiência apresentou aumento significativo tanto sob radiação com maior quanto sob radiação com menor energia. A fotodegradação do fenol catalisada por $P25+Ag@SiO_2$ sob radiação UV/visível foi 7 % maior que catalisada por P25 e, sob radiação visível, foi 9,5 % maior. Estes dois resultados se complementam para a compreensão do fenômeno responsável pelo aumento da eficiência fotocatalítica nos compósitos plasmônicos se for considerado que este compósito apresenta NPs metálicas plasmônicas recobertas com um material isolante elétrico. Assim, sob radiação UV/visível não é esperado que houvesse a transferência da carga formada pela excitação do P25 para o metal, como é proposto por diversos grupos de pesquisa. A semelhança entre as porcentagens de degradação sob as diferentes fontes de irradiação indica que a excitação da LSPR atuou tanto sob radiação UV/visível somando-se à excitação do P25 quanto sob radiação somente visível, onde não há excitação do P25.

A averiguação da influência do LSPR sobre a excitação do P25 sob radiação visível foi feita empregando também um compósito semelhante ao $P25+Ag$ esferas (que apresentou melhor eficiência sob radiação visível: 17 % de fotodegradação do fenol). O compósito contendo $P25+Au$ esferas diferenciou-se somente quanto ao máximo de LSPR (552 nm para o Au e 464 nm para a Ag), mantendo as demais propriedades semelhantes ao compósito $P25+Ag$ esferas (Tabela 2).

Os cálculos de DDA (Figuras 18 (A), (C) e (D)) indicam que o aumento da intensidade de radiação no compósito contendo NPs Ag devido ao LSPR seria 10^3 vezes maior em comprimento de onda no limite de mínima energia de excitação do TiO_2 (434 nm), enquanto que o aumento da intensidade de radiação neste mesmo comprimento de onda para o compósito de Au seria na ordem de $10^{1,5}$ vezes. Por outro lado, o aumento da intensidade de radiação na frequência de máximo de LSPR do compósito de Au (538 nm) foi aproximadamente $10^{2,3}$ vezes maior. Ou seja, se a excitação do LSPR indiscriminadamente da frequência for o principal fenômeno para o aumento da eficiência catalítica é esperado que a porcentagem de degradação empregando Au seja comparável ao sistema empregando Ag. Caso a excitação do LSPR na frequência de mínima energia para excitação do TiO_2 for o principal fenômeno é esperado que a porcentagem de degradação seja significativamente menor.

A primeira proposta (excitação do máximo de LSPR do Au resultando na excitação local do TiO_2) não é uma proposta aceitável pois a energia correspondente à 538 nm não é suficiente para exceder a E_{gap} deste semiconductor, sendo um impedimento energético. E a transferência de elétrons sugerida por algumas referências, após analisado o compósito P25+Ag@SiO_2 , também não se aplica para o compósito P25+Au esferas.

O perfil de fotodegradação empregando P25+Au esferas como catalisador sob radiação visível está apresentado na Figura 47. Como esperado, houve o aumento da eficiência fotocatalítica empregando este compósito em comparação ao P25, contudo com menor eficiência em comparação ao P25+Ag esferas assim como previsto pelo DDA. Foi alcançado cerca de 8 % de degradação após 300 min de irradiação empregando o compósito de Au e k_{obs} igual a $3,21 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ enquanto que empregando o compósito de Ag foi alcançado 16% de degradação (eficiência 2 vezes maior) e k_{obs} igual a $8,4 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (2,6 vezes mais rápido). Esta diferença na constante cinética é justificada pelo aumento

da intensidade de radiação com energia comum à energia mínima para excitação do TiO_2 nos casos dos compósitos P25+Ag esferas e P25+Au esferas (Figuras 18 (A) e (C), aumento de intensidade de radiação em 3 e 1,5 vezes respectivamente).

Figura 47. Perfis de fotodegração catalítica de fenol sob radiação visível empregando P25, P25+Ag esferas e P25+Au esferas.

As porcentagens de degradação empregando P25+Au esferas e P25+Ag@ SiO_2 foram semelhantes (8% e 9,5% respectivamente), contudo as constantes de velocidade se diferenciam assim como o aumento das intensidades de radiação calculadas na superfície do TiO_2 com comprimento de onda na região de mínima energia de excitação do semicondutor apresentadas na Figuras 18 (C) e (B) respectivamente. Este resultado ratifica que a localização e aumento da intensidade de radiação na superfície do TiO_2 com a energia necessária para a excitação deste semicondutor é o principal fenômeno da melhor eficiência de fotocatalise sob radiação visível.

2.4. Determinação dos subprodutos de fotodegradação catalítica

A partir das soluções resultantes das fotodegradações catalisadas por P25 e pelos compósitos plasmônicos após 300 min de radiação visível, a quantificação dos principais subprodutos de degradação do fenol (catecol, hidroquinona e resorcinol) foi realizada empregando cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

O tempo de retenção da hidroquinona, do resorcinol, do catecol e do fenol foram aproximadamente 3,1; 4,3; 5,9 e 11,6 min respectivamente. Outros produtos de fotodegradação foram observados em outros tempos de retenção, mas não foram analisados.

Na Figura 48 estão apresentadas as porcentagens dos subprodutos determinadas pela integração da área sob o pico nos tempos de eliminação previamente verificados para os padrões. Desta figura é verificada a formação preferencial da hidroquinona para o P25, P25+Ag esferas, P25+Ag@SiO₂ e P25+Au. Este resultado vai de encontro com o espectro UV-VIS de fotodegradação do fenol catalisado por P25 monitorado diretamente (Figura 43) onde há o aumento da banda emergente em 290 nm, característico de hidroquinona (Figura 44). Para o compósito P25+Ag fios ocorre a formação preferencial de catecol. O resorcinol não é o subproduto principal para nenhuma degradação realizada.

Figura 48. Análise quantitativa dos produtos finais de degradação (após 300 min de irradiação visível) pela área do pico obtido por HPLC de acordo com o catalisador empregado. A escala nas ordenadas está seccionada de 0 à 1,5% (região dos subprodutos) e de 98 à 99,5% (máximo de fenol).

É esperado que o processo de fotodegradação catalítica em suspensão seja dinâmico e ocorra a fotodegradação tanto do poluente inicial (o fenol) quanto de seus subprodutos de degradação simultaneamente. Para a degradação sob radiação UV/visível após 300 min de degradação grande parte das amostras não continha mais os três padrões monitorados (hidroquinona, catecol e resorcinol). No entanto, o monitoramento em função do tempo da catálise para dois compósitos representativos (P25+Ag esferas e P25+Ag fios) está apresentado na Figura 49, onde é notada a preferência de geração de catecol ao invés de hidroquinona para ambos os catalisadores (comportamento inverso ao observado sob radiação visível). É interessante destacar que o compósito P25+Ag fios apresentou preferência na geração de catecol tanto sob radiação UV-visível quanto sob radiação visível.

Figura 49. Perfil de surgimento de subprodutos de fotodegradação do fenol catalisada por P25+Ag esferas e P25+Ag fios sob radiação UV-visível.

2.5. Modelos da influência das NPs plasmônicas sobre semicondutor sob radiação

As Figuras 50 (A) e (B) representam os mecanismos de excitação propostos na literatura para o sistema P25+NPs Ag sem correlação direta entre a morfologia da representação e a morfologia real das NPs empregadas na presente tese. Os possíveis

mecanismos de fotodegradação catalítica pelo composto são apresentados de acordo com a energia de excitação.

Figura 50. Representações esquemáticas dos fenômenos envolvidos para aumento da eficiência do fotocatalisador nanocomposto P25-Ag NP propostos pela literatura: (A) excitação do semiconductor sob radiação UV seguida de transferência de elétrons da BC para a NP Ag; (B) intensificação do campo eletromagnético local por LSPR na superfície do TiO_2 sob radiação visível. Legenda: e^- = elétron; b^+ = buraco; BC = banda de condução; BV = banda de valência.

