

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ROBERTA CAROLINE DOS SANTOS**

**ESTUDO FOTOCATALÍTICO DE FILMES DE NANOCRISTAIS DE TiO<sub>2</sub>  
INCORPORADOS COM NANOBASTÕES DE OURO**

**LONDRINA**

**2021**

**ROBERTA CAROLINE DOS SANTOS**

**ESTUDO FOTOCATALÍTICO DE FILMES DE NANOCRISTAIS DE TiO<sub>2</sub>  
INCORPORADOS COM NANOBASTÕES DE OURO**

**Photocatalytic study of TiO<sub>2</sub> nanocrystal films incorporated with Gold  
Nanorods**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia de Materiais da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Orientador: Sidney Alves Lourenço

**LONDRINA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ROBERTA CAROLINE DOS SANTOS**

**ESTUDO FOTOCATALÍTICO DE FILMES DE NANOCRISTAIS DE TiO<sub>2</sub>  
INCORPORADOS COM NANOBASTÕES DE OURO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 07/ Dezembro/ 2021

---

Carlos Eduardo Cava  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Fabiano Moreno Peres  
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Sidney Alves Lourenço  
Doutor em Física  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**LONDRINA**

**2021**

## **AGRADECIMENTOS**

A possibilidade de chegar até a conclusão desta trajetória está atrelada a diversas pessoas na qual gostaria de deixar meus agradecimentos registrados.

Agradeço imensamente a minha mãe Clemilde e a minha irmã Bianca, que sem elas, nada disso seria possível. O apoio da minha família tornou os meus sonhos e objetivos mais reais e me impulsionaram a me tornar a primeira engenheira formada em uma universidade federal na minha família. Agradeço também a minha avó que sempre esteve acompanhando essa trajetória comigo, uma mulher maravilhosa e desde sempre minha segunda mãe.

Ao Prof. Dr. Sidney Lourenço, pela orientação deste trabalho e também pelo apoio incondicional em toda minha trajetória durante curso, sendo uma referência como profissional.

Aos meus amigos e parentes, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo suporte demonstrado ao longo de todo o período de tempo. Sem vocês, eu teria alguns surtos a mais.

A todos os professores, por me proporcionarem o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional.

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo” - Albert Einstein.*

## RESUMO

O avanço tecnológico demanda cada vez mais o desenvolvimento de materiais com propriedades químicas e físicas únicas e diferenciadas. Tais propriedades podem ser obtidas pela elaboração de um sistema nanoparticulado de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) incorporado com nanobastões de ouro (AuNR's). O primeiro sendo um semiconductor altamente implementado na área de fotocatalise devido ao seu baixo custo, e o segundo, um metal nobre utilizado em baixas concentrações para a incorporação do efeito de ressonância plasmônica no sistema energético acionado via luz ultravioleta/visível. Neste sentido, o presente estudo teve por objetivo sintetizar, caracterizar e analisar o efeito fotocatalítico destas nanopartículas, quando expostas a um meio reacional contendo moléculas orgânicas do grupo Rodamina. Esse sistema mostrou melhores desempenhos fotocatalíticos na degradação do corante, com eficiência de até 97,8% em 90 minutos, quando utilizada uma morfologia do AuNR's com a razão de aspecto (AR) maior, apresentando uma forte dependência dos AuNR's carregados. A amostra incorporada com nanopartículas de baixa razão de aspecto, tendendo a uma morfologia esférica, não modificou sua intensidade de absorção durante o tempo proposto apresentando uma eficiência de 2,67%, havendo apenas pequenos deslocamentos de picos durante o processo. Isso pode estar associado ao fato de que esse nanomaterial apresenta baixo comprimento longitudinal, e com isso ocorrem menores oscilações de plasmon na superfície do ouro. As maiores eficiências de degradação foram apresentadas nos nanobastões de ouro com maiores razões de aspectos, a 90 minutos de irradiação, tempo final de análise. Como comparativo, os resultados de eficiência encontrados foram crescentes de  $\text{TiO}_2 / 55 \mu\text{L AuNR's} < (\text{TiO}_2) \text{ Isolado} < \text{TiO}_2 / 125 \mu\text{L AuNR's} < \text{TiO}_2 / 160 \mu\text{L AuNR's}$ . As amostras com nanobastões de ouro de largo comprimento longitudinal desempenharam eficiência superior à de sistemas utilizando apenas  $\text{TiO}_2$ , com o diferencial de estar ocorrendo sobre a incidência de comprimentos de ondas maiores (no espectro visível). Este resultado mostra que uma mistura das duas estruturas de Au/ $\text{TiO}_2$  podem otimizar significativamente as propriedades fotocatalíticas das nanopartículas, e conseqüentemente, possibilita com que esse efeito ocorra sobre incidência da luz solar.

**Palavras-chave:** Fotocatálise, Nanomateriais, Dióxido de Titânio, Nanopartículas de ouro, Nanobastões de ouro.

## ABSTRACT

Technological advances increasingly demand the development of materials with unique and differentiated chemical and physical properties. Such properties can be obtained by the elaboration of a titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticulate system incorporated with gold nanorods (AuNR's). The first being a highly implemented semiconductor in the field of photocatalysis due to its low cost, and the second, a noble metal used in low concentrations to incorporate the plasmonic resonance effect in the energy system activated via ultraviolet/visible light. In this sense, the present study aimed to synthesize, characterize and analyze the photocatalytic effect of these nanoparticles, when exposed to a reaction medium containing organic molecules of the Rhodamine group. This system showed better photocatalytic performance in dye degradation, with efficiency of up to 97.8% in 90 minutes, when using a higher aspect ratio (AR) AuNR's morphology, showing a strong dependence on the charged AuNR's. The sample incorporated with low aspect ratio nanoparticles, tending to a spherical morphology, did not change its absorption intensity during the proposed time, presenting an efficiency of 2.67%, with only small peak displacements during the process. This may be associated with the fact that this nanomaterial has a short longitudinal length, and with this there are smaller plasmon oscillations on the surface of the gold. The highest degradation efficiencies were presented in the gold nanorods with the highest aspect ratios, at 90 minutes of irradiation, final analysis time. As a comparison, the efficiency results found were increasing TiO<sub>2</sub> / 55 μL AuNR's < (TiO<sub>2</sub>) Isolated < TiO<sub>2</sub> / 125 μL AuNR's < TiO<sub>2</sub> / 160 μL AuNR's. Samples with long longitudinal length gold nanorods performed better than systems using only TiO<sub>2</sub>, with the difference that they are occurring on the incidence of longer wavelengths (in the visible spectrum). This result shows that a mixture of the two Au/ TiO<sub>2</sub> structures can significantly optimize the photocatalytic properties of nanoparticles, and consequently, allow this effect to occur under sunlight.

**Keywords:** Photocatalysis, Nanomaterials, titanium dioxide, Gold nanoparticles, Gold Nanorods.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquematisações representativas das estruturas associadas as fases (a) anatase e (b) rutilo, do TiO <sub>2</sub> . Sendo as esferas maiores representações do Titânio, e as esferas menores, representações do Oxigênio. ....	15
Figura 2 - Esquematisação representativa referente ao uso da metodologia Sol-Gel para a obtenção de TiO <sub>2</sub> .....	16
Figura 3 – (a) Ilustração esquemática da excitação da SPR para os AuNR's; (b) Banda típica de absorção RPS para AuNR's. ....	18
Figura 4 – Estrutura molecular da Rodamina B.....	19
Figura 5 – Diferentes comportamentos de transição eletrônica mediante ao tipo do material. ....	21
Figura 6 – Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico para a geração de H <sub>2</sub> , utilizando o material híbrido TiO <sub>2</sub> /Au sob condições naturais luz solar.....	23
Figura 7 – Divisão do espectro de radiação ultravioleta.....	27
Figura 8 – Fluxograma das atividades.....	28
Figura 9 – Esquematisação da síntese de nanopartículas de ouro, sendo (a) Síntese das sementes, (b) Síntese de nucleação e (c) Etapa de crescimento...	30
Figura 10 – Esquematisação da etapa de purificação das nanopartículas de ouro (AuNP's) .....	31
Figura 11 – Esquematisação da síntese de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	32
Figura 12 - Esquematisação da síntese do sistema AuNR's/TiO <sub>2</sub> .....	33
Figura 13 - Espectrofotômetro de absorção UV/Vis montado no laboratório DFMNano.....	35
Figura 14 - Escala de cores produzidas a partir das soluções de nanobastões de ouro (AuNR's) sintetizados no laboratório, sendo (a) A2 - 55 uL, (b) A3 - 90 uL, (c) A4 - 125 uL, (d) A5 - 160 uL, (e) A-6 200 uL .....	38
Figura 15 – Espectroscopia de absorção UV/Vis para AuNR's.....	39
Figura 16 – Difratoograma de DRX para amostra de AuNR's.....	40
Figura 17 – Espectroscopia de DRX para filmes de TiO <sub>2</sub> .....	41
Figura 18 – Difratoograma de DRX para filmes de TiO <sub>2</sub> / AuNR's.....	43
Figura 19 - Espectro de Absorção UV/Vis realizado nas amostras durante as análises em 10, 20,30,60,90 minutos respectivamente. Utilizando o sistema F2 – TiO <sub>2</sub> /AuNR's.....	44
Figura 20 - Espectro de Absorção UV/Vis realizado nas amostras durante as análises em 10, 20,30,60,90 minutos respectivamente. Utilizando o sistema F4 – TiO <sub>2</sub> /AuNR's .....	45
Figura 21 - Espectro de Absorção UV/Vis realizado nas amostras durante as análises em 10, 20,30,60,90 minutos respectivamente. Utilizando o sistema F5 – TiO <sub>2</sub> /AuNR's .....	45
Figura 22 – Espectro de Infravermelho realizado em alíquotas de corante após análise e purificação. Utilizando o sistema (A) F2 – TiO <sub>2</sub> /AuNR's, (B) F4 – TiO <sub>2</sub> /AuNR's e (C) F5 – TiO <sub>2</sub> /AuNR's.....	47
Figura 23 – Correlação de degradação das amostras propostas de Rho+ AuNR's via intensidade de absorção UV-Vis.....	49
Figura 24 - Ajuste dos dados aplicados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem ao experimentais, sendo (a) análise de amostra teste de TiO <sub>2</sub> em Rho, e (b) análise com a heteroestrutura F5 – TiO <sub>2</sub> /AuNR's, nos primeiros 30 minutos de análise.....	50



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação da concentração de $\text{AgNO}_3$ na síntese de nanopartículas de ouro. ....	30
Tabela 2 – Variação da concentração de $\text{AgNO}_3$ na síntese de nanopartículas de ouro. ....	34
Tabela 3 – Variação da concentração de fotodegradação da RhB vs Tempo vs $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ . ....	36
Tabela 4 - Espessura média do filme de $\text{TiO}_2/\text{AuNRs}$ .....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AuNP's	Nanopartículas de Ouro
AuNR's	Nanobastões de Ouro
AR	Razão de Aspecto
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de raios X
NP's	Nanopartículas
RhB	Roldamina
RPS	Ressonância Plasmônica de Superfície
SINS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
<b>4.1</b>	<b>Nanomateriais</b> .....	<b>14</b>
4.1.1	Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	14
4.1.2	Nanobastões de Ouro (AuNR's) .....	16
<b>4.2</b>	<b>Corantes</b> .....	<b>19</b>
<b>4.3</b>	<b>Fotocatálise</b> .....	<b>20</b>
4.3.1	Fotocatálise Heterogênea.....	21
4.3.1.1	Mecanismos fotocatalítico de sistemas híbridos .....	22
4.3.2	Indicadores de eficiência do sistema .....	24
4.3.3	Quantidades do fotocatalizador e os seus impactos.....	26
4.3.4	Camada Fotocatalítica .....	26
4.3.5	Luz Ultravioleta (UV).....	26
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
<b>5.1</b>	<b>Métodos</b> .....	<b>28</b>
<b>5.2</b>	<b>Preparação de Materiais</b> .....	<b>29</b>
5.2.1	Nanobastões de Ouro (AuNR's) .....	29
5.2.1.1	Processo de purificação das AuNP's.....	31
5.2.2	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	31
5.2.3	Sistema <i>TiO<sub>2</sub>/AuNR's</i> .....	32
5.2.4	Deposição de <i>TiO<sub>2</sub>/AuNR's</i> .....	34
<b>5.3</b>	<b>Caracterização da Fotocatálise</b> .....	<b>34</b>
<b>5.4</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	<b>36</b>
5.4.1	Difração de raio X .....	36
5.4.2	Espectrofotometria de Absorção UV - Vis .....	36
5.4.3	Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	37
5.4.4	Perfilometria .....	37
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>38</b>
<b>6.1</b>	<b>Nanopartícula de Ouro</b> .....	<b>38</b>
<b>6.2</b>	<b>Dióxido de Titânio</b> .....	<b>41</b>

<b>6.3</b>	<b>Sistema TiO<sub>2</sub>/ AuNRs</b> .....	<b>42</b>
6.3.1	Perfilometria .....	42
6.3.2	Análise de DRX .....	42
6.3.3	Efeito Fotocatalítico TiO <sub>2</sub> /AuNR's .....	43
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>51</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>52</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A área da nanotecnologia se expandiu consideravelmente nos últimos anos se tornando um grande foco de estudo para o desenvolvimento tecnológico (COBLEY et al, 2011). Atuante em quase todos os principais setores de pesquisas, os nanomateriais constituem matéria-prima para sistemas multifuncionais aplicados em diversos produtos e processos industriais, tais como sistemas de energia renovável, sistemas ópticos e biomédicos. (KAPILASHRAMI et al., 2014; CHEN e CHATTERJEE, 2013).