Na Figura 50 (A) o composto é excitado sob radiação UV gerando pares elétrons-buracos separados nas bandas de condução (BC) e de valência (BV) respectivamente. O elétron na BC pode combinar novamente com o buraco (ou vacância) da BV resultando em efeito nulo na fotocatalise. Segundo a literatura, no entanto, a presença de metais na superfície do fotocatalisador possibilita a diminuição dos eventos de combinação do par e^-/b^+ através da formação da barreira Schottky. O elétron gerado no semiconductor pela excitação sob radiação UV é retirado da BC pela NP metálica, resultando na diminuição do número de eventos de combinação com o buraco, ou seja, aumentando a eficiência fotocatalítica do semiconductor em questão. De acordo com as porcentagens de degradação similares sob radiação UV/visível catalisada por P25+Ag esferas e P25+Ag@SiO₂ (isolante elétrico), é possível afirmar que este não é o fenômeno principal de aumento da eficiência catalítica.

Na segunda situação, sob radiação visível representada na Figura 50 (B), a excitação do LSPR das NPs de Ag (com máximo em 434 nm) resulta no aumento da intensidade de

radiação local em comprimentos de onda próximos ao mínimo necessário para a excitação do TiO_2 , levando à geração do par elétron-buraco mesmo sob radiação visível. Ambos os fenômenos são sequenciados pelas reações de oxidação e redução de moléculas adsorvidas ao compósito (oxigênio molecular, água, fenol, subprodutos de degradação, etc.). Este fenômeno foi confirmado através da fotodegradação do fenol catalisada por P25+Ag esferas pelo aumento da intensidade de LSPR.

Assim, sob radiação UV/visível ocorre a excitação direta do TiO_2 e simultaneamente ocorre o aumento da intensidade de radiação localizada na superfície do semiconductor com frequência pertinente à sua excitação, melhorando a eficiência catalítica em relação ao P25 sem NPs metálicas.

3. Conclusões parciais

A investigação da fotodegradação do fenol para a avaliação da eficiência catalítica dos compósitos plasmônicos de TiO_2 foi realizada. A determinação quantitativa direta de fenol através de espectroscopia UV-VIS não foi possível devido à formação de subprodutos de degradação com absorvância na mesma região que a molécula prova (em aproximadamente 270 nm). Análises empregando HPLC confirmaram que o principal subproduto de degradação do fenol sob radiação visível é a hidroquinona (exceto para o P25+Ag fios), enquanto que sob radiação UV/visível o principal subproduto é o catecol (analisando os compósitos P25+Ag esferas e P25+Ag fios). Estes resultados confirmam o observado na fotodegradação do corante PNS, nos quais os mecanismos de fotodegradação são dependentes da radiação empregada e que a adição de NPs de Ag com morfologias distintas (fios) influenciou a preferência de formação de subprodutos.

Sob radiação UV/visível, as fotodegradações catalisadas pelos compósitos plasmônicos de Ag apresentaram aumento na porcentagem de degradação em relação ao P25

em aproximadamente 7 % (exceto para o P25+Ag fios) após 300 min de irradiação, embora as k_{obs} não tenham apresentado melhoria significativa. A catálise por P25 sob radiação visível não apresentou degradação considerável do fenol. Por outro lado, empregando os compósitos plasmônicos de Ag e de Au foram observadas melhoria na porcentagem de degradação e nas k_{obs} de todos os compósitos. Este aumento tanto sob radiação visível quanto sob radiação UV/visível foi atribuída ao aumento da intensidade de radiação com energia mínima de excitação do semiconductor por LSPR, em concordância com os resultados de fotodegradação catalítica de corantes.

A transferência de elétrons da BC do semiconductor para o metal evitando a recombinação do par e^-/h^+ foi descartada como fenômeno principal, pois os resultados experimentais evidenciaram a semelhança entre as porcentagens de degradação do fenol catalisado por P25+Ag esferas e P25+Ag@SiO₂ (NP metálica isolada eletricamente). A degradação do fenol catalisada por P25+Au esferas confirmou a importância da frequência de LSPR, uma vez menor valor k_{obs} deste material em relação ao P25+Ag esferas – concordando com os resultados de DDA com excitação em 434 nm.

CAPÍTULO 6 – CÉLULAS SOLARES PLASMÔNICAS

1. Motivação e objetivos

Materiais de silício apresentam menor absorção de luz com baixa energia (região do vermelho e infravermelho do espectro eletromagnético) que em altas energias. Esta característica representa uma das diversas limitações na eficiência da fotoconversão de células solares de silício finas (segunda geração), pois embora a radiação de alta energia seja suficiente para desencadear a separação das cargas (elétron e buraco): (a) o excesso de energia não desencadeia um maior número de eventos, mas sim é disperso na forma de calor; (b) o espectro solar se estende para a região do vermelho e infravermelho do espectro eletromagnético; e (c) o máximo de eficiência do dispositivo pode ser alcançado quando excitado também sob radiação próxima da região do infravermelho (E_{gap} do Si = 1,12 eV, radiação equivalente à 1200 nm), ou seja, em todo o espectro com energia suficiente para excitar o material.

Esta limitação em particular é superada em células solares de silício espessas (primeira geração) através da texturização da superfície. A superfície texturizada permite a entrada da luz em diversos ângulos o que causa múltiplas reflexões internas da luz no dispositivo de silício. Assim ocorre uma maior permanência da radiação de menor energia na célula solar e a possibilidade de absorção da luz para excitação do par elétron/buraco é aumentada. No entanto, a texturização não é aplicável para células solares de silício de segunda geração por consumirem uma camada de 5 a 10 μm de material, mais espessa que a própria célula solar fina (de 1 a 3 μm de espessura), e por resultarem no aumento de defeitos no material que se tornam sítios de recombinação dos pares elétron/buraco e diminuem a eficiência do dispositivo.

Neste âmbito, a adição de NPs plasmônicas em células solares de primeira (na superfície, na junção p-n ou na parte traseira) e segunda geração (na superfície ou na parte

traseira) têm sido reportadas na literatura nas últimas décadas, sendo empregados Au e Ag como principais materiais devido ao intenso LSPR destas NPs e de sua estabilidade quando exposta ao ambiente. O aumento da eficiência destes dispositivos plasmônicos tem sido atribuído à extinção (absorção e espalhamento) da radiação pelas NPs que, quando na superfície da célula solar, espalha a radiação internamente na célula solar, aumentando o caminho óptico percorrido.

NPs esféricas de Cu com cerca de 20 nm de diâmetro apresentam LSPR em 560 nm em suspensão aquosa, ou seja, uma região de interesse do espectro eletromagnético para aumento da eficiência de células solares de silício considerando o espalhamento e as múltiplas reflexões internas de radiação nesta ou em menor frequência. Além desta, uma motivação é encontrada na maior abundância de Cu em relação ao Au e Ag, diminuindo custos de futuros dispositivos plasmônicos. O método para a imobilização de NPs plasmônicas em TiO₂ (capítulos anteriores) empregando moléculas bifuncionais foi aplicado com sucesso e se tornou promissor na imobilização de NPs de Cu em células solares de silício.

Assim como a melhoria da eficiência de conversão de energia luminosa em energia química empregando estruturas plasmônicas foi explorada nos capítulos anteriores, no presente foi pretendido explorar tal fenômeno aplicado em processos de conversão de energia luminosa em energia elétrica. [81]

2. Resultados e discussões

2.1. Preparação e estabilidade das NPs Cu

A preparação das NPs Cu em ambiente de N₂ rendeu uma suspensão amarronzada estável caracterizada pelo pico de LSPR em aproximadamente 569 nm (Figura 51 (A)). NPs Cu fabricadas em ambiente oxidante (na ausência de fluxo de nitrogênio) renderam uma suspensão verde escura com deslocamento para o vermelho do pico em 569 nm de LSPR para

590 nm e uma banda larga adicional em 750 nm (linha tracejada, Figura 51 (A)). A banda em 750 nm é característica da absorção éxciton de óxido de cobre (I) (Cu_2O). [82] O deslocamento para o vermelho em aproximadamente 20 nm na banda de LSPR pode ser atribuída à presença de uma camada de Cu_2O que afeta as propriedades dielétricas que envolvem o núcleo metálico de Cu ($\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$). [82], [83] e [84] As NPs de Cu preparadas em ambiente oxidativo se apresentaram instáveis, e precipitaram completamente após um curto período (aproximadamente 3 h).

Figura 51. (A) Espectros UV-VIS da suspensão de NPs de Cu preparadas em ambiente de N_2 de acordo com o tempo de crescimento e preparadas em ambiente sem purga de N_2 após 90 min de crescimento. (B) Monitoramento do valor máximo de extinção da suspensão de NPs de Cu em 569 nm de acordo com o tempo de reação. Caminho óptico de 1 mm. [81]

A evolução do crescimento das NPs Cu de acordo com o tempo foi monitorada por espectroscopia UV-VIS (Figura 51 (B)). A intensidade do pico de LSPR em 569 nm no espectro de extinção aumentou conforme o tempo de reação até aproximadamente 90 min de reação indicando o aumento da quantidade de NPs em suspensão, e apresentou um platô nos tempos de reação seguintes. A imobilização das NPs Cu na superfície das células solares de Si foi realizada utilizando suspensões preparadas após 90 min de reação (platô na Figura 51 (B)). Isto assegura que a concentração das NPs Cu era similar em todos os experimentos.

O aumento do fundo espectral abaixo de 500 nm está atribuído à transição interbandas do Cu metálico. Um ombro em 360 nm, indicado na Figura 52, foi desenvolvido após 90 min

de reação e é atribuído à transição interbandas em Cu_2O nanocristalino. [83] A transição interbandas do Cu_2O (~ 360 nm) fica mais evidente no final do processo após aplicada a linha-base no espectro para eliminar a contribuição da transição interbandas do Cu.

Figura 52. Espectros UV-VIS com linha-base corrigida da suspensão de NPs de Cu após 60 min (espectro inferior) e 180 min de reação (espectro superior) e decomposição de bandas. Espectros UV-VIS, sem a correção de linha-base, inseridos. [81]

Embora CuO seja a forma mais estável de óxidos de cobre mássicos, estudos anteriores indicam que Cu_2O em escala manométrica apresenta uma boa estabilidade aparente e não é convertido à CuO . Alguns nanômetros de Cu_2O foram reportados como uma barreira que diminui a difusão de oxigênio nas NPs Cu. [83] A integridade das NPs Cu deste trabalho foi mantida em ar durante aproximadamente 5 h após sua síntese, sugerindo que as partículas possuíam estrutura núcleo@casca (do inglês *core@shell*). [82, 83] As NPs se mantêm estáveis por dias se a suspensão for mantida em atmosfera de nitrogênio.

Imagens SEM são apresentadas na Figura 53 para quatro diferentes células solares de silício contendo recobrimentos de superfície distintos de NPs de Cu imobilizadas. As NPs de Cu imobilizadas apresentaram baixa polidispersão, mas apresentaram certo grau de aglomeração em alguns casos. Nove amostras de Si PVs com recobrimentos de superfície distintos foram analisadas, revelando um diâmetro médio de NPs Cu de $21,2 \pm 4,9$ nm. Os

respectivos histogramas com as distribuições de tamanho apresentados na Figura 53 foram utilizadas para correlacionar a recobrimento de superfície e a presença de agregados de NPs Cu à geração de fotocorrente e potência para cada célula solar analisada.

Figura 53. Imagens SEM e histograma de diâmetro das NPs de Cu imobilizadas em células solares de silício. (A) 48 ± 17 ; (B) 52 ± 11 ; (C) 81 ± 17 ; e (D) 135 ± 32 NPs/μm². [81]

2.2. Medidas de corrente de curto-circuito e Eficiência Quântica Externa (EQE)

Espectros de refletância de uma amostra de célula solar de silício antes e depois da imobilização de NPs Cu (recobrimento de superfície de 14 ± 4 NPs/μm²) estão apresentados na Figura 54 (A). A quantidade de radiação refletida diminuiu em todos os comprimentos de onda após a imobilização das NPs Cu. O maior decréscimo em refletividade devido à modificação com NPs Cu ocorreu em comprimentos de onda abaixo de 400 nm, e está de acordo com os espectros UV-VIS na Figura 51 (A), atribuída à transição interbandas do Cu metálico e à transição interbandas do Cu₂O nanocristalino. A atuação das NPs de Cu na região

visível é enfatizada calculando-se a diferença entre a refletância da célula solar de silício com e sem NPs de Cu, apresentada na Figura 54 (B). A diferença de refletância indica a radiação que não foi refletida, ou seja, radiação abaixo de 500 nm absorvida pelas NPs de Cu e pela camada de Cu_2O (transição interbandas) e acima de 500 nm espalhada para o interior da célula solar (devido ao LSPR). A presença de um máximo em 820 nm pode ser atribuída a excitação de éxciton das NP de $\text{Cu@Cu}_2\text{O}$, principalmente pela camada de óxido com absorção nesta região.

Figura 54. (A) Espectro de refletância de uma célula solar de silício sem NPs de Cu e com NPs de Cu em função do comprimento de onda irradiado; (B) Variação da refletância (com e sem NPs de Cu) em função do comprimento de onda irradiado. (Inserido um gráfico aumentado da região entre 500 e 1000 nm). [81]

Medidas de Eficiência Quântica Externa (EQE, do inglês *External Quantum Efficiency* – equivalente à eficiência de conversão de fotocorrente) foram adquiridas para células solares de silício antes e depois da adsorção de APTMS (ligante bifuncional empregado para imobilização das NPs de Cu) e depois da imobilização das NPs de Cu.

As curvas de EQE após a adsorção de APTMS se sobrepuseram com os resultados obtidos das células solares limpas, confirmando que a presença do APTMS não altera significativamente as propriedades elétricas das células solares. Variações de EQE contendo NPs de Cu relativas ao EQE após a adsorção de APTMS ($\Delta\text{EQE}_{\text{rel}}$) foram calculadas para todos os comprimentos de onda, conforme a Equação 16.

$$\Delta EQE_{rel} = \frac{EQE_{Cu} - EQE_{APTMS}}{EQE_{APTMS}} \quad \text{Equação 16}$$

EQE_{APTMS} e EQE_{Cu} são EQE das células solares antes e depois da imobilização das NPs de Cu, respectivamente. Um decréscimo intenso de EQE foi observado para todas as amostras em comprimentos de onda abaixo de 400 nm conforme apresentado na Figura 55. Este decréscimo está associado à transição interbandas do Cu metálico. A amostra de Si PV com recobrimento de superfície de 5 ± 1 NPs/ μm^2 não apresentou aumento em EQE em todos os comprimentos de onda. Aumentos na eficiência de conversão de fotocorrente entre 2,0 e 3,5 %, na região espectral entre 400 e 1000 nm, foram observadas após a imobilização de NPs de Cu para recobrimentos de superfície de 14 ± 4 e 39 ± 10 NPs/ μm^2 (Figura 55 interna). As medidas de ΔEQE mostraram-se consistentes com a diminuição da refletância e, consequentemente, com o aumento da eficiência das células solares.