Atualmente, as nanopartículas de óxidos metálicos se tornaram destaque dentre áreas tecnológicas devido à sua capacidade de gerar portadores de carga quando irradiados com uma quantidade mínima de energia. Sistemas fotocatalisadores heterogêneos como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) foram amplamente desenvolvidos, havendo uma notória preferência de uso para  $\text{TiO}_2$  em virtude do baixo custo do material, alta estabilidade química, obtenção por métodos de baixo custo, sua característica não tóxica, e elemento oxidativo. (LIU et al., 2017). No entanto, devido à sua grande banda de gap, o  $\text{TiO}_2$  absorve a luz apenas no ultravioleta, sendo relativamente inferior ao comprimento de onda da luz solar. Logo, para tornar estas nanopartículas ativas sobre o espectro da luz visível, diversos estudos foram realizados, e novas metodologias foram implementadas. (KAPILASHRAMI et al., 2014)

O efeito de fotocatalise plasmônica é uma das metodologias empregadas para melhorar as propriedades dos semicondutores na região do visível do espectro eletromagnético. De acordo com o autor Fiorenza (2016), a deposição de nanopartículas constituídas de metais nobres em semicondutores, como o ouro, gera um fotocatalisador nanoestruturado de alta performance. Os metais nobres apresentam uma propriedade única de ressonância plasmônica de superfície (SPR). Esse efeito é decorrente da interação destes com uma onda eletromagnética, como a luz visível, na qual os elétrons livres presentes na superfície, denominados de plasmons, serão excitados e posteriormente, irão induzir uma oscilação coletiva de elétrons na superfície. (MAYER e HAFNER, 2011). Com o método de nucleação e crescimento, estudos apresentaram que os metais plasmônicos podem estender a absorção dos semicondutores fotocatalisadores para o visível, aumentando assim o

desempenho fotocatalítico do material (KHORE et al., 2018; ANSARI et al., 2015). Além disso, as nanopartículas plasmônicas, quando em contato com os semicondutores, podem formar uma barreira de Schottky, que impossibilita a recombinação de elétrons, e portanto, impulsionam o efeito fotocatalítico do semicondutor. (KHOA et al., 2014)

As atividades fotocatalíticas dos semicondutores, quando acoplados com metais nobres, são afetadas principalmente pela estrutura cristalina, tamanho e geometria das nanopartículas plasmônicas (KHORE et al., 2018). As nanopartículas de ouro (AuNP's) apresentam fortes picos associados a SPR no espectro visível, havendo variações das bandas quanto ao meio, tamanho e geometria dos nanomateriais. Os nanobastões de ouro (AuNR's), em particular, apresentam dois picos característicos (transversal e longitudinal), que potencializam o processo de oscilação dos plasmons na superfície e aumentam a atividade fotocatalítica do semicondutor  $\text{TiO}_2$  em um sistema de NP's em suspensão, como analisado por Liu, Ouyang e Ye (2013).

Portanto, este projeto tem por objetivo sintetizar nanomateriais  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'s$  semicondutores catalíticos, configurados no formato de filmes finos homogêneos, e caracterizar as atividades fotocatalíticas destes quando expostos a um meio reacional contendo compostos orgânicos do grupo Rodamina.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar nanomateriais e caracterizar as atividades fotocatalíticas do sistema  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ , quando expostos a um meio reacional contendo compostos orgânicos do grupo Rodamina.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas semicondutoras de  $\text{TiO}_2$ , em seguida utilizar o método de *spin coating* para a formação de filmes finos com este material;
- Sintetizar nanobastões de ouro com variação de morfologia;
- Sintetizar nanocompósitos  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ , em seguida utilizar o método de *spin coating* para a formação de filmes finos com este material;
- Realizar a caracterização estrutural e óptica de ambos materiais,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{AuNR}'\text{s}$  antes das análises fotocatalíticas;
- Compreender os fatores fotocatalíticos de ambos os materiais quando em contato com o meio reacional;
- Caracterizar o meio reacional, formado por compostos orgânicos do grupo Rodamina, antes e durante o estudo fotocatalítico, identificando as alterações de absorção óptica do material.

### 3 JUSTIFICATIVA

De acordo com dados recentes, cerca de 35 milhões de pessoas vivem privadas de água tratada no Brasil. Já quando se fala em saneamento básico, o número se torna mais expressivo, na qual, cerca de 100 milhões de pessoas não tem acesso a coleta de esgoto., representando 47% da população do país. Neste contexto, tem-se uma preocupação crescente na literatura e no ambiente científico para os chamados contaminantes emergentes e os potenciais riscos ecológicos e riscos adversos para a saúde humana. (SNIS, 2019)

De modo geral, os tratamentos convencionais para estes contaminantes conseguem eficiência na fase de transferência, com o auxílio de um adsorvente ou uma membrana. Contudo, ambos os métodos não asseguram a completa degradação dos mesmos. Logo, para garantir a eficiência do processo, é necessário a conversão da molécula para o seu maior estado de oxidação (água, dióxido de carbono e ânions inorgânicos) através dos processos oxidativos avançados. Estes são reconhecidamente, métodos de degradação de moléculas orgânicas, sendo a fotocatalise heterogênea a mais utilizada. Para ativação desse sistema, utiliza-se materiais semicondutores, sendo o mais utilizado o dióxido de titânio, com a característica principal de ser um fotocatalisador altamente ativos sob irradiação de onda, uma vez que seus elétrons e lacunas foto gerados são agentes oxidantes e redutores eficientes. Porém a principal desvantagem desse sistema, é a necessidade de irradiação de uma luz Ultravioleta (UV). (IBHADON, et. al., 2013)

Desta forma, a proposta deste trabalho é obter uma heteroestrutura de nanopartículas de  $TiO_2$  incorporadas com nanopartículas de ouro. Quando ambos os materiais combinados e estruturados, o fator fotocatalítico deverá ser potencializado, devido à incorporação dos AuNR's, e o processo de degradação dos componentes orgânicos poderá ser iniciado com a irradiação da luz visível (Sol) ao invés da ultravioleta. Obtendo assim, uma célula fotocatalítica que utiliza a luz solar como fonte energética para ser utilizado tanto em tratamento de água e esgoto, quanto para a produção de hidrogênio ( $H_2$ ).



## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Nanomateriais

Um material é toda matéria que possui uma propriedade, seja ela mecânica, elétrica, magnética, ou óptica que lhe conceda uma função específica que o torne útil em determinada aplicação. Certas propriedades de interesse em um material estão profundamente relacionadas com a forma/tamanho destas partículas. Isto, porque é a partir de um tamanho crítico, que estas propriedades irão se manifestar. (ZARBIN, 2007).

De acordo com Silva (2010), quando pelo menos uma das dimensões de um material está na escala nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades, este é classificado como um nanomaterial. O autor enfatiza que só é denominado nanomaterial, se houver uma propriedade que se manifesta exclusivamente devido ao tamanho reduzido, e esta propriedade é diferente do material na sua forma mássica, também chamada de *bulk*. Esse conjunto de novas propriedades observadas na escala nanométrica podem ser denominados como “efeito nano”, sendo característico da matéria e que se manifesta devido à vários motivos. Entre eles temos a alta razão superfície/volume e o fato de que os portadores de carga, em nanomateriais, ficam confinados nas dimensões reduzidas das partículas, são alguns dos fatores que contribuem para esta realidade. (MURPHY, 2005; KAPILASHRAMI et al., 2014).

Portanto, pode-se considerar que processos de modificação estrutural e sistemas combinados de materiais já conhecidos, podem nos levar a um novo e amplo leque de materiais inovadores, com propriedades e aplicações pouco, ou quase nunca, exploradas. (FIORENZA et al., 2006; LIU et al., 2017)

#### 4.1.1 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

O material dióxido de titânio pode ser encontrado nas fases de anatase, rutilo e brookita, com as duas primeiras apresentadas na estrutura cristalina tetraédrica e a última na configuração ortorrômbica. Para o processo fotocatalítico, as fases rutilo e anatase são as mais favoráveis, sendo suas densidades médias de 4250 kg/m<sup>3</sup> e 3893 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente, com a energia da banda de gap variando entre 3,02 a 3,24

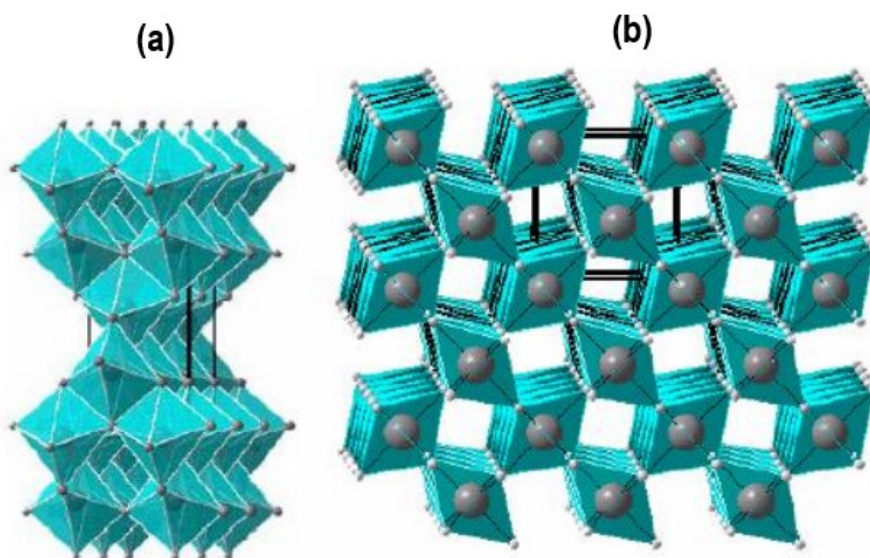
eV para a fase rutilo, e uma variação de 3,23 a 3,59 eV para a fase anatase. Ambas as estruturas cristalinas estão representadas na figura 1. (HANAOR e SORREL, 2011; KAFIZAS et al., 2014).

Para este material, o comprimento de onda que corresponde a energia de ativação, é menor que 364 nm (ultravioleta), como demonstrado na equação 1, baseada na relação Planck-Einstein:

$$\lambda = \frac{h.c}{E} \quad (1)$$

Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda (nm),  $h$  a constante de Planck ( $4,136 \cdot 10^{-15}$  e.V),  $c$  a velocidade da luz ( $2,998 \cdot 10^8$  m/s), e  $E$  a energia de ativação média do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase equivalente 3,4 e.V.

**Figura 1 – Esquematisações representativas das estruturas associadas as fases (a) anatase e (b) rutilo, do  $\text{TiO}_2$ . Sendo as esferas maiores representações do Titânio, e as esferas menores, representações do Oxigênio.**

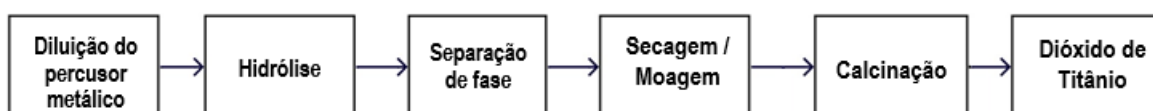


Fonte: Macedo (2012).

Há diversas rotas e metodologias para a síntese deste material, sendo a mais recorrente a obtenção advinda da utilização de sais (LEE; PARK, 2013). Contudo, variando com a metodologia implementada, há a possibilidade de encontrar nas

superfícies, impurezas aniônicas que afetarão a estrutura do  $\text{TiO}_2$ . Quando se trata de alta pureza e homogeneidade aos tamanhos de partícula, o método acompanhado dos procedimentos de purificação que certificam a obtenção dessas estruturas, é o Sol-Gel. Neste, ocorre o processo de hidrólise e condensação de um alcóxido de titânio e a precipitação do  $\text{TiO}_2$ , como representado na esquematização abaixo. (LIU et al., 2017).

**Figura 2 - Esquematização representativa referente ao uso da metodologia Sol-Gel para a obtenção de  $\text{TiO}_2$ .**



**Fonte: A autoria Própria (2020).**

De acordo com a pesquisa realizada por KAFIZAS (2014), estes materiais quando sintetizados apresentam melhor desempenho fotocatalítico, uma vez que parâmetros como geometria e tamanho das nanopartículas podem ser controladas via síntese, o processo de degradação é diretamente dependente da estrutura do material. Ainda assim, apesar de  $\text{TiO}_2$  ser o semicondutor mais utilizado, existem limitações quanto ao fato dele ser excitado apenas por luz ultravioleta, não apresentando eficiência quando exposto a luz visível/solar. (SOARES, L. 2013)

#### 4.1.2 Nanobastões de Ouro (AuNR's)

O ouro (Au) em *bulk* possui alta condutividade elétrica, refletividade e fluidez, além de uma elevada resistência à corrosão e oxidação. Há ainda outras propriedades que, no entanto, surgem apenas quando seu tamanho é reduzido à escala nanométrica, como a excelente inercia química e baixa toxicidade. (EUSTIS; EL-SAYED, 2006). As nanopartículas de ouro (AuNP's), assim como as de prata e de platina, são classificadas como nanopartículas plasmônicas (NPP's), estas podem ser definidas como partículas metálicas que possuem propriedades ópticas únicas devido à sua forma e, principalmente, ao seu tamanho. (LIU; OUYANG; YE, 2013)

O tamanho reduzido das NP's faz com que sua interação com a luz seja diferenciada, uma vez que elas absorvem e/ou dispersam fortemente a luz em certos

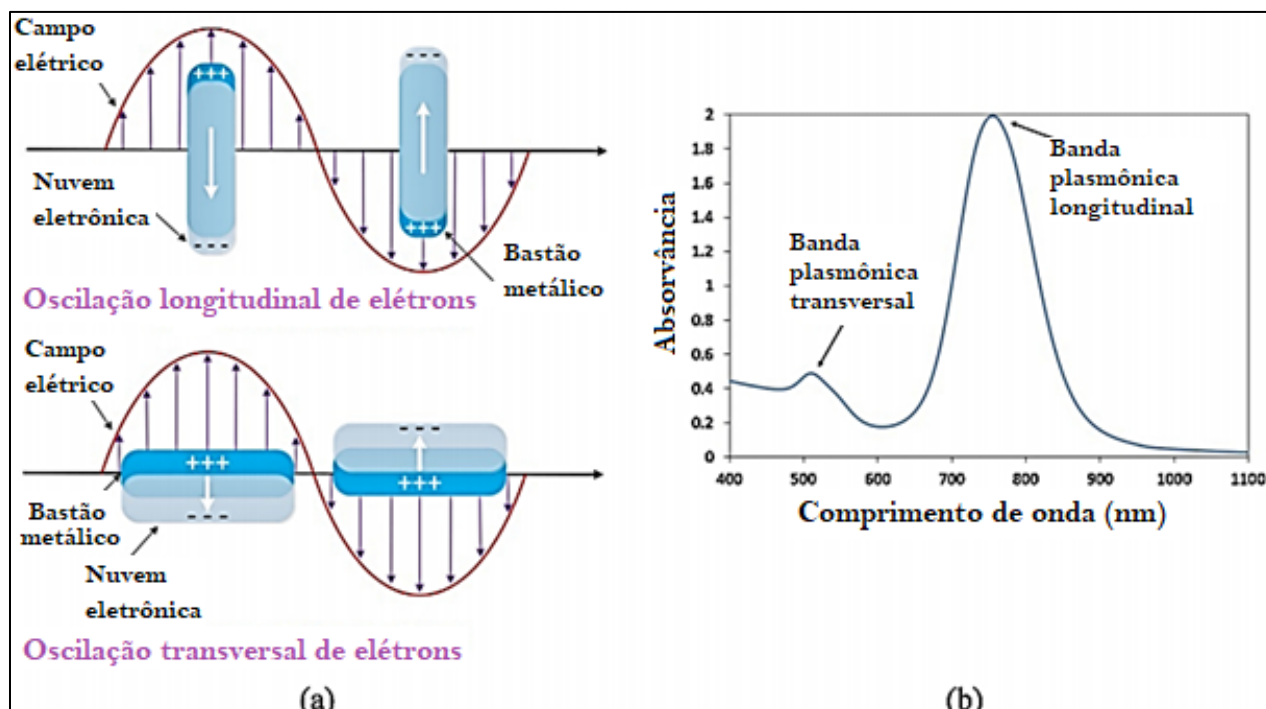
comprimentos de onda de ressonância, que dependem em grande parte de sua morfologia e meio dielétrico. Submetidos à irradiação da luz, os elétrons livres de uma AuNP's imediatamente formam um campo eletromagnético e iniciam oscilações coletivas em relação à rede de íons positivos em uma frequência correspondente à da luz incidente. Esse fenômeno é conhecido como ressonância plasmônica de superfície. (OGAREV et al, 2017).