Figura 55. Variação da Eficiência Quântica Externa (EQE) de três amostras de células solares de silício com recobrimentos de superfície distintos. Figura interna representa um aumento da região visível e infravermelho próximo. [81]

EQE e a densidade de corrente em curto-circuito (J_{sc}) são medidas equivalentes e, no contexto desta pesquisa, fornecem a mesma informação. As Equações 17, 18 e 19 demonstram a relação entre EQE e J_{sc} .

$$EQE = \frac{\text{número de elétrons gerados}}{\text{número de fótons incidentes}} = \frac{J_{sc} \times h \times c}{\lambda \times P_{in}} \quad \text{Equação 17}$$

$$\Delta EQE_{rel} = \frac{EQE_{final} - EQE_{inicial}}{EQE_{inicial}} = \frac{(J_{sc_{final}} - J_{sc_{inicial}}) \times (hc/\lambda P_{in})}{J_{sc_{inicial}} \times (hc/\lambda P_{in})} \quad \text{Equação 18}$$

$$\Delta J_{sc_{rel}} = \frac{J_{sc_{final}} - J_{sc_{inicial}}}{J_{sc_{inicial}}} \quad \text{Equação 19}$$

No caso desta pesquisa, as medidas de EQE foram realizadas na empresa Day4 Energy, Vancouver, British Columbia – CA (utilizando um equipamento certificado por um fornecedor de células solares comerciais) e as medidas de J_{sc} foram realizadas na Universidade de Victoria, Victoria, British Columbia – CA. A consistência entre as diferentes técnicas de diferentes locais de trabalho forneceram um grau de confiança adicional nos resultados apresentados neste capítulo.

Variações relativas de J_{sc} foram empregadas para a avaliação de um conjunto de amostras que compreendiam uma faixa maior de recobrimento de superfície (de 48 ± 17 NPs/ μm^2 a 135 NPs/ μm^2) – mapa de intensidades apresentado na Figura 56.

Figura 56. Mapa de intensidade ΔJ_{sc} em função do recobrimento de superfície e do comprimento de onda irradiado. [81]

O mapa na Figura 56 apresenta um máximo de aumento de 3 % em J_{sc} na região visível (400 a 750 nm) para amostras de Si PVs com recobrimentos de superfícies de 48 e 52 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$. Um aumento na densidade de corrente de curto-circuito de aproximadamente 8 a 12 % foi obtido na região do infravermelho próximo (acima de 750 nm) para menores recobrimentos de superfície investigadas. Conforme o recobrimento de superfície aumenta além de 52 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$, variações negativas e positivas esporádicas em $\Delta J_{sc_{rel}}$ foram medidas na região visível. As amostras de 84 e 99 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$ mostraram aumentos de 4 % em J_{sc} somente na região do infravermelho próximo, aproximadamente em 800 nm. A amostra de 94 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$ foi uma exceção nesta tendência e apresentou aumentos de 4 % na região espectral de 450 a 750 nm.

As imagens SEM das células solares de silício contendo NPs de Cu que resultaram em intensificação em comprimentos de onda acima de 750 nm (48 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$) apresentaram aglomeração das NPs de Cu enquanto que as células solares que resultaram em intensificação em comprimentos de onda da região visível (94 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$) demonstraram menor grau de aglomeração, sendo esta característica diretamente relacionado com a região espectral de atuação do LSPR (Figura 57).

Figura 57. Imagens SEM das células solares de silício contendo NPs de Cu imobilizadas (A) 48 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$; (B) 94 $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$.

O aumento em J_{sc} observado na Figura 56 não ocorreu mesmo para o comprimento de onda em que ocorre a banda de LSPR de NPs Cu em solução aquosa (569 nm). O máximo de

amento em J_{sc} se deu na região do infravermelho próximo, em concordância com resultados reportados na literatura e em concordância com o grau de aglomeração (e tamanho dos aglomerados).

É esperado que a camada de óxido que envolve as NPs Cu influencie no deslocamento do máximo de LSPR para maiores comprimentos de onda devido a mudanças dielétricas do meio em comparação ao ambiente aquoso. É interessante notar que as NPs Cu foram expostas ao ar durante as medidas nas Si PV, que poderia resultar em uma camada de óxido mais espessa que as NPs Cu em solução aquosa purgada com nitrogênio. Esta suposição é corroborada por Peña-Rodriguez e Pal [84], os quais investigaram a dependência com o tamanho e a espessura da camada de óxido no SPR de NPs Cu. Foi demonstrado que a banda de LSPR sofre uma diminuição da intensidade dependente da espessura da camada de óxido, juntamente com o deslocamento para menores comprimentos de onda do máximo do SPR.

O deslocamento do máximo de LSPR das NPs Cu para o infravermelho próximo é vantajoso, pois desloca a ressonância para longe da transição interbandas. A presença de agregados alarga e desloca a banda de SPR para maiores comprimentos de onda.

A diminuição intensa de J_{sc} em comprimentos de onda abaixo de 400 nm para amostras com recobrimento de superfície entre 52 e 135 $Ns/\mu m^2$ (Figura 56) é novamente atribuída à transição interbandas do Cu.

2.3. Efeito dos plasmons de NPs Cu sobre a eficiência da potência de células solares

Medidas de potência (utilizando luz da fonte de Xe acopladas ao filtro AM 1.5) foram realizadas para todas as amostras de células solares de silício antes e após a imobilização de NPs Cu (medidas de potência antes e após a adsorção de APTMS não apresentaram mudanças significativas). A Figura 58 (A) é um exemplo da curva de potência obtida para recobrimento de superfície de 54 ± 6 $NPs/\mu m^2$. As curvas de potência foram dependentes do recobrimento

de superfície. A variação relativa do máximo de potência, definida na Equação 20, foi extraída de cada célula solar de silício foi investigada e está apresentada na Figura 58 (B).

Figura 58. (A) Curva J-V e de densidade de potência para a célula solar com $54 \pm 6 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ de recobrimento de superfície, sem iluminação e sob iluminação branca; (B) Variação de potência em função do recobrimento de superfície da célula solar de silício. [81]

$$\Delta \text{Potência}_{\text{rel}} = \frac{\text{Potência}_{\text{Cu}} - \text{Potência}_{\text{APTMS}}}{\text{Potência}_{\text{APTMS}}} \quad \text{Equação 20}$$

Onde $\text{Potência}_{\text{Cu}}$ e $\text{Potência}_{\text{APTMS}}$ são as potências máximas geradas por luz branca empregando um emulador de espectro solar na presença e na ausência de NPs de Cu respectivamente.

As células solares de silício modificadas com NPs Cu apresentaram aumento na potência entre 8,0 % e 16,4 % para determinados recobrimentos de superfície, em concordância com as intensificações de J_{sc} apresentadas na Figura 56. É importante notar que as medidas de J_{sc} foram limitadas pela faixa de trabalho do monocromador, a qual restringiu as medidas de 380 a 850 nm, e não capturou o efeito de fótons com menores energias (maiores comprimentos de onda). O aumento máximo de J_{sc} para as células solares com recobrimento entre 48 e $54 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ (Figura 56) apresentou deslocamento para o infravermelho próximo conforme o aumento do recobrimento de superfície, e o aumento da potência (Figura 58 (B)) aparentou seguir a mesma tendência. Embora o recobrimento de

superfície de $54 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ não tenha apresentado aumento aparente em J_{sc} na região espectral analisada, o aumento da potência observada sob radiação de luz branca pode estar relacionado com o aumento da excitação no infravermelho próximo.

A diminuição na potência é observada na Figura 58 (B) para recobrimentos de superfície maiores que $54 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$, em concordância com os dados de J_{sc} . Embora as NPs Cu apresentem uma estreita distribuição de tamanhos, muitos agregados estão mais evidentes para recobrimentos de superfície maiores (Figuras 53 (A) – (D)). Conforme a quantidade de NPs Cu na superfície aumenta, um maior número de agregados é observado; as características de recobrimento deslocam-se para o comportamento mássico, e a metalização bloqueia a superfície e espalha a luz para fora das células solares. A diminuição da potência sob altos recobrimentos de superfície pode então ser atribuída à quantidade de grandes agregados de NPs Cu.