A SPR pode ocorrer em qualquer nanomaterial com uma densidade suficientemente alta de elétrons livres, incluindo metais e semicondutores fortemente dopados. Ela é dividida em dois tipos de interação entre a luz incidente e o material: dispersão e absorção. Na dispersão, a luz incidente é irradiada na mesma frequência, mas em todas as direções. Já no efeito de absorção, a luz é convertida em calor ou em vibração da estrutura cristalina. Juntos, esses dois processos levam à extinção, ou seja, ao enfraquecimento da intensidade da luz incidente. (COBLEY et al, 2011) Campos elétricos fortes gerados na superfície da nanoestrutura podem ser usados para amplificação dos sinais ópticos que surgem das moléculas próximas à superfície como, por exemplo, fluorescência e espalhamento Raman (DREADEN et al, 2012).

A base do efeito é a ressonância plasmônica dos elétrons livres na nanopartícula metálica que pode ser entendida pelo estudo da polarizabilidade, ou seja, a facilidade com que as cargas (como os elétrons de condução na superfície da nanopartícula de metal) sofrem distribuição de carga e formam partículas dipolos. (PETRYAYEVA; KRULL,2011) A solução analítica de Mie das equações de Maxwell para a dispersão da luz por uma partícula esférica pode ser utilizada para descrever a absorção de luz resultante da SPR. (MAYER; HAFNER, 2011).

Apesar do tamanho e ambiente das nanopartículas serem de grande importância para a obtenção de um determinado espectro óptico, o formato das partículas exerce maior influência sobre ele (KHOA et al., 2014). Assim, para as AuNP's, a banda de absorção se divide em duas partes quando as partículas são alongadas ao comprimento de um eixo. A razão lateral (RL) é definida como o valor do eixo longo (comprimento) dividido pelo valor do eixo curto (largura) de nanopartículas de ouro em forma de bastões, como esquematizado na figura 3. Quando a RL aumenta, a energia de separação entre as partes de ressonância de duas bandas plasmônicas também aumenta (LINK; EL-SAYED, 2000).

Figura 3 – (a) Ilustração esquemática da excitação da SPR para os AuNR's; (b) Banda típica de absorção RPS para AuNR's.



Fonte: Adaptada de Willets e Van Duyne (2007).

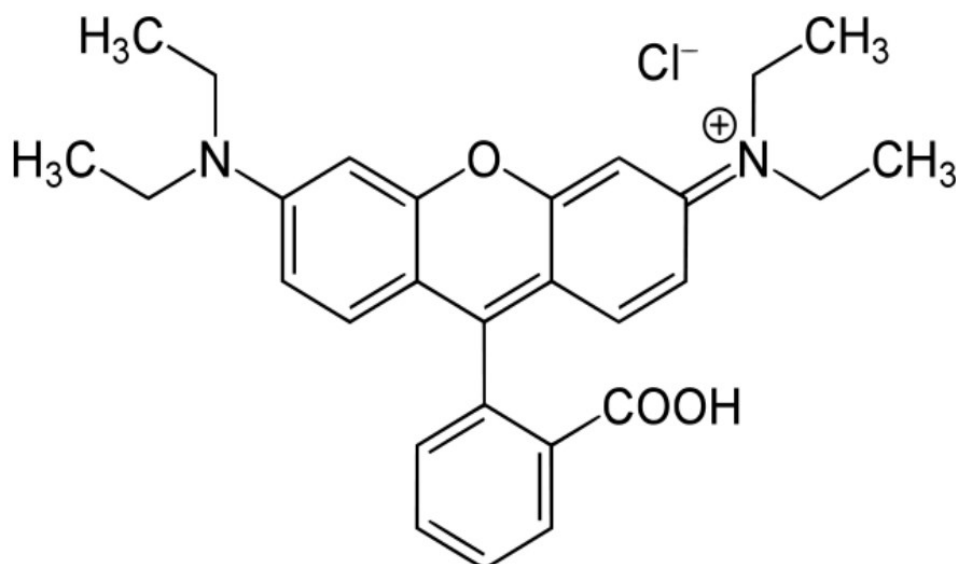
Na Figura 3(b), uma banda de absorção de energia a 520 nm corresponde às oscilações de elétrons perpendiculares ao eixo principal (longo) da haste, e é chamada de absorção plasmônica transversal. Outra banda de absorção com energia, em 780 nm, é induzida pelas vibrações de elétrons livres ao longo do eixo longo da haste e é conhecida como absorção plasmônica longitudinal. É interessante mencionar que a banda longitudinal plasmônica muda continuamente da região visível para a região do infravermelho próximo quando a razão lateral dos nanobastões aumenta. Ao mesmo tempo, a banda de ressonância transversal, geralmente quase no ultravioleta, exibe apenas um deslocamento para o azul (ABADEERT et al, 2014).

Podem ainda ser empregadas como fotocatalisadores em várias reações químicas, uma vez a superfície das AuNP's, devido à SPR, pode ser utilizada para oxidação seletiva ou reduzir uma reação em certos casos. Normalmente, estes fotocatalisadores, muito úteis na indústria química, são originados pela combinação das AuNP's com dióxido de titânio. (FERREIRA et al, 2017)

## 4.2 Corantes

Segundo Macedo (2002), as rodaminas são classificadas como corantes catiônicos vinculados aos compostos orgânicos da família dos xantenos. Tem caráter fluorescente de cor avermelhada, e são muito utilizadas em microscopia de fluorescência, devido ao seu alto rendimento quântico que varia de 0,32, em soluções aquosas para 0,70 em solução etanoica (KARSTENS; KOBS, 1980).

Figura 4 – Estrutura molecular da Rodamina B.



Fonte: Macedo (2012).

Essa classe de corante é solúvel em água, metanol e etanol, apresenta absorção máxima em 540 nm e máxima emissão em 580 nm. Frequentemente, estes corantes catiônicos são aplicados em diversas áreas de pesquisa, desde implementações em sistemas óticos, biomédicos, ou como moléculas de prova em estudos fotocatalíticos. (FU et al., 2005; SCADUTO; GROTYOHANN, 1999)

O componente orgânico se destaca devido à sua baixa toxicidade, baixa dependência de fatores ambientais, eficiência quântica, e suas características fluorescentes permanentes, quando dispostos em solução aquosa sob agitação magnética constante (MACEDO, 2012). No caso, a fotodegradação da Rodamina B será usada para medir a eficiência da fotocatalise dos filmes de TiO<sub>2</sub>/AuNR's.

### 4.3 Fotocatálise

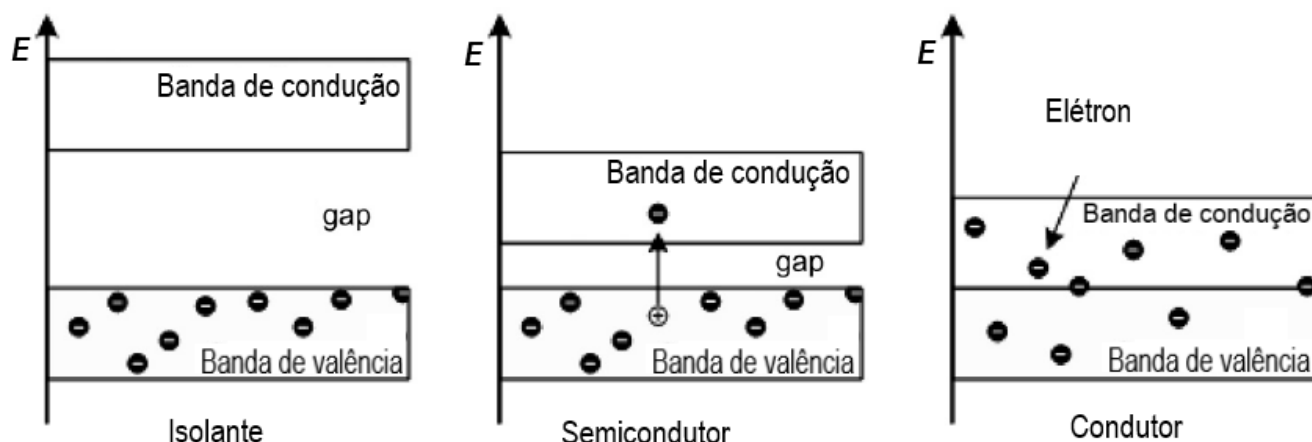
O termo fotocatalisador é a combinação básica de duas palavras: *foto* indicativa aos fótons e *catalisador*, considerado como uma substância que quando presente em um meio reacional, altera a taxa de reação. Logo, fotocatalisadores podem ser definidos como materiais capazes de alterar a taxa de uma reação química na exposição à luz. Fenômeno na qual é denominado como fotocatalise. (KHOA et al., 2014)

A fotocatalise inclui reações que ocorrem utilizando uma onda eletromagnética com absorção no espectro UV-Vis, e a utilização de um semicondutor. De acordo com os autores Ameta et al. (2018), o substrato que absorve luz e atua como um catalisador para reações químicas é denominado como fotocatalisador. Este efeito, de acordo com os pesquisadores, é um fenômeno no qual um par elétron-buraco é gerado na exposição de um material semicondutor à luz.

A fotocatalise homogênea se refere a presença de soluções homogêneas contendo  $H_2O_2$ ,  $O_3$  ou um sistema combinado de ambos ou reagente, para a obtenção de hidroxilas ( $OH^\cdot$ ). Essas reações, de acordo com Macedo (2012), podem ocorrer diretamente com radiação ultravioleta, possibilitando por exemplo, a decomposição  $H_2O_2$  catalisada por  $F_2^+$ , reação denominada *fenton*. E quando está associada a ambos os efeitos combinados, o processo se denomina com reação *fóton-fenton*. Já a fotocatalise heterogênea ocorre em sistema envolvendo semicondutores, como o dióxido de titânio, e o meio reagente, que permitem a absorção da luz ultravioleta gerando hidroxilas na interface meio/semicondutor. (KHOA et al., 2014).

O diferencial dos semicondutores, quando se trata de fotocatalise, é a sua capacidade de conduzir eletricidade mesmo em temperatura ambiente e na presença de luz (LINK; EL-SAYED, 2000). Quando um fotocatalisador é exposto a luz com um comprimento de onda desejado, e com energia suficiente, a energia dos fótons é absorvida por um elétron da banda de valência (BV) e é excitado para a banda de condução (BC), como esquematizado na figura 5. Neste processo há como resultante a formação de um buraco na banda de valência. (MACEDO, 2012).

Figura 5 – Diferentes comportamentos de transição eletrônica mediante ao tipo do material.



Fonte: Adaptada de Ameta et al, (2018).

Algumas aplicações associadas aos fotocatalisadores são: conservação e armazenamento de energia, desodorização, esterilização, autolimpeza, purificação do ar, tratamento de águas residuais, etc. Os semicondutores atuam como sensibilizadores para processos de fotorredução devido à sua estrutura eletrônica. Alguns semicondutores são capazes de fotocatalisar a mineralização completa de muitos poluentes orgânicos como aromáticos, hidrocarbonetos halo, inseticidas, pesticidas, corantes e surfactantes. (ANSARI et. al, 2015; KHORE et al., 2018; SOARES, L. 2013).

#### 4.3.1 Fotocatálise Heterogênea

De acordo com os autores Mendes et al. (2009), a fotocatalise heterogênea é descrita como um processo que envolve reações redox na superfície dos semicondutores catalisadores, induzida pela radiação eletromagnética. Já segundo Brillas (2014), a fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora por ser um processo de oxidação avançado que auxilia na destruição de componentes orgânicos solúveis em meio aquoso.

A eficiência da fotocatalise pode ser influenciada mediante aos parâmetros físicos que controlam o processo no todo, como exemplo a massa do catalisador, que influencia diretamente nas taxas iniciais do processo de reação, ou a concentração do



catalisador, e que com o seu aumento expressivo há um aumento da taxa de fotomineralização (SOARES, L. 2013). Esse feito pode se tornar negativo por resultar na formação de uma solução turva, impossibilitando a passagem da luz, e com isto, restringir o sistema fotocatalítico. Outro parâmetro que altera significativamente o processo de oxidação é o pH do meio. Esse fator pode impactar nas propriedades superficiais de ambos os materiais, tanto catalizador quanto os poluentes orgânicos, e assim influências nas transições eletrônicas das bandas de valência (BV) e na banda de condução (BC) (KHORE et al., 2018).

#### 4.3.1.1 Mecanismos fotocatalítico de sistemas híbridos

Segundo o autor Tarelho (2011) a reação de um processo fotocatalítico heterogêneo é sucintamente reduzida em cinco etapas:

- I. Transferência de molécula reativa do fluido para o fotocatalisador;
- II. Adsorção na superfície de moléculas reativas do fotocatalisador;
- III. Oxidação da fase adsorvida;
- IV. Dessorção dos produtos;
- V. Separação dos produtos da superfície reativa.

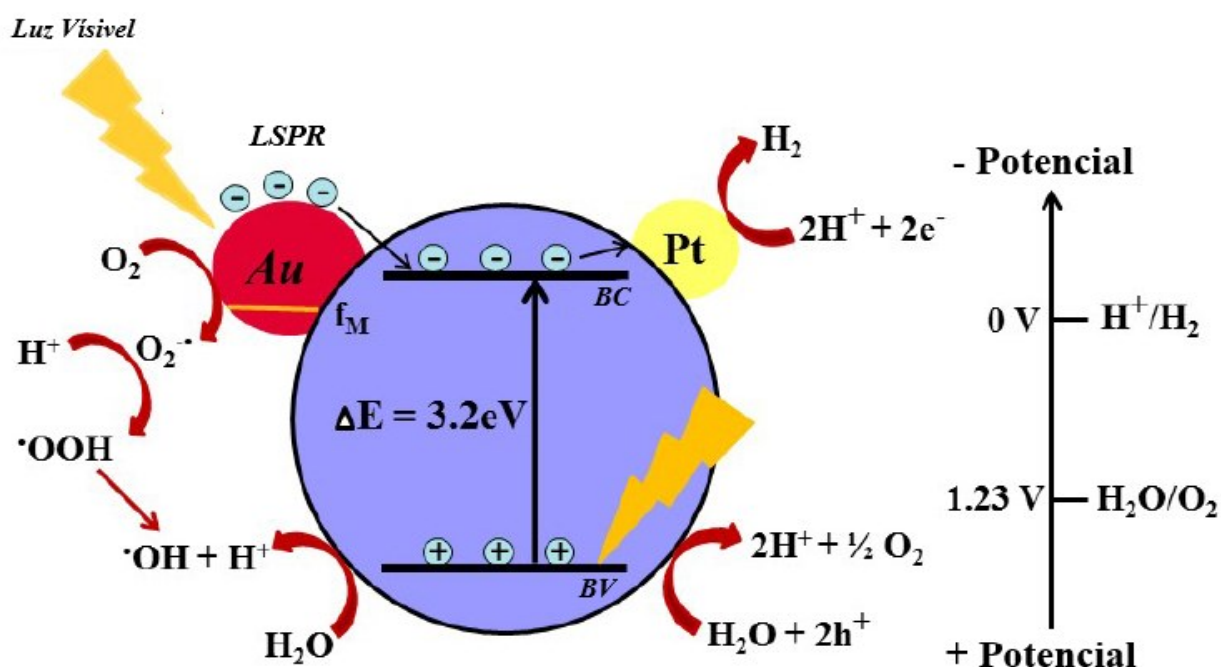
Os fotocatalisadores semicondutores convencionais exibem baixo desempenhos fotocatalíticos quando irradiados pela luz visível. Quando há uma estrutura híbrida de metal semicondutor / metal nobre, como proposto neste trabalho, há uma combinação das propriedades semicondutoras com a ressonância plasmônica de superfície (SPR) fornecido pelo metal nobre, que atinge no todo uma sinergia que impulsiona o desempenho fotocatalítico. As propriedades plasmônicas se alteram após a hibridização com o material semicondutor, pois a SPR é altamente dependente do efeito dielétrico associado ao meio circundante (ANSARI et al., 2015).

De acordo com a pesquisa realizada por Khore *et al.* (2018), o ouro quando utilizado em um sistema híbrido em conjunto com um semicondutor, produz uma barreira Schottky facilitadora da captura de elétrons. Esse efeito proporciona pontos ativos em que possibilita o acontecimento de transformações químicas relevantes com menor barreira de energia de ativação, em comparativo com outros materiais semicondutores. Na Figura 6, para melhor entendimento, está esquematizado a

utilização do processo fotocatalítico para a produção de  $H_2$ . Neste caso, a presença do ouro favorece a absorção na região visível e dá continuidade da migração de elétrons fotoinduzidos para a banda de condução do semicondutor. Logo, os elétrons portadores de carga alcançam a superfície do semicondutor ( $TiO_2$ ) envolvido no processo de redução para a obtenção do  $H_2$ . Esse fator é indicativo da desaceleração significativa da taxa de recombinação dos elétrons da banda de condução com buracos da banda de valência. Neste sistema, ambos os portadores de carga (elétrons e buracos) se difundem para a superfície do semicondutor onde eles conduzem as duas semi reações nos locais especificamente projetados (KHORE *et al.*, 2018).

Em sistemas envolvendo mecanismos de degradação, a molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície, reduz para formar um radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), de caráter instável em solução aquosa. Esse radical decompõe-se prontamente em hidroxila ( $OH^{\cdot}$ ), que atuam diretamente no processo degradativo do corante em gás carbono e água. (ANSARI *et al.*, 2015).

Figura 6 – Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico para a geração de  $H_2$ , utilizando o material híbrido  $TiO_2/Au$  sob condições naturais luz solar.

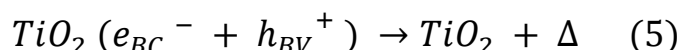
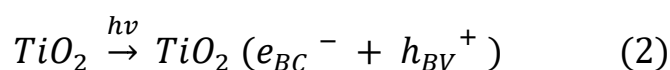


Fonte: Adaptada de Khore *et al.* (2018)

Nesse processo, exemplificado na Figura 6, a absorção de fótons com energia superior à energia de banda de gap resulta na transição de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com o aparecimento concomitante de um buraco ( $h^+$ ) na BV. Esse efeito é recorrente em materiais de caráter semicondutores com a energia de ativação entre +2,0 a +3,5 V.

Com essa carga energética obtida, o sistema é facilitador da geração de radicais  $HO\cdot$  a partir de moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais induzem a oxidação do componente orgânico. (ANSARI et al., 2015).

O processo pode ser representado nas equações abaixo:



No todo, a eficiência fotocatalítica do processo está diretamente associada a etapa na qual o elétron ( $e^-$ ) é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco ( $e_{BC}^- + h_{BV}^+$ ), o qual resulta na liberação de energia na forma de calor ( $\Delta$ ). Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ( $O_2^-$ ,  $H_2O$ , etc.), apresentadas nas equações 6 e 7, formadas pela captura de elétrons foto gerados. (KHORE et al., 2018).



#### 4.3.2 Indicadores de eficiência do sistema

A eficiência de um sistema fotocatalítico é determinada pelos números de reações sucedidas de cada fóton absorvido pelo fotocatalizador. A área superficial, o

fluxo de energia e as caracterizações ópticas das partículas fotocatalíticas, são os indicadores essenciais para determinação da taxa de reação de fotocatalise. (MOREIRA,2011).

Para este projeto, os indicadores de eficiência estão baseados na utilização da técnica de espectroscopia de absorção UV/Vis. No momento em que radiação ultravioleta e visível atingi um objeto/material, ela pode ser parcialmente absorvida pelos átomos/moléculas e parcialmente transmitida por este. Ambas, tanto a parte absorvida quando a transmitida, se diferem pelo fato de que quando o material absorve parte desta energia de radiação incidente, há uma promoção de elétrons do estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia), como esquematizado na figura 5. E por complemento, a radiação eletromagnética absorvida equivale a diferença entre o estado excitado e o fundamental. (AMETA, et.al.2018)

E como efeito da técnica, quanto maior o número de átomos e moléculas, ou quanto maiores a eficiência destes de absorverem luz em um determinado  $\lambda$ , maior será a absorção da luz (UV/Vis). Deste modo, a Lei de Beer–Lambert, pode ser formulada como:

$$A = \text{Log } I_0/I = E \cdot c \cdot l \quad (8)$$

Sendo  $A$  = Absorbância,  $I_0$  = Intensidade da luz incidente,  $I$  intensidade da luz transmitida,  $E$  = coeficiente de extinção molar, e  $c$  a concentração de mol/L e  $l$  = caminho óptico em cm. (ZELAYA,2015)

Com as análises experimentais, as medidas realizadas pela espectrofotometria UV/Vis é a Transmitância ( $T$ ), como determinado pela equação 9:

$$T = I/I_0 \quad (9)$$

Sendo  $I$  a intensidade da luz transmitida pelo material e  $I_0$  a luz incidente. (ZELAYA,2015)

O equipamento espectrofotômetro compõe um *software* empregado que faz a conversão das medidas de transmitância em absorção, utilizando as equações citadas acima. Logo, a eficiência fotocatalítica dos nanomateriais serão analisadas neste

trabalho utilizando diretamente a relação de absorvância das amostras resultantes das análises, conforme a radiação UV/Vis incidida sobre elas, e a absorção de energia (fóton) associadas ao processo.

#### 4.3.3 Quantidades do fotocatalizador e os seus impactos

O Autor Ferreira (2015) traz em seu trabalho a quantificação de substâncias fotoativas em um meio. De acordo com os resultados, não são necessárias altas quantidades de ativos para obter o efeito fotocatalítico desejado. Em casos onde há excesso de substâncias, os resultados podem ser adversos aos benefícios da fotodegradação.

#### 4.3.4 Camada Fotocatalítica

O fotocatalizador pode ser implementado em um sistema reacional tanto em solução aquosa quanto em formato de pó. Sua aplicação se dá em diferentes tipos de materiais na forma de camadas finas (filmes / películas), como polímeros, cerâmicos ou até têxteis. Este tipo de sistema está associado a aplicações cujo o maior problema tecnológico é a instabilidade das partículas do fotocatalisador, mas tem como limitação área superficial do material podendo resultar em uma perda significativa de fotoatividade. (FERREIRA,2015)

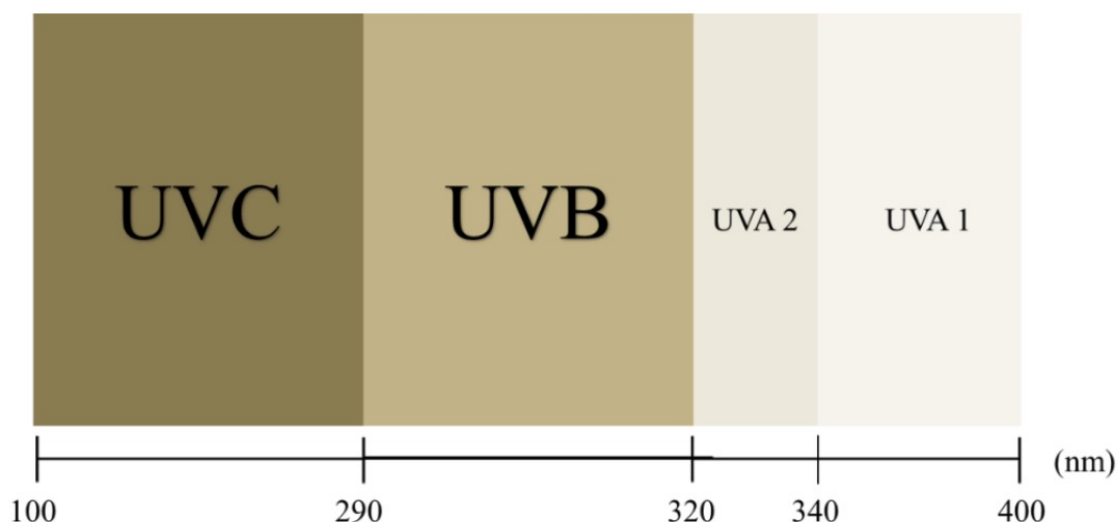
#### 4.3.5 Luz Ultravioleta (UV)

Como apresentado neste trabalho anteriormente, um dos indicadores para analisar a eficiência do sistema fotocatalítico é através da caracterização óptica. Para isto, é necessário a irradiação ultravioleta no meio para ativar o fotocatalisador e desencadear as reações de fotodegradação.

A radiação solar apresenta um espectro eletromagnético subdivido entre Ultravioleta (UV), visível e infravermelho, de acordo com o intervalo do comprimento de onda ( $\lambda$ ). A radiação UV, de acordo com o autor Balogh et. al. (2011) traz na Figura

7 é separada em três níveis, sendo UVC, UVB e UVA variando o comprimento de onda e a frequência ondulatória.

**Figura 7 – Divisão do espectro de radiação ultravioleta.**



**Fonte: Adaptado de Balogh et. al. (2011)**

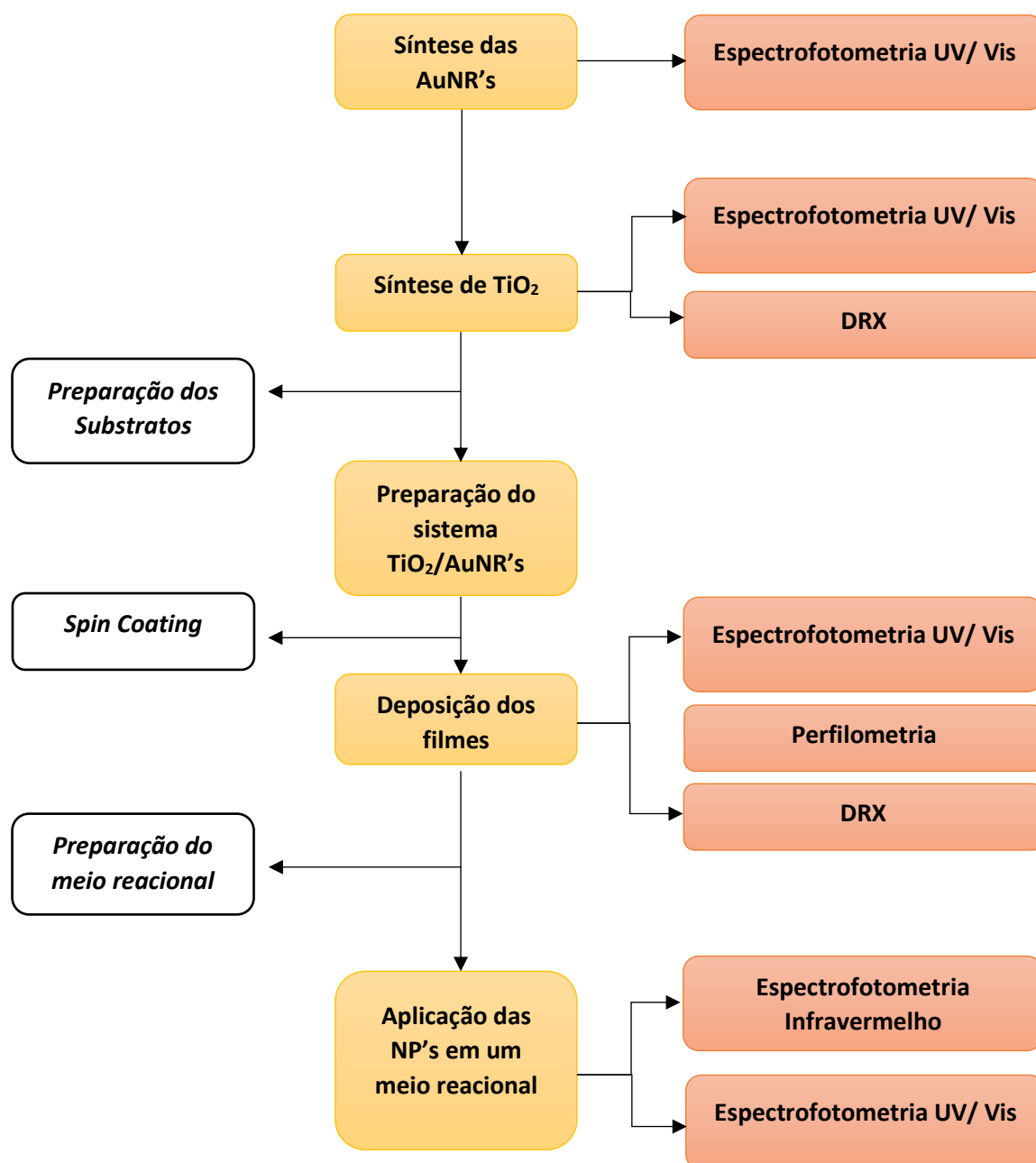
A eficiência do fenômeno de fotocatalise é influenciada diretamente pela radiação UV, sendo absorvida pelas partículas do fotocatalisador em comprimentos de onda ( $\lambda$ ) menor de 360 nm, decorrente aos fótons com alta energia que impulsionam e ativam elétrons para geração de elétrons livres no sistema. Além disto, baixas intensidades de luminosidade não impossibilita a geração de fotodegradação. É necessário que a tecnologia seja implementada em espaços cujo exista radiação de comprimento de onda suficiente, sendo abertos ou fechados, possibilitando a ação destes como agentes contribuintes para a despoluição do ar e ativos antimicrobianos. (FERREIRA,2015)

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Métodos

As atividades desenvolvidas para a realização deste projeto estão descritas no fluxograma abaixo.