2.4. Efeito plasmônico na eficiência das células solares de Si modificadas com NPs Cu

A extinção da radiação (absorção e espalhamento) pelas estruturas plasmônicas é dependente tanto do comprimento de onda quanto do tamanho da NP. A extinção LSPR em partículas pequenas é dominada pela absorção, enquanto que em agregados maiores efeitos de espalhamento são favorecidos. As Figuras 55 e 56 destacam a dependência do efeito plasmônico na eficiência de PVs com o comprimento de onda irradiado.

A transição interbandas ocorre em comprimentos de onda menores que 500 nm. Esta intensa absorção restringe a quantidade de radiação que alcança o interior das PVs (Figura 59 (A)) e resulta na diminuição da eficiência em comprimentos de onda curtos para todos os dispositivos recobertos por NPs Cu. Efeito similar também ocorre para o LSPR em NPs Cu muito pequenas.

Em baixos recobrimentos de superfície, com a ocorrência de apenas poucos agregados, a maioria das NPs Cu estava dispersa e houve baixa intensificação de ΔEQE_{ref} (Figura 59 (B)). Neste caso, a absorção domina o LSPR, permitindo o acesso da luz à camada ativa mais interna do dispositivo.

Figura 59. Representações esquemáticas do comportamento de NPs plasmônicas de Cu imobilizadas na superfície de uma célula solar de silício. (A) Absorção da radiação com alta energia; (B) Espalhamento da radiação com média/alta energia. [81]

O deslocamento do LSPR para comprimentos de onda maiores (deslocamento para o vermelho), alargamento do pico e excitação de modos de multipolos são observados em estruturas agregadas. [85] O deslocamento do LSPR para comprimentos de onda no vermelho devido à agregação e camada de óxido nas NPs Cu aparenta ser benéfico, pois move o efeito plasmônico para longe da transição interbandas do Cu. Em comprimentos de onda maiores, quando o espalhamento da radiação é dominante na extinção pelas NPs (agregados maiores), o aprisionamento da luz pela célula solar é favorecido por reflexões internas (ilustrado na Figura 59 (B)). O espalhamento interno aumenta a probabilidade da formação dos pares e^-/h^+ nas proximidades da junção p-n. Recobrimentos de superfície na faixa entre 48 e 54 NPs/ μm^2 apresentaram um maior grau de aglomeração (Figuras 53 (A) e (B)) as quais foram correlacionadas ao aumento da fotocorrente e potência. Este aumento na eficiência pode ser atribuído ao espalhamento plasmônico da luz nos dispositivos de fotoconversão.

Entretanto, em maiores recobrimentos de superfície (~ 81 a 135 NPs/ μm^2), o maior número de agregados (Figuras 53 (C) e (D)) atuou como uma camada mássica. Este efeito

mássico aumenta a reflexão da luz externamente e diminui a fotocorrente e potência das células solares.

3. Conclusões parciais

NPs Cu sintetizadas sob fluxo de nitrogênio apresentaram boa estabilidade e foram caracterizadas pelo máximo de LSPR em 569 nm. A presença de uma fina camada de óxido foi evidenciada pelo pico de absorvância em 360 nm. As NPs são, desta forma, melhor descritas como Cu@Cu₂O e a posição da banda de LSPR foi associada à presença do filme de óxido de cobre.

A imobilização das NPs Cu na superfície das células solares de silício foi demonstrada como um procedimento fácil, simples e de baixo custo, e levou a aumentos tanto em densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) quanto em densidade de potência. As amostras de células solares de silício com recobrimento de superfície de NPs Cu na faixa entre 48 e 52 NPs/ μm^2 desenvolveram aumentos de J_{sc} de aproximadamente 3 % na região visível e de 8 a 12 % na região do infravermelho próximo. Máximo de 16 % de aumento na potência gerada pelas Si PVs foram também observada para a mesma faixa de recobrimentos de superfície.

Diminuições em J_{sc} e EQE foram observadas em comprimentos de onda abaixo de 400 nm e foram atribuídas a transição interbandas de Cu metálico, e este efeito foi ainda mais importante para maiores recobrimentos de superfície. Uma diminuição na potência sob radiação de luz branca para maiores recobrimentos de superfície foi observada, e atribuída à presença de agregados grandes na superfície das células solares.

Embora o uso de NPs Cu em células solares plasmônicas não tenha sido largamente difundido devido à pobre estabilidade química do Cu e perda de absorção em altas energias (transição interbandas do Cu), o aumento na potência reportado no presente trabalho indicou

que NPs Cu podem ser materiais plasmônicos promissores que podem ter um papel importante em células solares de silício comerciais.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

1. Conclusões

A investigação da influência do LSPR sobre efeitos de fotoconversão foi estudada em processos de fotodegradação e em células solares de Si de primeira geração. Foram desenvolvidos compósitos plasmônicos de P25 com NPs de Ag, Ag protegida com uma camada de SiO₂ e de Au imobilizadas por moléculas bifuncionais. A sobreposição de bandas da absorção/excitação do TiO₂ no P25 com a banda de extinção de todas as nanoestruturas de Ag estudadas (Ag esferas, Ag fotorreduzida, Ag fios e Ag@SiO₂) na região limite entre o UV e o visível demonstrou o importante papel do LSPR na fotodegradação sob radiação visível.

A camada de SiO₂ na NPs Ag do compósito P25+Ag@SiO₂ atua como um isolante elétrico entre o metal e o semicondutor e foi importante na análise da eficiência fotocatalítica, pois descarta a possibilidade de transferência de carga fotoinduzida.

Os compósitos plasmônicos não apresentaram alterações em sua E_{gap} em comparação ao P25 puro, uma vez que os procedimentos de imobilização das nanoestruturas foram realizados em condições brandas. Embora o máximo de extinção das NPs de Au esteja em 552 nm, no compósito P25+Au esferas foi observada uma pequena sobreposição de bandas na região limite entre o UV e o visível, resultando na fotodegradação catalisada sob radiação visível com menor eficiência que a fotodegradação catalisada pelos compósitos de P25 contendo NPs de Ag.

O máximo de extinção das nanoestruturas imobilizadas em P25 apresentou significativo deslocamento e assimetria de banda em comparação à banda da suspensão coloidal aquosa, justificado pela mudança de meio dielétrico (de suspensão aquosa para ar) associado à ressonância de Fano devido ao posicionamento da nanoestrutura plasmônica na interface entre dois dielétricos (meio dielétrico não homogêneo). Este resultado experimental

foi suportado por cálculos empregando DDA em colaboração com o pós-doutorando Diego P. dos Santos.

A quantidade de metais imobilizados ficou abaixo de 1% m/m determinada por ICP-AES, não havendo prejuízo na intensidade da ressonância de plasmons dos compósitos. As imagens SEM e TEM mostraram que a imobilização das nanoestruturas ao P25 ocorreu com sucesso. Análises BET indicaram que o procedimento experimental de imobilização contribuiu na aglomeração ou dispersão do TiO_2 no compósito, havendo uma correlação direta com o valor de pH da suspensão.

A análise da eficiência fotocatalíticas dos compósitos plasmônicos foi realizada pela degradação de corantes e de fenol – compostos comumente encontrados em efluentes industriais.

A seleção dos corantes para degradação dependeu das suas propriedades físico-químicas. O corante JG formou agregados em altas concentrações havendo o deslocamento do máximo de absorvância em função da concentração, eliminando-o como candidato adequado em estudos de fotodegradação, uma vez que os perfis de degradação foram construídos através da diminuição do máximo de absorvância no visível. Os corantes ARS e CR são ácido e base fracos respectivamente, e esta propriedade auxiliou na compreensão de suas estruturas de adsorção através da associação das espectroscopias de RD e vibracional.