Figura 8 – Fluxograma das atividades.



Fonte: Autoria Própria (2021)

## 5.2 Preparação de Materiais

Para as análises propostas neste trabalho, realizou-se três rotas de sínteses distintas, iniciando pela obtenção das nanopartículas de ouro através da síntese de nucleação e crescimento de sementes (*seeds*). Na sequência, foram sintetizadas nanopartículas de  $TiO_2$  para a incorporação dos AuNR's, e assim realizar as caracterizações de todos os materiais.

Estes, foram implementados em sistemas fotocatalíticos, com o propósito de estudo e caracterização da degradação dos componentes orgânicos, de acordo com a absorção óptica.

### 5.2.1 Nanobastões de Ouro (AuNR's)

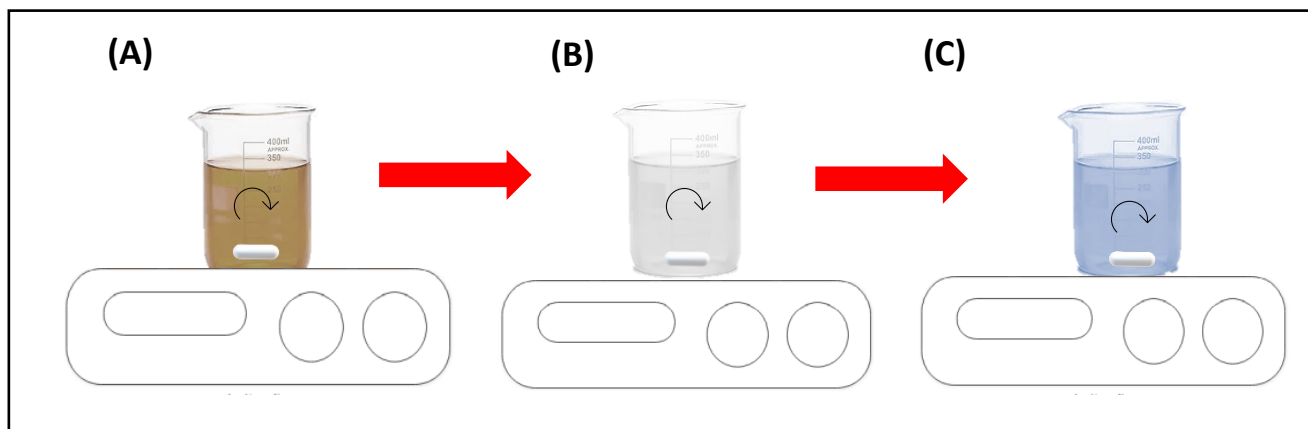
Os nanobastões de ouro foram sintetizados pelo método de crescimento através da nucleação por sementes, utilizando os processos indicados por Sau e Murphy (2004) e adaptados para este trabalho.

As sementes de ouro foram obtidas através da mistura do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (*CTAB*) ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) com o precursor metálico ácido tetracloroáurico ( $H AuCl_4$ ) ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) que irá auxiliar na redução dos sais metálicos  $AuCl^{-1}$  para o ouro metálico  $Au^0$ . A solução permaneceu por agitação contínua e temperatura constante durante 10 min, seguindo de um tempo mínimo de estabilização de 2 horas a temperatura controlada e permanente.

Para etapa de crescimento, misturou-se sob agitação contínua *CTAB* ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), com  $H AuCl_4$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $AgNO_3$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), seguido de ácido ascórbico ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), sendo este um reagente redutor que altera visivelmente a coloração da solução de amarelo ouro para transparente, em temperatura ambiente. Para iniciar o processo de nucleação das nanopartículas, foram acrescentados  $12 \mu\text{L}$  da solução de sementes previamente preparada sob agitação, e após 10 segundos, as amostras foram separadas para estabilização.



**Figura 9 – Esquemática da síntese de nanopartículas de ouro, sendo (a) Síntese das sementes, (b) Síntese de nucleação e (c) Etapa de crescimento.**



Fonte: Autoria Própria (2021)

Após as etapas anteriores, as amostras ficaram 48 horas em repouso, mantendo a temperatura constante no intuito de atingir a estabilidade da solução, antes de prosseguir para a purificação das nanopartículas.

Como parâmetro deste trabalho, variou-se a razão de aspecto das AuNP's através da alteração da concentração do  $AgNO_3$  na solução. A Tabela 1 traz o mapeamento de todas as amostras geradas nesta síntese.

**Tabela 1 – Variação da concentração de  $AgNO_3$  na síntese de nanopartículas de ouro.**

Nomenclatura	Concentração $AgNO_3$	Morfologia Esperada
A1 – 20 $\mu$ L	0,03 mol L <sup>-1</sup>	Nanoesferas
A2 – 55 $\mu$ L	0,09 mol L <sup>-1</sup>	Nanobastões
A3 – 90 $\mu$ L	1,50 mol L <sup>-1</sup>	Nanobastões
A4 – 125 $\mu$ L	2,10 mol L <sup>-1</sup>	Nanobastões
A5 – 160 $\mu$ L	2,75 mol L <sup>-1</sup>	Nanobastões
A6 – 200 $\mu$ L	3,44 mol L <sup>-1</sup>	Nanobastões

**Nota: Posterior a síntese, as amostras A2, A4 e A5 foram validadas para a formação dos sistemas devido aos seus resultados de absorção UV/Vis e a razão de aspecto encontrada.**

Fonte: Autoria Própria (2021)

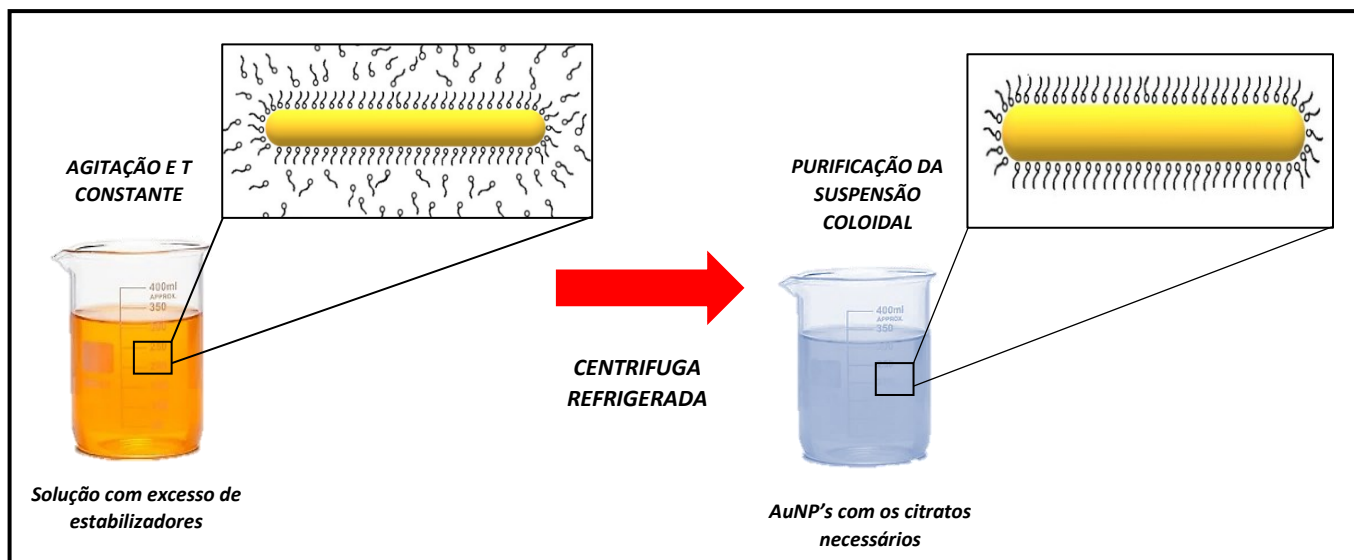
### 5.2.1.1 Processo de purificação das AuNP's

Após o tempo de estabilização, os materiais passaram pela etapa de purificação das soluções obtidas de nanopartículas. O método é uma etapa essencial para a remoção das quantidades substanciais de impurezas e de agentes redutores em excesso na solução.

A metodologia empregada neste trabalho foi realizada com o auxílio de uma centrífuga refrigerada de bancada, na qual todas as amostras passaram por um ciclo de quatro centrifugações, a 11000 rpm (15°C) por 15 minutos cada, até atingir o estágio de purificação. Os particulados precipitados foram redispersos em água deionizada com condutividade 0,13  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , certificando-se do PH neutro e da baixa interferência de íons externos na suspensão coloidal. A figura 10 representa a esquematização desta etapa para o projeto.

Em seguida da centrífuga, todas as amostras foram direcionadas para o espectrofotômetro Uv/Vis.

**Figura 10 – Esquematização da etapa de purificação das nanopartículas de ouro (AuNP's)**



Fonte: Aatoria Própria (2021)

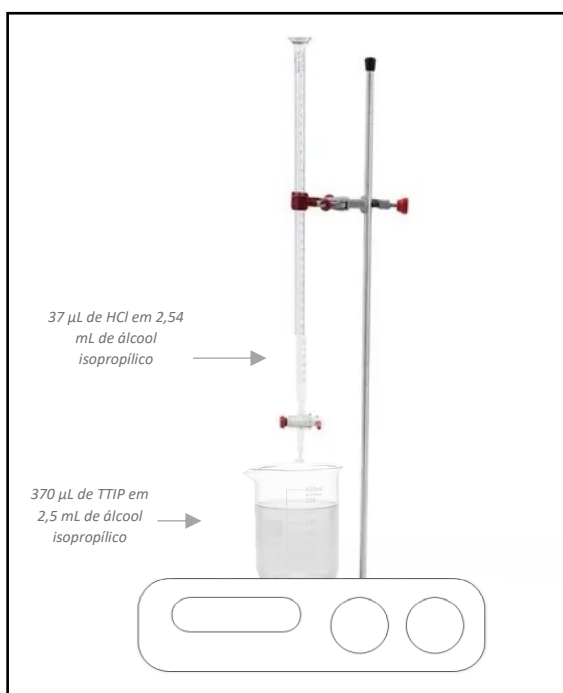
### 5.2.2 Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas utilizando a metodologia proposta pelos autores Qin et al. (2017) e Huang et al. (2020), e adaptado para este trabalho.

Em um béquer com uma solução previamente preparada de 37  $\mu\text{L}$  de HCl em 2,54 mL de álcool isopropílico, foi gotejado em uma solução de 370  $\mu\text{L}$  de tetraisopropóxido de titânio (TTIP) em 2,5 mL de álcool isopropílico sob agitação. Após o esgotamento das soluções, a solução resultante foi dividida em 2 tubos Falcons e centrifugadas a 5000 rpm por 20 min. Após essa etapa, foi presenciado duas fases nos tubos, que foram retiradas mediante a uma filtragem simples. O gel foi transferido para uma placa petri, e levado ao forno para secagem a 80°C.

Para a formação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  de referência, após a secagem, o material foi retirado do forno Mufla e moído até a obtenção de um pó fino. Esse material foi subdividido em 4 amostras, para tratamento térmico (350°C, 400°C, 450°C e 500°C) e resfriadas a temperatura ambiente.

**Figura 11 – Esquemática da síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$**



**Fonte: Autoria Própria (2021).**

### 5.2.3 Sistema $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'s$

Os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'s$  foram sintetizados utilizando o método de crescimento anisotrópico de  $\text{TiO}_2$  em AuNR's aplicando o surfactante CTAB como

molde e controlando a taxa de hidrólise do  $TiCl_3$ , como proposto pelo autor Wu et. al. (2016).

A síntese de nanopartículas de  $TiO_2$  foi replicada para esse tópico até o gotejamento de 370  $\mu$ L de tetraisopropóxido de titânio (TTIP) em álcool isopropílico sob agitação, com o acréscimo de 15  $\mu$ L de AuNR's durante a etapa de controle do PH da solução.

**Figura 12 - Esquematização da síntese do sistema AuNR's/ $TiO_2$**

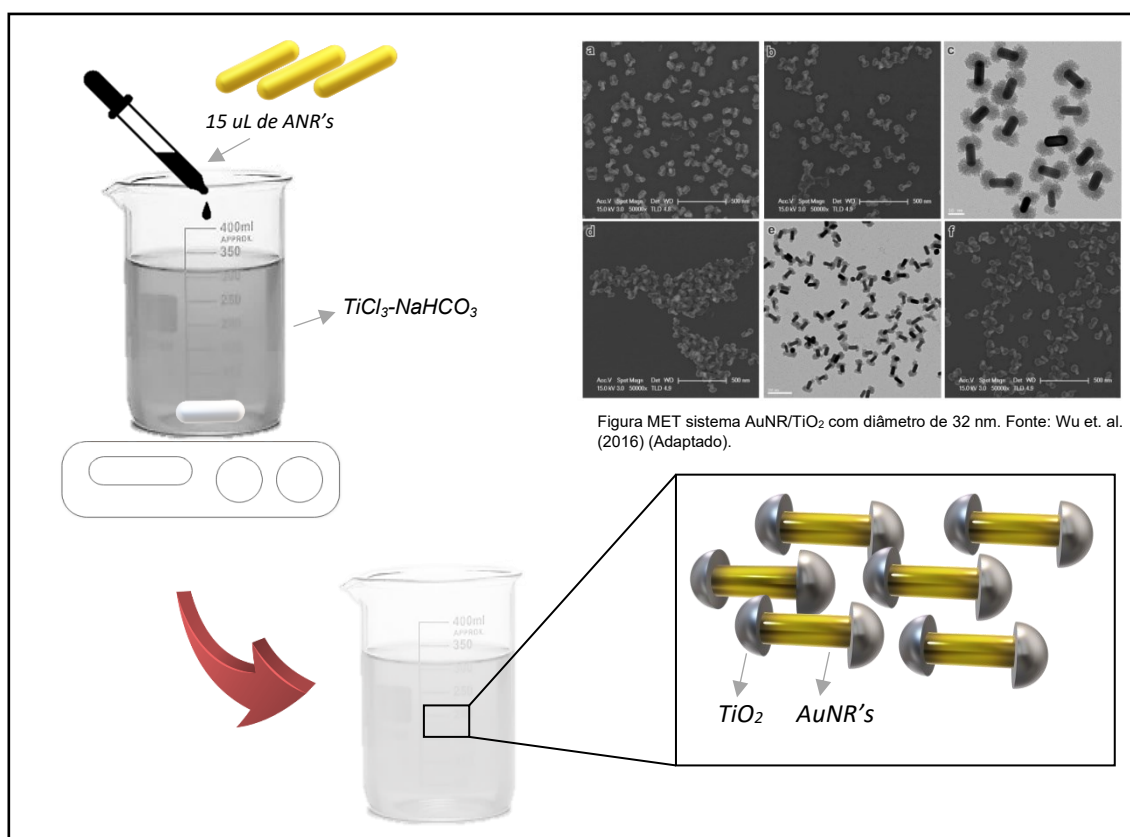


Figura MET sistema AuNR/ $TiO_2$  com diâmetro de 32 nm. Fonte: Wu et. al. (2016) (Adaptado).

**Fonte: Autoria Própria (2021).**

Para este processo, foram acrescentados três tamanhos de nanobastões, sendo utilizado a base de A2, A4 e A5 como indicado na Tabela 2.

Todas as soluções ficaram em agitação constante a temperatura ambiente por duas horas para a estabilização da superfície do ouro com o CTAB acrescentado da adsorção de  $TiO_2$ . Em seguida, as amostras passaram pela etapa de purificação utilizando uma centrífuga refrigerada (11000 rpm) a 15°C por 15 min cada lavagem, e redispersas em água deionizada.

#### 5.2.4 Deposição de $TiO_2/AuNR's$

A deposição dos nanomateriais ocorreram utilizando o equipamento VTC-100 Vacuum Spin Coater, disponível no grupo de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano) da UTFPR, Londrina. O processo seguiu as seguintes etapas:

- I. Deposição de 100  $\mu$ L de solução  
Parâmetros:  $(v_1, t_1) = (1500 \text{ rpm}, 15 \text{ s})$ ,  $(v_2, t_2) = (3000 \text{ rpm}, 15 \text{ s})$ ;
- II. Secagem  $(T, t) = (120 \text{ }^\circ\text{C}, 10 \text{ min})$ .

Sendo “ $v_n$ ” a velocidade de rotação do equipamento, “ $t_n$ ” é o tempo de rotação, “ $T$ ” é a temperatura da secagem e “ $t$ ” é o tempo da secagem ou sinterização.

**Tabela 2 – Variação da concentração de  $AgNO_3$  na síntese de nanopartículas de ouro.**

Nomenclatura	Concentração inicial $AgNO_3$	Morfologia Esperada
F2 – 55 $\mu$ L	0,09 mol L <sup>-1</sup>	$AuNR's + NP TiO_2$
F4 – 125 $\mu$ L	2,10 mol L <sup>-1</sup>	$AuNR's + NP TiO_2$
F5 – 160 $\mu$ L	2,75 mol L <sup>-1</sup>	$AuNR's + NP TiO_2$

Fonte: Aatoria Própria (2021).

### 5.3 Caracterização da Fotocatálise

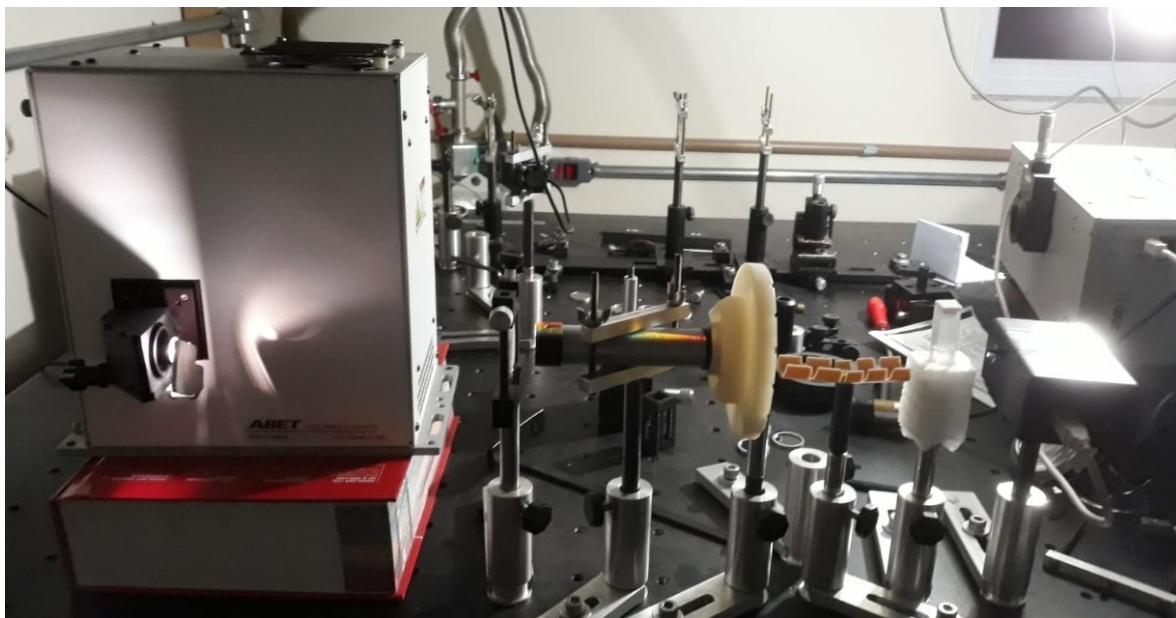
Os testes fotocatalíticos foram realizados com os sistemas nanoestruturados em contato com moléculas orgânicas advindas do corante na presença de luz com comprimento de onda variado, pelo período de 90 minutos/cada. A fotodegradação da corante foi estudada pela absorção óptica do meio contendo as moléculas orgânicas na presença de  $TiO_2/AuNRs$ .

O corante avermelhado foi preparado com 35 mL a  $10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> como indicado pelo autor Tarelho (2011). Os nanomateriais ficaram em contato com a solução de modo que tivesse interação central com as partículas orgânicas e com a radiação UV/Vis.

O sistema de análise por absorção UV/Vis foi montado no laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano) da UTFPR, Londrina. No Laboratório DFMNano, utilizou-se uma lâmpada H4 com potência de

60/55 W e um espectrômetro CCD da marca Edmund Optics (BRC112E-USB-VIS/NIR), com a complementação de um conjunto de lentes e filtros para colimação e controle da intensidade do feixe de luz.

**Figura 13 - Espectrofotômetro de absorção UV/Vis montado no laboratório DFMNano**



**Fonte: Autoria Própria (2021).**

O corante, pós dissolução completa, ficou sobre agitação até o início da análise fotocatalítica. Assim que foram inseridas as nanopartículas no meio, a solução agitou por mais 1 minuto, seguindo da captação da absorção UV/ Vis nos tempos: 10 min, 20 min, 30 min, 60 min e 90 min. As amostras coletadas estão indicadas na tabela 3 e na sequência, foram realizadas análises de espectrofotometria UV/Vis e espectrofotometria Infravermelho.

**Tabela 3 – Variação da concentração de fotodegradação da RhB vs Tempo vs TiO<sub>2</sub>/AuNR's.**

<b>Filmes</b>	<b>Alíquotas</b>
F2 – 55 µL	F21 – 10 minutos
	F22 – 20 minutos
	F23 – 30 minutos
	F24 – 60 minutos
	F25 – 90 minutos
F4 – 125 µL	F41 – 10 minutos
	F42 – 20 minutos
	F43 – 30 minutos
	F44 – 60 minutos
	F45 – 90 minutos
F5 – 160 µL	F51 – 10 minutos
	F52 – 20 minutos
	F53 – 30 minutos
	F54 – 60 minutos
	F55 – 90 minutos

**Fonte: Autoria Própria (2021).**

## 5.4 Caracterização dos materiais

### 5.4.1 Difração de raio X

Para o presente trabalho, a difratometria de raios x foi implementada para acompanhamento e caracterização estrutural em todas as fases projetadas para esse trabalho. As análises foram obtidas no Laboratório Multiusuário da UTFPR, Londrina, com o equipamento da Bruker, modelo D2 PHASER. Para tal, utilizou-se slit 0,2mm em conjunto com a faca (Air Anti-scattering Screen - AAS) de 3 mm a uma varredura 2θ de 20 a 90°, com incremento de 0.0384 graus/min.

### 5.4.2 Espectrofotometria de Absorção UV - Vis

Para o presente trabalho, as análises de espectrofotometria UV-Vis foram realizadas utilizando dois equipamentos distintos para cada fase do projeto. Para a caracterização das nanopartículas de ouro, utilizou-se o espectrofotômetro de feixe duplo da Biochrom – Modelo Libra S60, com uma varredura de 450 a 1100 nm.

Para as caracterizações dos efeitos fotocatalíticos, foi elaborado um espectrofotômetro no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), utilizado uma lâmpada H4 com potência de 60/55 W e um espectrômetro CCD da marca Edmund Optics, modelo BRC112E-USB-VIS/NIR,

#### 5.4.3 Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para o presente trabalho, as análises de espectrofotometria por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Laboratório do Departamento Acadêmico de Química (DAQUI) na UTFPR, Londrina. O equipamento utilizado foi do modelo Nicolet iS50 – ThermoFisher. As análises foram realizadas com o objetivo de avaliar a estrutura orgânica no meio, antes e após das reações fotocatalíticas.

#### 5.4.4 Perfilometria

Para o presente trabalho, a perfilometria foi realizada no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), na UTFPR, Londrina. O equipamento utilizado foi o perfilômetro da Bruker, modelo DektakXT. O objetivo da utilização da perfilometria é identificar a homogeneização do filme durante a etapa de deposição do material.

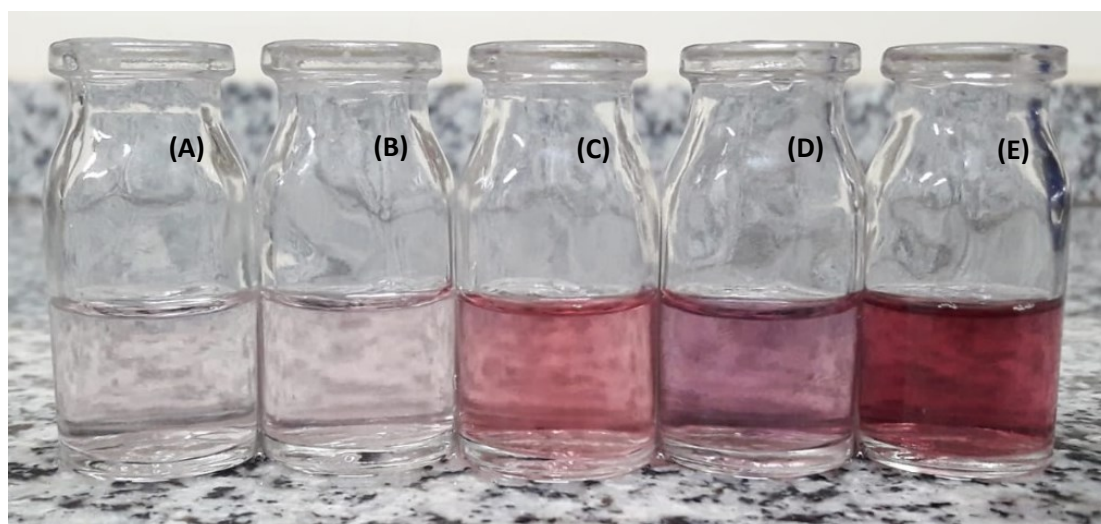


## 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.1 Nanopartícula de Ouro

Durante a síntese de AuNR's foram utilizadas diversas concentrações de  $AgNO_3$  para controle e definição das morfologias demandadas para o projeto, como indicado na tabela 1. Na figura 14, encontra-se as suspensões coloidais resultante das sínteses, formando uma escala de cores da menor para a maior concentração de nitrato de prata, respectivamente.

**Figura 14 - Escala de cores produzidas a partir das soluções de nanobastões de ouro (AuNR's) sintetizados no laboratório, sendo (a) A2 - 55 uL, (b) A3 - 90 uL, (c) A4 - 125 uL, (d) A5 - 160 uL, (e) A-6 200 uL**



Fonte: Autoria Própria (2021).

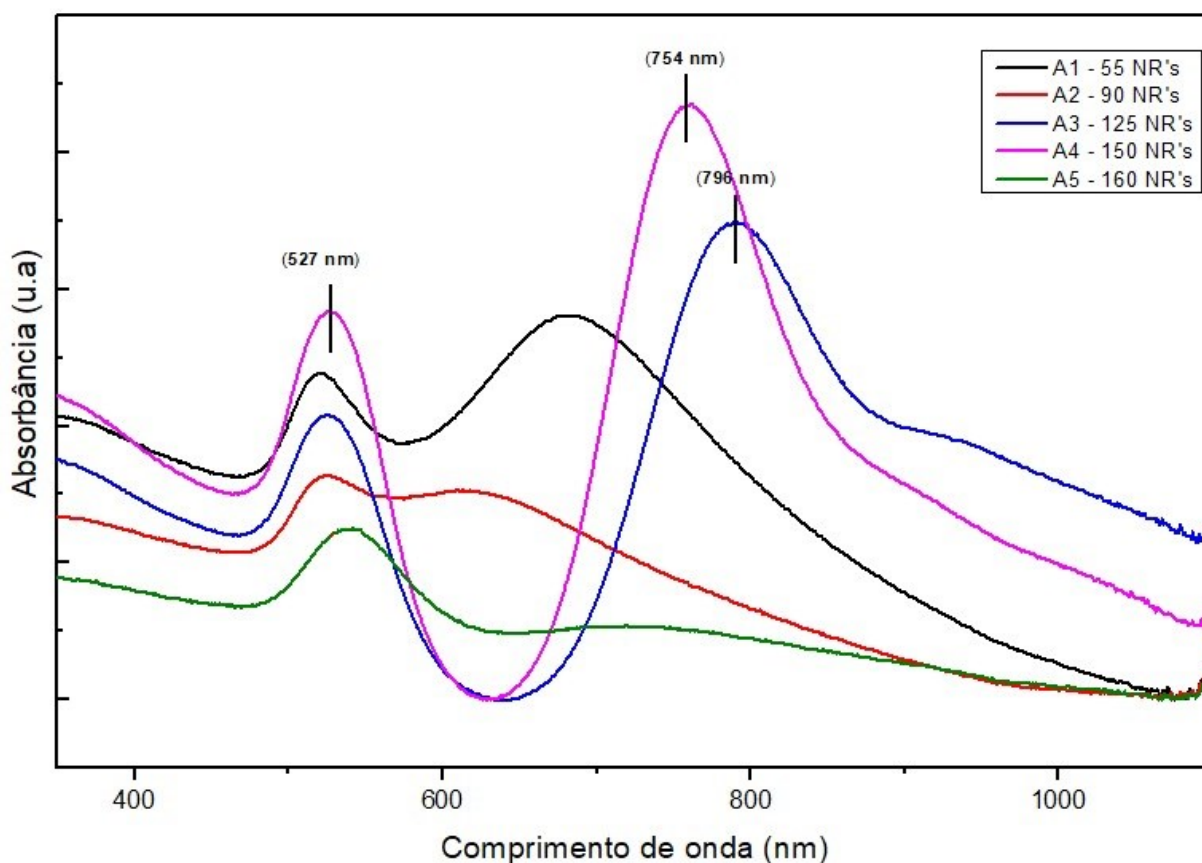
As análises de espectrofotômetro de UV-vis para a formação de AuNR's na mistura de reação final foi posteriormente confirmada por medição da absorvância UV-vis que mostra a banda de ressonância de plasma de superfície (SPR). O resultado dos espectros de UV-vis (Fig. 15) indicam as bandas longitudinais e transversais de cada morfologia com um pico característico das NP's em 527 nm referenciando ao diâmetro da razão de aspecto (AR) das nanopartículas (comprimento/diâmetro).