O corante ARS apresenta duas formas de adsorção simultâneas em P25 e P25+Ag esferas: (i) através dos grupos hidroxila (1) e (2) e (ii) através do grupo carbonila (9) e hidroxila (1). O corante CR adsorveu quimicamente (quimissorção) ao P25 similar à sua forma oxidada resultando no tautômero hidrazona, e adsorveu fisicamente (fisissorção) ao nano TiO_2 após as demais moléculas em solução entraram em equilíbrio ácido/base com a superfície do fotocatalisador. A PNS não apresentou adsorção significativa aos fotocatalisadores.

A catálise por P25+Ag esfera da fotodegradação do corante ARS e por P25+Ag fotorred. do corante CR, ambas sob radiação UV/visível, podem sugerir a formação da barreira Schottky entre o metal e o semiconductor, já que foi observado o aumento na constante de velocidade aparente relativa ao P25 (K_{ratio}). No entanto, a parcela visível da radiação UV/visível também pode contribuir com a LSPR. A fotodegradação dos corantes ARS e PNS catalisada por P25+Ag esferas sob radiação visível levaram à conclusão de que o aumento da porcentagem de degradação após a diminuição do efeito de fotossensibilização, no caso da ARS, está associada à localização da energia na superfície por LSPR das NP de Ag em comprimentos de onda em que estão em intersecção a excitação do TiO_2 dando sequência à degradação da moléculas-prova. Contudo, os tempos de fotodegradação investigados não foram suficientes para observar se o efeito de LSPR perdurou até a completa degradação dos corantes na ausência do efeito de fotossensibilização.

A fotodegradação da PNS catalisada por P25 e P25+Ag esferas sob radiação visível seguiu a via oxidativa e levou à formação de oligômeros de PNS, identificados através de espectroscopia IR. A formação de oligômeros sob radiação UV/visível foi observada somente para a fotocatalise empregado o compósito (não observada para o catalisador padrão P25). Estes resultados sugerem que os mecanismos de fotodegradação dependem do catalisador, contudo o estudo do mecanismo não foi proposto, pois não se tratava do enfoque desta tese.

A investigação da fotodegradação do fenol para a avaliação da eficiência catalítica dos compósitos plasmônicos de TiO_2 foi realizada. A determinação quantitativa direta de fenol através de espectroscopia UV-VIS não foi possível devido à formação de subprodutos de degradação com absorvância na mesma região que a molécula prova (em aproximadamente 270 nm). Análises empregando HPLC confirmaram que o principal subproduto de degradação do fenol sob radiação visível é a hidroquinona (exceto para o P25+Ag fios), enquanto que sob radiação UV-visível o principal subproduto principal é o catecol (analisando os compósitos

P25+Ag esferas e P25+Ag fios). Estes resultados confirmam o observado na fotodegradação da PNS, que os mecanismos de fotodegradação são dependentes da radiação empregada e que a adição de NPs de Ag com morfologias distintas não influenciou a preferência de formação de subprodutos.

Sob radiação UV-visível, as fotodegradações catalisadas pelos compósitos plasmônicos de Ag apresentaram aumento na porcentagem de degradação em relação ao P25 em aproximadamente 7 % (exceto para o P25+Ag fios) após 300 min de irradiação, embora as k_{obs} não tenham apresentado melhoria significativa. A catálise por P25 sob radiação visível não apresentou degradação considerável do fenol. Por outro lado, empregando os compósitos plasmônicos de Ag e de Au foram observadas melhoria na porcentagem de degradação e nas k_{obs} de todos os compósitos. Este aumento tanto sob radiação visível quanto sob radiação UV/visível foi atribuída ao aumento da intensidade de radiação com energia mínima de excitação do semicondutor por LSPR, em concordância com os resultados de fotodegradação catalítica de corantes.

A transferência de elétrons da BC do semicondutor para o metal evitando a recombinação do par e^-/h^+ foi descartada como fenômeno principal devido à semelhança entre as porcentagens de degradação do fenol catalisado por P25+Ag esferas e P25+Ag@SiO₂ (NP metálica isolada eletricamente). A degradação do fenol catalisada por P25+Au esferas confirmou a importância da frequência de LSPR, uma vez que a diferença entre as k_{obs} deste material e do P25+Ag esferas foi significativa – concordando com os resultados de DDA com excitação em 434 nm.

O estudo de células solares plasmônicas foi estruturado de forma a confirmar se o efeito do LSPR no aumento local da energia com frequência equivalente à ressonância das NPs metálicas efetivamente é o principal efeito observado também na fotocatalise.

A imobilização das NPs Cu na superfície das células solares de silício foi demonstrada como um procedimento fácil, simples e de baixo custo, e levou a aumentos tanto em densidade de corrente de curto-circuito quanto em densidade de potência. As amostras de células solares de silício com recobrimento de superfície de NPs Cu na faixa entre 48 e 52 NPs/ μm^2 desenvolveram aumentos de J_{sc} de aproximadamente 3 % na região visível e de 8 a 12 % na região do infravermelho próximo. Máximo de 16 % de aumento na potência gerada pelas Si PVs foram também observada para a mesma faixa de recobrimentos de superfície.

Diminuições em J_{sc} e EQE foram observadas em comprimentos de onda abaixo de 400 nm e foram atribuídas à absorção da transição interbandas de Cu metálico, e este efeito foi ainda mais importante para maiores recobrimentos de superfície. Uma diminuição na potência sob radiação de luz branca para maiores recobrimentos de superfície foi observada, e atribuída à presença de agregados grandes na superfície das células solares.

Embora o uso de NPs Cu em células solares plasmônicas não tenha sido largamente difundido devido à pobre estabilidade química do Cu e perda de absorção em altas energias (transição interbandas do Cu), o aumento na potência reportado indicou que NPs Cu podem ser materiais plasmônicos promissores que podem ter um papel importante em células solares de silício comerciais.

Enfim, tanto os ensaios de fotodegradação quanto de fotoconversão estão em concordância quanto ao fenômeno que envolve o LSPR das nanoestruturas de Ag, Au e Cu.

2. Perspectivas

O estudo do efeito do plasmon sob a fotodegradação catalítica ainda permite muitos progressos em relação à pesquisa. Na presente tese de doutorado foi proposta a avaliação do fenômeno principal de excitação do semicondutor em fotocatalise empregando compósitos plasmônicos. A abordagem escolhida buscou confrontar sistematicamente as propostas

apresentadas na literatura atual frente a poluentes orgânicos como corantes (fotossensibilizadores) e fenol.

O emprego de compósitos contendo uma quantidade fixa de Ag e de Au menor que 1% m/m foi a etapa inicial do estudo nesta área. O aumento da proporção metal/semicondutor ainda é de grande interesse no âmbito do aumento da eficiência destes materiais buscando definir o máximo de contribuição que o LSPR pode ter sobre a fotocatalise.

Ainda sobre o estudo de tais compósitos, seu emprego vai além de fotocatalisadores e pode representar um bom candidato como substrato SERS-ativo, atuando na fotodegradação e medidas SERS *in-situ*.

A área de conhecimento referente aos fotocatalisadores plasmônicos também permite o estudo refinado da eficiência destes materiais frente a fontes de radiação com comprimentos de onda definidos, empregando lasers ou lâmpadas de LED para ensaios de fotocatalise sob o comprimento de onda do LSPR empregado.

Por fim, a aplicação destes materiais em complemento ou substituição de materiais industrializados é promissor, mas ainda é necessário definir parâmetros como proporções de metal/semicondutor, rotas de imobilização mais resistentes à fotodegradação e especificações das NPs metálicas como forma e metal com melhor atividade.