A amostra A1 contendo 20  $\mu$ L de  $AgNO_3$  apresentou morfologia de nanoesfera de ouro (NS's) devido à presença de apenas uma banda transversal ( $LSP_T$ ) em 527nm. Isso ocorre devido à redução inicial dos íons de  $Au^{3+}$  para  $Au^{1+}$ , e

posteriormente a redução para átomos metálicos de Au conduzindo a reação para a formação de AuNP's. A baixa presença de íons  $\text{Ag}^+$  na solução junto com o acréscimo instantâneo do ácido ascórbico no meio, interrompem o crescimento longitudinal deste material, e tornam essas nanoesferas como sementes internas (*Internal seed*) que posteriormente podem crescer a partir de átomos de Au presentes na solução.

Já nos demais casos, a figura 15 mostra o aparecimento da banda LSP<sub>L</sub> em torno de 620 nm nas amostras com o aumento da concentração de íons de prata nas soluções, comprovando a eficiência e sucesso na síntese de nanobastões de ouro com diversos AR.

Figura 15 – Espectroscopia de absorção UV/Vis para AuNR's.



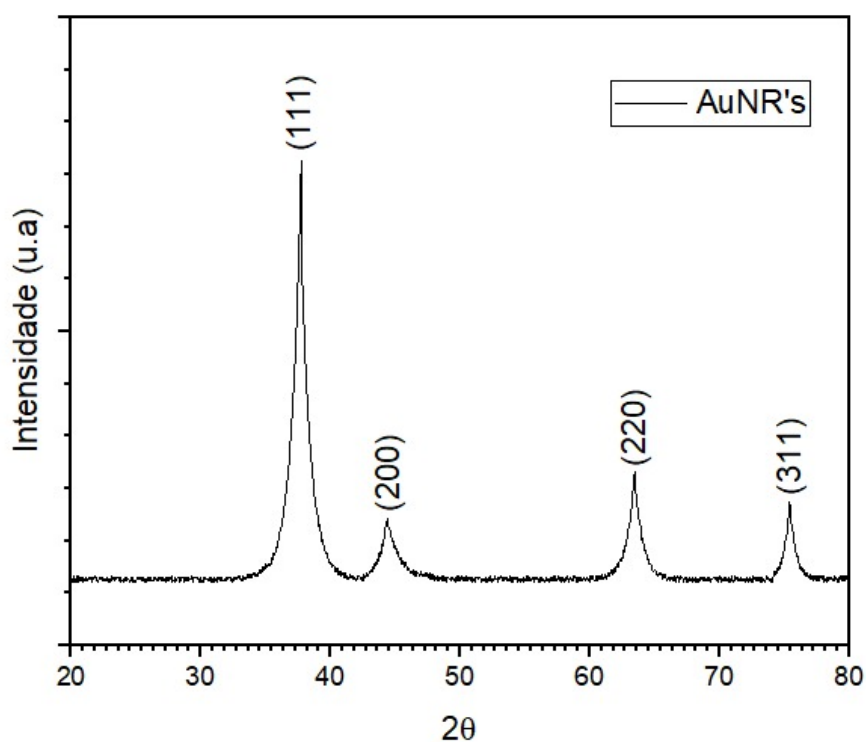
Fonte: Autoria Própria (2021).

Para as amostras como AR diversos, acredita-se que como o aumento de íons de prata na solução, tem-se o efeito de estabilização dos bastonetes e esferoides livres na solução. Este também, pode interagir com o CTAB formando  $\text{AgBr}$  ( $\text{Br}^{1-}$  vindo do CTAB), e precipitar na solução deixando parte do  $\text{CTA}^+$  livre para

adsorção/interação na superfície das partículas em crescimento. (MURPHY, 2005; KAPILASHRAMI et al., 2014).

O Difratoograma apresentado na figura 16 traz o DRX realizado na amostra de AuNR's sintetizada, confirmando uma amostra com natureza cristalina do ouro. No espectro, os picos foram observados em  $2\theta$  igual a  $37,9^\circ$ ,  $44,1^\circ$ ,  $63,3^\circ$  e  $76,4^\circ$ , que são associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220) e (311). De acordo com as posições/ picos de Bragg, as AuNR's são encontradas em uma estrutura Cúbica Centrada (FCC), comparada com o padrão JCPDS nº 04-0784 (PARK et al, 2017).

Figura 16 – Difratoograma de DRX para amostra de AuNR's.



Fonte: Autoria Própria (2021).

Com o interesse de analisar os efeitos fotocatalíticos, é importante que o nanomaterial tenha alta interação com as ondas eletromagnéticas emitidas e que deem retorno com a transmissão de energia. Logo, segundo as análises de LSP, verificou-se que as amostras A4 e A5 apresentaram bandas de ressonância plasmônicas LSP<sub>L</sub> de maior intensidade e bem mais definidas. Este fator se deve a oscilação de elétrons ocorrido no modo longitudinal das nanopartículas.

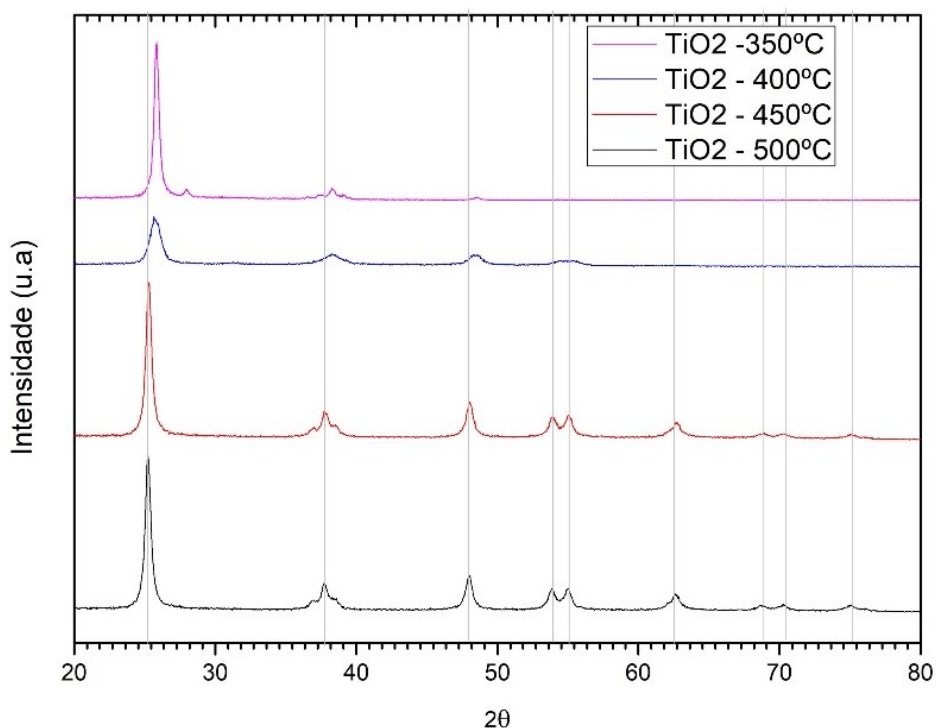
A critério do propósito deste trabalho, estruturar um sistema TiO<sub>2</sub>/ AuNR's, foram separadas três amostras de AuNR's para dar continuidade na incorporação com o TiO<sub>2</sub>, sendo elas as amostras A2, A4 e A5. Na tabela 4, é possível identificar os valores dos picos encontrados.

## 6.2 Dióxido de Titânio

Com o objetivo de obter a referência estrutural de TiO<sub>2</sub>, foram sintetizadas quatro amostras do material, na qual cada uma passou individualmente por um processo térmico diferente, em uma rampa de 350-500°C. Os dados de DRX foram utilizados nesta etapa para identificar a estrutura cristalina base antes de sofrer possíveis alterações com a incorporação no ouro.

O padrão de DRX (figura. 17) indicou a produção de TiO<sub>2</sub>, com registro em intensidades difratadas variando de 20 a 80 graus de ângulos 2θ. A difração de raios x realizada para as Amostras de 1 a 4 mostrou que as NPs calcinadas entre 350 e 500°C apresentaram um pico muito intenso em 2θ ≈ 25,9 graus que, de acordo com o padrão JCPDS nº 89-4921, é característico da fase cristalina Anatase.

Figura 17 – Espectroscopia de DRX para filmes de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria Própria (2021).

### 6.3 Sistema TiO<sub>2</sub>/ AuNRs

#### 6.3.1 Perfilometria

A caracterização morfológica, mediante a técnica de perfilometria, foi utilizada para analisar as espessuras e a homogeneidade da deposição de nanopartículas em cima do substrato de vidro. A tabela 4 apresenta o indicativo das espessuras médias encontrada durante a análise, foram realizadas 4 medidas em cada amostra.

**Tabela 4 - Espessura média do filme de TiO<sub>2</sub>/ AuNRs**

Nomenclatura	Característica	Espessura média (nm)
F2	TiO <sub>2</sub> / AuNRs	82,6 ± 9
F4	TiO <sub>2</sub> / AuNRs	98,1 ± 5
F5	TiO <sub>2</sub> / AuNRs	101,2 ± 7

**Fonte: Autoria Própria (2021).**

Os resultados da tabela 4 determinam que as espessuras dos filmes encontradas apresentam uma variação baixa de acordo com a morfologia das nanopartículas, cerca de 19 nm quando comparado os extremos F2 e F5. Realizando 4 medidas em cada amostra, o desvio entre os pontos foram baixos, com máxima em F2 (9,2 nm). Logo, conclui-se inicialmente que, as amostras apresentaram aspectos homogêneos e uniformes durante o processo de deposição utilizando o *spin coating*. Além disso, para um sistema inicial em avaliação, os resultados de espessuras e desvios apresentaram um bom resultado para futuras aplicações voltadas em dispositivos fotovoltaicos de acordo com o autor Zhang (2016).

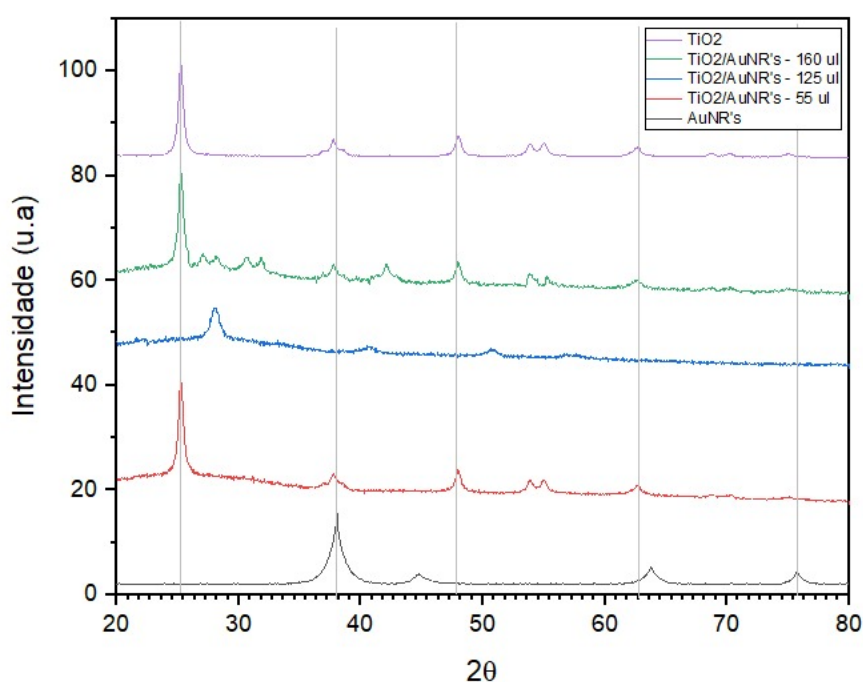
#### 6.3.2 Análise de DRX

As caracterizações estruturais por meio de difração de raio x das nanopartículas TiO<sub>2</sub>/AuNR's foram realizadas em três amostras diferentes, sendo elas F2, F4 e F5 como indicado na tabela 3. Nos extremos do difratograma, tem-se as amostras unificadas, AuNR's e TiO<sub>2</sub>, e no intermeio tem-se as amostras com o sistema TiO<sub>2</sub>/ AuNRs.

De acordo com o espectro, é possível dizer que as nanopartículas do sistema mantiveram a natureza do  $\text{TiO}_2$  e do ouro. Na figura 18, identifica-se que as amostras deixam mais proeminente a estrutura do dióxido de titânio, principalmente no plano cristalográfico em  $2\theta \approx 25,9^\circ$  e  $2\theta \approx 48,1^\circ$  remetendo a uma fase Anatase. Nos espectros também foram possível encontrar indicativos do ouro nos picos em  $2\theta \approx 37,9^\circ$  e  $2\theta \approx 63,3^\circ$ . Isso se deve a baixas concentrações utilizadas de ouro durante a síntese e perda de material durante as etapas de purificação. O objetivo do trabalho é que haja um processo de incorporação dos materiais sem que ocorra significativas alterações estruturais, logo as pequenas alterações encontradas eram previstas para esse projeto.

As pequenas bandas formadas nas curvas no início do difratograma, e alguns dos picos menores, podem ser advindos da presença de surfactantes no material, mesmo após os processos de centrifugação.

**Figura 18 – Difratograma de DRX para filmes de  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ .**



**Fonte: Autoria Própria (2021).**

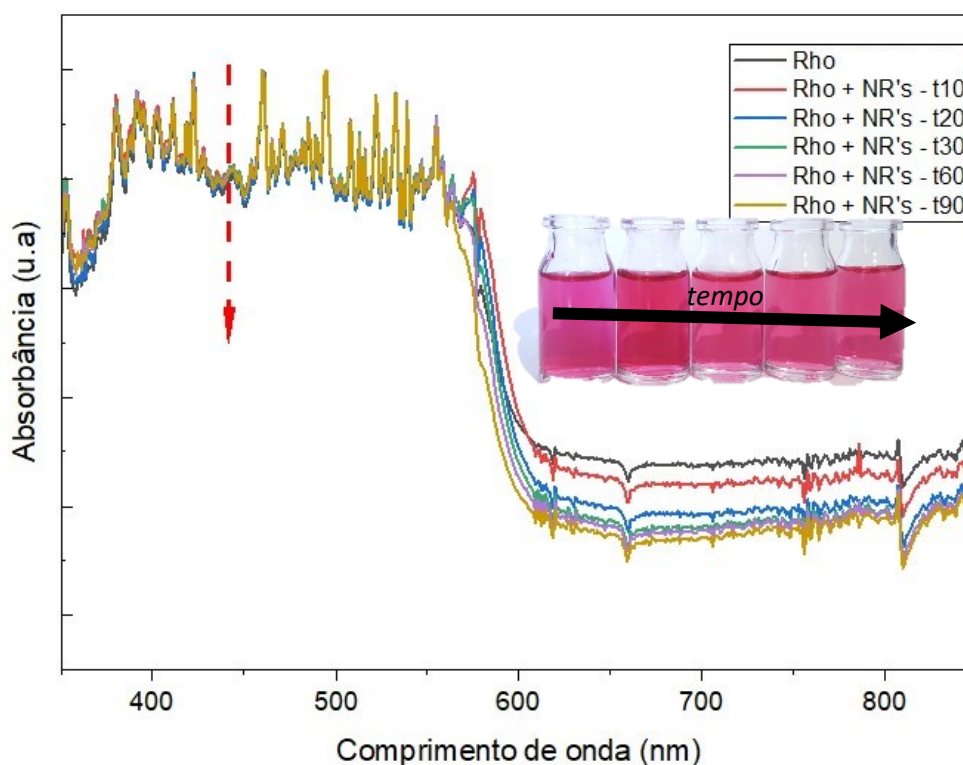
### 6.3.3 Efeito Fotocatalítico $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$

As amostras foram analisadas durante a incidência de luz, sem movimentações ou agitação, durante o processo de caracterização fotocatalítica por absorção UV/Vis.