Referências

- [1] L. M. Lima, C. A. M. Fraga, E. J. Barreiro, *Quim Nova*, 24(5) (2001) 683-688.
- [2] M. Tubino, J. D. A. Simoni, *Quim Nova*, 30(2) (2007) 505-506.
- [3] M. R. M. P. de Aguiar, A. C. Novaes, *Quim Nova*, 25(6B) (2002), 1145-1154.
- [4] S. Oberthür, H. E. Ott, *The Kyoto Protocol: International Climate Policy for the 21st Century*. 1999: Springer.
- [5] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc Chem Res* 35(9) (2002), 686-694.
- [6] Epa. *Pollution Prevention Act*. Acessado em 29/08/2013; <http://www2.epa.gov/laws-regulations/summary-pollution-prevention-act>.
- [7] Iupac. *Green/Sustainable Chemistry*. Acessado em 29/08/2013; <http://www.incaweb.org/transit/iupacgclid/overview.htm>.
- [8] F. M. da Silva, P. S. B. de Lacerda, J. Jones, *Quim Nova*, 28(1) (2005) 103-110.
- [9] MMA. Apresentação. Acessado em 28/08/2013; <http://www.mma.gov.br/o-ministerio/apresentacao>.
- [10] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem Soc Rev*, 39(1) (2010) 301-312.
- [11] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [12] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chem Rev*, 95(3) (1995) 735-758.
- [13] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48(5-8) (2003) 53-229.
- [14] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J Mat Sci* 46(4) (2011) 855-874.
- [15] I. Evonik. *Photocatalytic effect with AEROSIL® fumed silica*. Acessado em 21/06/2013; <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/effects/photocatalyst/pages/default.aspx>.
- [16] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J Catal* 203(1) (2001) 82-86.
- [17] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Appl Catal A*, 244(2) (2003) 383-391.
- [18] S. Anandan, P. S. Kumar, N. Pugazhenthiran, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, *Sol Energ Mat Sol C* 92(8) (2008) 929-937.
- [19] T. Hirakawa, P. V. Kamat, *J Am Chem Soc*, 127 (2005) 3928 - 3934.
- [20] B. Zhao, F. Chen, Y. Jiao, H. Yang, J. Zhang, *J Mol Cat A*, 348(1-2) (2011) 114-119.
- [21] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *J Am Chem Soc*, 126 (2004) 4943-4950.
- [22] K. W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics: Barriers, junctions, surfaces, and devices*, ed. Ed. Vol. 2. 1992, New York: Springer.
- [23] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J Phys Chem B*, 107 (2003) 668-677.
- [24] K. M. Kosuda, J. M. Bingham, K. L. Wustholz, R. P. Van Duyne, *Comprehensive Nanoscience and Technology: Nanostructured surfaces*, ed. D. L. Andrews, et al. 2011: Academic Press.
- [25] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics - Mainly Electromagnetism and Matter*. Vol. 2. 1964, Oxnard, California: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [26] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry*. 2005, Sound Parkway, NW - USA: Taylor & Francis.
- [27] Filmetrics. *Refractive index database*. Acessado em 02/09/2013; <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database>.
- [28] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J Am Chem Soc*, 130 (2008) 1676-1680.
- [29] S. Linic, *Nat Mater*, 10 (2011) 911-921.
- [30] D. P. Steensma, *Arch Pathol Lab Med*, 125 (2001) 250-252.
- [31] M. Phillips, *Chem Rev*, 6 (1929) 157-174.
- [32] C. Z. Huang, Y. F. Li, X. H. Huang, M. Li, *Analyst*, 125(7) (2000) 1267-1272.

- [33] A. C. Jalandoni-Buan, A. A. Decena-Soliven, E. P. Cao, V. L. Barraquio, W. L. Barraquio, *Philippine Journal of Science*, 139(1) (2010) 71-78.
- [34] L. E. Sendelbach, *Toxicology*, 57 (1989) 227-240.
- [35] E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, *Water Res*, 46(17) (2012) 5453-5471.
- [36] M. A. Green, *Sol Energy*, 76(1-3) (2004) 3-8.
- [37] S. C. Warren, E. Thimsen, *Energ Environ Sci*, 5(1) (2012) 5133-5146.
- [38] H. R. Stuart, D. G. Hall, *Appl Phys Lett*, 69(16) (1996) 2327-2329.
- [39] K. R. Catchpole, A. Polman, *Opt Express*, 16(26) (2008) 21793-21800.
- [40] K. R. Catchpole, A. Polman, *Appl Phys Lett*, 93(19) (2008) 191113.
- [41] D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu, *Appl Phys Lett*, 86(6) (2005) 063106.
- [42] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green, *J Appl Phys*, 101(9) (2007) 093105.
- [43] O. Sala, *Fundamentos de espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2008, São Paulo: Editora UNESP. 276.
- [44] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, *J Chem Soc - Faraday Transactions II*, 75 (1979) 790-798.
- [45] B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Langmuir*, 21(18) (2005) 8077 - 8080.
- [46] M. Shanthil, R. Thomas, R. S. Swathi, K. G. Thomas, *J Phys Chem Lett*, 3(11) (2012) 1459-1464.
- [47] C. Caro, C. López-Cartes, P. Zaderenko, J. A. Mejías, *J Raman Spectrosc*, 39(9) (2008) 1162-1169.
- [48] G. Frens, *Nature Physical Science*, 241(105) (1973) 20-22.
- [49] D. Wodka, E. B. Bielanska, R. P. Socha, M. E.-. Wodka, J. Gurgul, P. Nowak, P. Warszynski, I. Kumakiri, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2(7) (2010) 1945-1953.
- [50] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Mater Chem Phys*, 104(2-3) (2007) 454-459.
- [51] Cetesb, *Água - determinação de fenóis - Método colorimétrico da 4-amino-antipirina*, in *Standard Method 5530-D*. 1995.
- [52] S. Sánchez-Cortés, J. V. García-Ramos, G. Morcillo, *J Colloid Interf Sci*, 167 (1994) 428-436.
- [53] A. K. Chauhan, D. K. Aswal, S. P. Koiry, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, C. Sürgers, D. Guerin, S. Lenfant, D. Vuillaume, *Appl Phys A*, 90(3) (2007) 581-589.
- [54] R. Lopez, R. Gomez, *J Sol-Gel Sci Techn*, 61(1) (2012) 1-7.
- [55] M. W. Knight, Y. P. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Letters*, 9(5) (2009) 2188-2192.
- [56] H. J. Chen, L. Shao, Y. C. Man, C. M. Zhao, J. F. Wang, B. C. Yang, *Small*, 8(10) (2012) 1503-1509.
- [57] H. J. Chen, L. Shao, T. Ming, K. C. Woo, Y. C. Man, J. F. Wang, H. Q. Lin, *ACS Nano*, 5(8) (2011) 6754-6763.
- [58] R. J. Capwell, F. Spagnolo, M. A. Desesa, *Appl Spectrosc*, 26(5) (1972) 537-539.
- [59] G. Niaura, A. K. Gaigalas, V. L. Vilker, *J Phys Chem B*, 101(45) (1997) 9250-9262.
- [60] S. J. Hug, B. Sulzberger, *Langmuir*, 10(10) (1994) 3587-3597.
- [61] C. B. Mendive, T. Bredow, A. Feldhoff, M. A. Blesa, D. Bahnemann, *Phys Chem Chem Phys*, 11(11) (2009) 1794-1808.
- [62] J. M. Pettibone, D. M. Cwiertny, M. Scherer, V. H. Grassian, *Langmuir*, 24(13) (2008) 6659-6667.
- [63] C. A. Davis, P. R. Graves, P. C. Healy, S. Myhra, *Appl Surf Sci*, 72(4) (1993) 419-426.
- [64] X. G. Chen, P. S. Li, J. S. W. Holtz, Z. H. Chi, V. Pajcini, S. A. Asher, L. A. Kelly, *J Am Chem Soc* 118(40) (1996) 9705-9715.
- [65] T. Hayashi, S. Mukamel, *J Phys Chem B*, 111(37) (2007) 11032-11046.
- [66] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1991: Elsevier Science.

- [67] W. Smith, S. Mao, G. Lu, A. Catlett, J. Chen, Y. Zhao, *Chem Phys Lett*, 485 (2010) 171-175.
- [68] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J Phys Chem B* 109 (2005) 977-980.
- [69] R. W. Sabnis, *Handbook of Acid-Base Indicators*. 2007: Taylor & Francis.
- [70] N. Strataki, V. Bekiari, E. Stathatos, P. Lianos, *J Photochem Photobiol A* 191(1) (2007) 13-18.
- [71] Y. D. Iorio, E. S. Román, M. I. Litter, M. a. A. Grela, *J Phys Chem C* 112(42) (2008) 16532-16538.
- [72] A. Nawrocka, S. Krawczyk, *J Phys Chem C* 112 (2008) 10233-10241.
- [73] T. Moriguchi, K. Yano, S. Nakagawa, E. Kaji, *J Colloid Interf Sci* 260(1) (2003) 19-25.
- [74] M. V. Cañamares, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, *J Raman Spectrosc* 35(11) (2004) 921-927.
- [75] C. E. Bonancêa, G. M. do Nascimento, M. L. de Souza, M. L. A. Temperini, P. Corio, *Appl Catal B* 69(1-2) (2006) 34-42.
- [76] Pigorsch E., Elhaddaoui A., T. S., *Spectrochim Acta* 50(12) (1994) 2145-2152.
- [77] S. C. Li, Y. Losovyj, V. K. Paliwal, U. Diebold, *J Phys Chem C* 115(20) (2011) 10173-10179.
- [78] M. L. de Souza, P. Corio, *Appl Cat B* 136-137 (2013) 325-333.
- [79] M. L. de Souza, P. Corio, *Vib Spectrosc* 54(2) (2010) 137-141.
- [80] G. Ciric-Marjanovic, N. V. Blinova, M. Trchova, J. Stejskal, *J Phys Chem B* 111 (2007) 2188-2199.
- [81] M. L. de Souza, P. Corio, A. G. Brolo, *Phys Chem Chem Phys* 14(45) (2012) 15722-15728.
- [82] K. P. Rice, E. J. Walker, M. P. Stoykovich, A. E. Saunders, *J Phys Chem C* 115(5) (2011) 1793-1799.
- [83] M. Yin, C.-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu, S. O'brien, *J Am Chem Soc* 127 (2005) 9506-9511.
- [84] O. Peña-Rodriguez, U. Pal, *J Opt Soc Am* 28(11) (2011) 2735-2739.
- [85] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck, S. A. Maier, *Chem Rev* 111(6) (2011) 3888-3912.

Apêndice – Súmula Curricular

Dados pessoais:

Michele Lemos de Souza

Local e data de nascimento: São Paulo/SP – 06/12/1982

1) Formação

Ano	Título ou atividade	Instituição
1989-2000	Ensino fundamental e Ensino médio	E. E. P. S. G. Dr. René de Oliveira Barbosa (Arujá/SP)
2004-2007	Graduação Bacharelado em Química Ambiental	Instituto de Química da Universidade de São Paulo (São Paulo/SP)
2008-2013	Doutorado-Direto Físico-Química	Instituto de Química da Universidade de São Paulo (São Paulo/SP)

Formação Complementar:

2006 - 2006 I Vibros - 1º Curso de Espectroscopia Vibracional.
Instituto de Química USP, IQUSP, Brasil

2008 - 2008 Nanomateriais e nanotecnologia.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil

2010 - 2010 II Vibros - 2º Curso de Espectroscopia Vibracional.
Instituto de Química USP, IQUSP, Brasil

2) Histórico profissional.

Iniciação Científica

2004 - 2005 Bolsista CNPq, Carga horária: 22, Dedicação exclusiva

Título: “Estudo de processos de degradação de corantes por técnicas espectroscópicas”

2005 - 2006 Bolsista Pró-reitoria de Pesquisa USP, Carga horária: 22, Dedicação exclusiva

Título: “Desenvolvimento de metodologias para a análise química de espécies de interesse ambiental por meio de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.”

2006 - 2007 Bolsista FAPESP, Carga horária: 22, Dedicação exclusiva

Título: “Estudo do comportamento eletroquímico de compostos orgânicos por meio de técnicas espectroscópicas”

Doutorado-Direto

2008 - Atual Bolsista FAPESP, Carga horária: 44, Dedicação exclusiva

Título: “Nanocompósitos metálicos para aplicações em processos fotoquímicos intensificados: efeitos de plasmon em fotocatalise e fotoeletroquímica”

3) **Artigos científicos**

1. **de Souza, Michele L.**; Corio, Paola

“Effect of silver nanoparticles on TiO₂-mediated photodegradation of Alizarin Red S”. *Applied Catalysis. B, Environmental*, p.325 - 333, **2013**.

2. **de Souza, Michele L.**; Corio, Paola; Brolo, Alexandre G.

“Cu nanoparticles enable plasmonic-improved silicon photovoltaic devices”. *PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*, v.14, p.15722 - 15728, **2012**.

3. Lee, Anna; Brolo, Alexandre G.; Coombs, Neil; Ahmed, Aftab; Andrade, Gustavo F. S.; Kumacheva, Eugenia; Gordon, Reuven; **Souza, Michele L.**; Liu, Kun; Tumarkin, Ethan

“Probing Dynamic Generation of Hot-Spots in Self-Assembled Chains of Gold Nanorods by Surface-Enhanced Raman Scattering”. *Journal of the American Chemical Society*, v.133, p.7563 - 7570, **2011**.

4. **de Souza, Michele L.**; Wang, Milton; Corio, Paola; Brolo, Alexandre G.

“Analysis of SERS Reproducibility on Nanoparticle Microarrays”, *XXII International Conference on Raman Spectroscopy* Volume: 1267 Pages: 946-947 Published: **2010**

5. **de Souza, Michele L.**; Corio, Paola

“Surface-enhanced Raman scattering study of alizarin red S”. *Vibrational Spectroscopy*, v.54, p.137 - 141, **2010**.

6. **Souza, Michele Lemos de**; Corio, Paola; Temperini, Marcia L. A.; Temperini, José Aparício

“Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável”. *Química Nova*, v.32, p.1452 - 1456, **2009**.

7. Bonancêa, Carlos E.; Nascimento, Gustavo M. do; **de Souza, Michele L.**; Temperini, Marcia L.A.; Corio, Paola

“Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B”. *Applied Catalysis. B, Environmental*, v.77, p.339 - 345, **2008**.

8. Bonancêa, Carlos E.; do Nascimento, Gustavo M.; **de Souza, Michele L.**; Temperini, Marcia L.A.; Corio, Paola

“Substrate development for surface-enhanced Raman study of photocatalytic degradation processes: Congo red over silver modified titanium dioxide films”. *Applied Catalysis. B, Environmental*, v.69, p.34 - 42, **2006**.

4) Outras informações

Prêmios e títulos

2008 Prêmio Lavoisier - Melhor aluna do curso de Bacharelado em Química Ambiental 2004 - 2007, Conselho Regional de Química - IV Região

2007 2º lugar no concurso de painéis da XXIV Semana da Química USP, Instituto de Química da USP

Estágio científico durante o Doutorado-Direto

Universidade de Victoria, Victoria, BC - Canadá

2010 - 2010 Vínculo: Visitante , Enquadramento funcional: Doutorado Sanduíche , Carga horária: 44, Regime: Dedicação exclusiva

Agência de Fomento: Emmergin Leaders of the American Program (ELAP – NSERC)

2011 - 2011 Vínculo: Visitante , Enquadramento funcional: Doutorado Sanduíche , Carga horária: 44, Regime: Dedicação exclusiva

Agência de Fomento: FAPESP – CIAM (Companhia Interamericana de Materiais)