Como indicado nas figuras 19, 20 e 21 os espectros apresentaram características diferentes mediante ao tamanho das nanopartículas de ouro composta no sistema  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ .

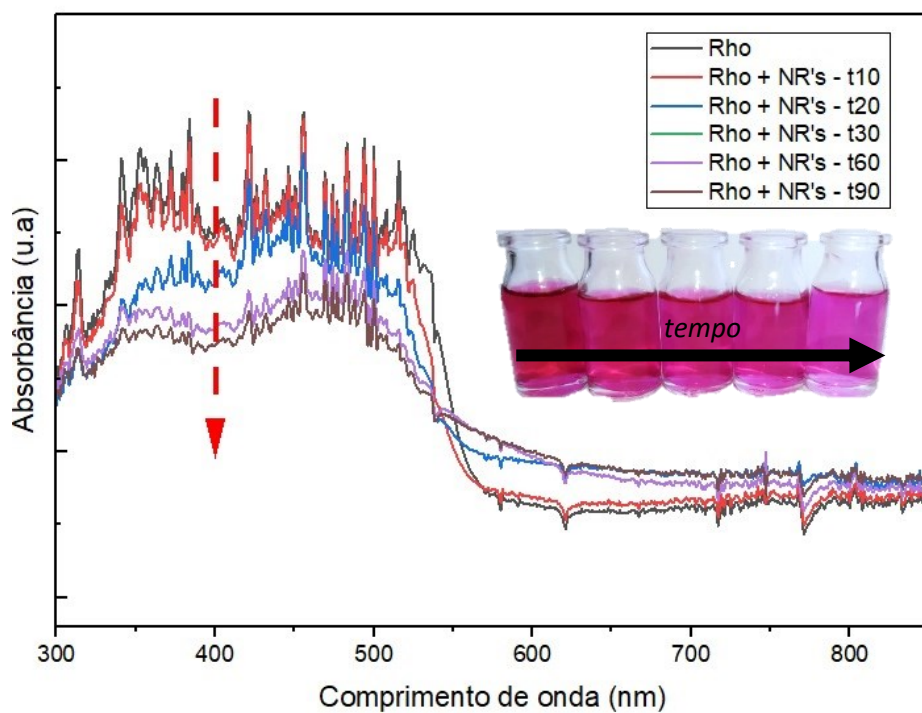
A amostra que carregou nanopartículas com baixa razão de aspecto, Figura 19, F2 - 55  $\mu\text{L}$   $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$  não modificou sua intensidade de absorção durante o tempo proposto, havendo apenas pequenos deslocamentos de picos durante o processo. Isso pode estar associado ao fato de que esse nanomaterial apresenta baixo comprimento longitudinal, e com isso ocorrem menores oscilações de plasmon (LSP) na superfície do ouro. Desta forma, pode-se elaborar duas teorias com os resultados: o fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  adsorvido nas extremidades longitudinais do ouro não recebeu energia suficiente para realizar a fotocatalise, ou durante a síntese, o  $\text{TiO}_2$  não é integrado a superfície das AuNR's de maneira eficiente para esse tamanho, não gerando de recombinação do par elétron/buraco necessário para incitar a fotocatalise heterogênea. (ANSARI et al., 2015)

**Figura 19 - Espectro de Absorção UV/Vis realizado nas amostras durante as análises em 10, 20,30,60,90 minutos respectivamente. Utilizando o sistema F2 –  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ .**



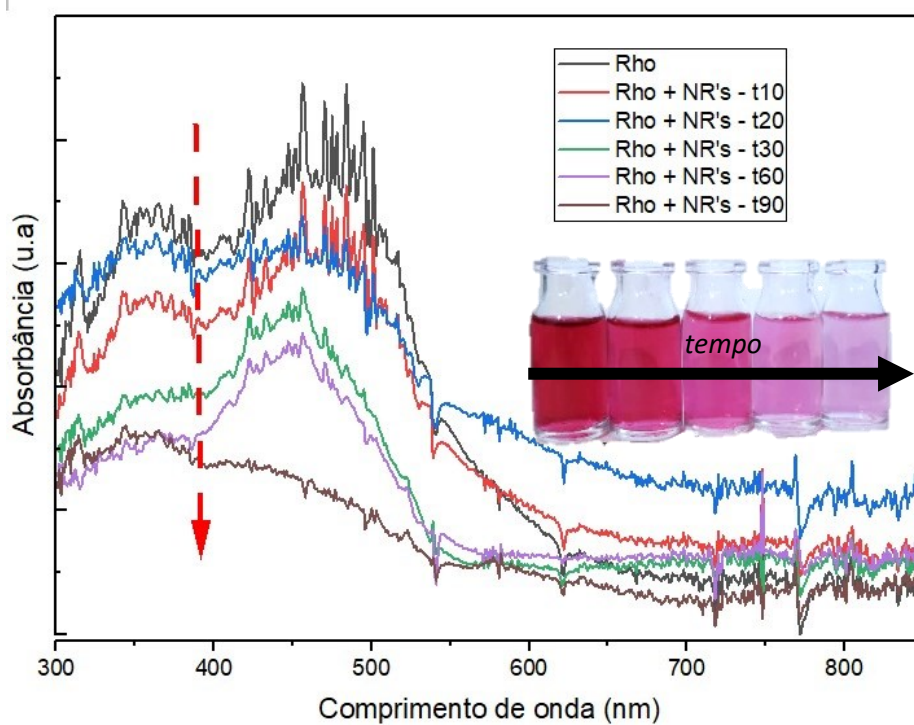
Fonte: Autoria Própria (2021)

Figura 20 - Espectro de Absorção UV/Vis realizado nas amostras durante as análises em 10, 20,30,60,90 minutos respectivamente. Utilizando o sistema F4 – TiO<sub>2</sub>/AuNR's



Fonte: Autoria Própria (2021)

Figura 21 - Espectro de Absorção UV/Vis realizado nas amostras durante as análises em 10, 20,30,60,90 minutos respectivamente. Utilizando o sistema F5 – TiO<sub>2</sub>/AuNR's



Fonte: Autoria Própria (2021)



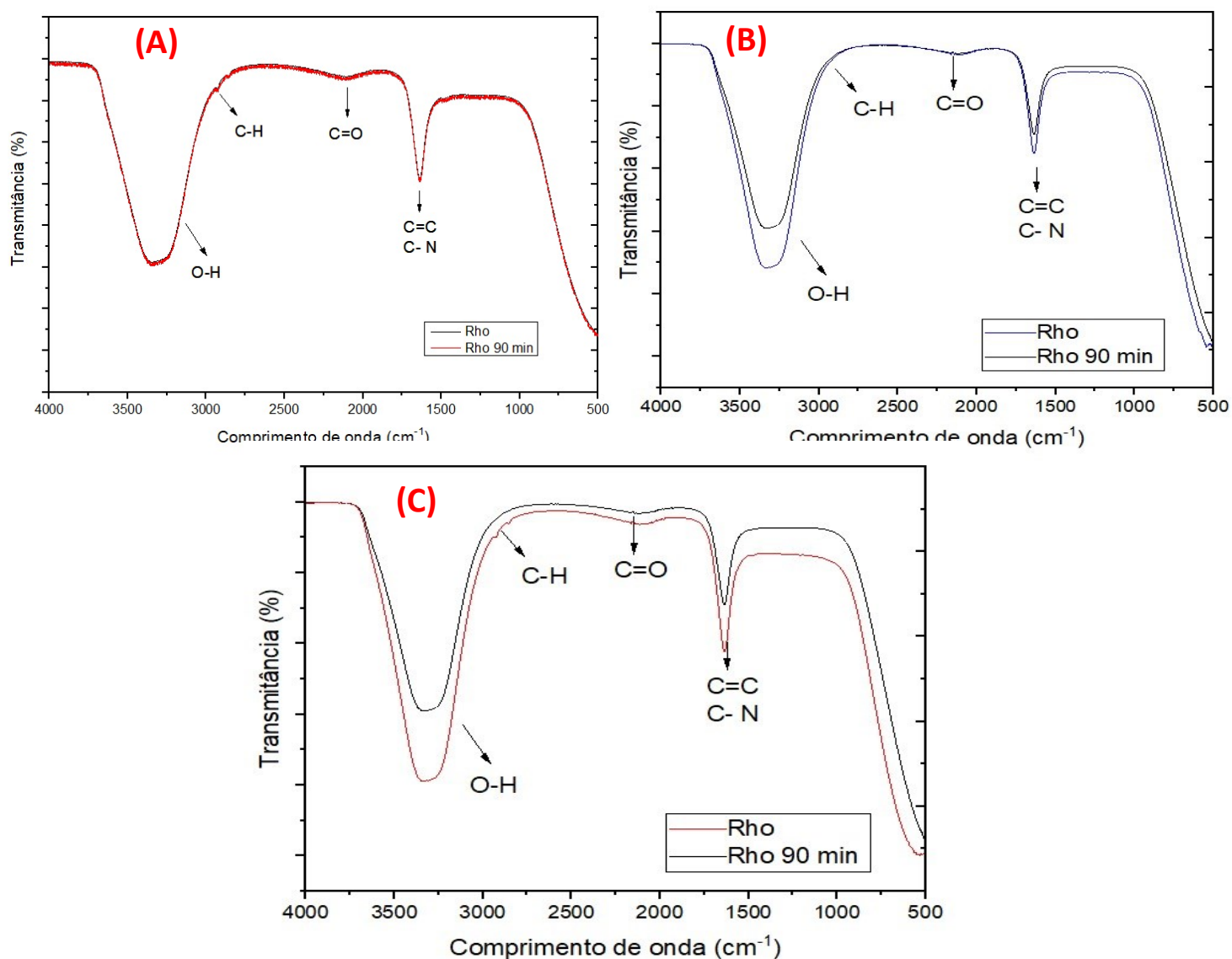
Já se tratando das amostras F4 125  $\mu\text{L}$  (figura 20) e F5 160  $\mu\text{L}$  (Figura 21), pode-se conferir que os nanobastões auxiliaram no processo e induziram o efeito de oxidação das moléculas orgânicas, reduzindo em paralelo, os picos associados ao corante (540-580 nm). Com a injeção das NP's no meio reativo, as curvas de absorção foram se assemelhando as curvas dos nanobastões (Fig. 15), com a distinção de duas bandas de absorção  $\text{LSP}_L$  e  $\text{LSP}_T$ . No caso da amostra F4, a solução partiu de uma coloração vermelha/roxeadada para um rosa forte, incitando a transformação e quebra de moléculas durante a fotocatalise. Na amostra F5, a solução partiu de um vermelho/roxeadado para um rosa claro comprovando que a morfologia das nanopartículas pode aumentar o efeito de degradação. Em ambos os casos, tem-se um deslocamento do pico longitudinal de um comprimento de onda ao entorno de 510 nm para  $\sim 476$  nm ao final dos 90 minutos, com uma redução de absorção em aproximadamente 32% durante esse tempo. Nestes casos, comparado com a absorção das nanopartículas de ouro para os respectivos sistemas, houveram deslocamentos das bandas sentido a região do ultravioleta no espectro, com o comprimento de onda menor. Este efeito está relacionado com a troca de passivadores em parte da superfície das nanopartículas de ouro, transacionando entre o CTAB para o  $\text{TiO}_2$  nas extremidades longitudinais. A estabilização é perdida momentaneamente para a troca, até a adsorção química/física na totalidade (WU B, et al.; 2016).

Após o tempo de análise de 90 min, as amostras passaram por uma etapa de centrifugação refrigerada a  $15^\circ\text{C}$  (11000rpm), para a retirada das nanopartículas decantadas na solução. Em seguida, o corante passou pelas medições no IFTR com a finalidade de comparar com os dados iniciais.

De acordo com a Fig, 22, as curvas encontradas para a amostra referência e para a amostra após 90 min de acompanhamento são similares e se sobrepõem nos principais pontos. Deste modo, conclui-se que a razão de aspecto utilizada para esse sistema ( $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ ) com nanobastões de 55  $\mu\text{L}$  (Fig. 20 – A) não foram suficientes para resultar em um efeito fotocatalítico mediante a degradação do corante. Os efeitos encontrados nas bandas de  $3400\text{ cm}^{-1}$  a  $3125\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao estiramento das ligações OH da solução, sendo está uma amostra em meio aquoso, e ao grupo de amins N-H presentes nas moléculas do corante utilizado. Os picos  $2947\text{ cm}^{-1}$  e  $3059\text{ cm}^{-1}$  de baixa intensidade estão indexados aos C-H presente nos grupos etilas e em  $1645\text{ cm}^{-1}$  tem-se as vibrações que podem estar associadas aos C=C na

molécula orgânica. Na figura (B) e (C) é possível identificar os mesmos grupos, com a distinção de porcentagem entre as amostras. As análises realizadas no final do processo, pós centrifugação mostraram concentrações menores em solução, sustentando a quebra e oxidação das moléculas orgânicas do corante via efeito da fotocatalise.

**Figura 22 – Espectro de Infravermelho realizado em alíquotas de corante após análise e purificação. Utilizando o sistema (A) F2 – TiO<sub>2</sub>/AuNR's, (B) F4 – TiO<sub>2</sub>/AuNR's e (C) F5 – TiO<sub>2</sub>/AuNR's**



Fonte: Autoria Própria (2021).

Na figura 23, pode-se observar a fotodegradação aplicando-se a Lei de Beer-Lambert como indicado nas equações (8) e (9), com apenas o meio reacional, e os nanocompositos TiO<sub>2</sub>/AuNR's variando o tamanho das nanopartículas.

De início, é possível concluir que a partir do momento de inserção das NP's na solução acrescido com o tempo de agitação, o material já começa a degradar as moléculas de corante na suspensão. Isso é retratado entre o *gap* total de 10,1% da solução padrão (linha preta), na qual a absorção foi analisada antes de inserir nanopartículas, e a primeira absorção do sistema (linha vermelha) que foi retirada aos primeiros 10 min de contato com a luz.

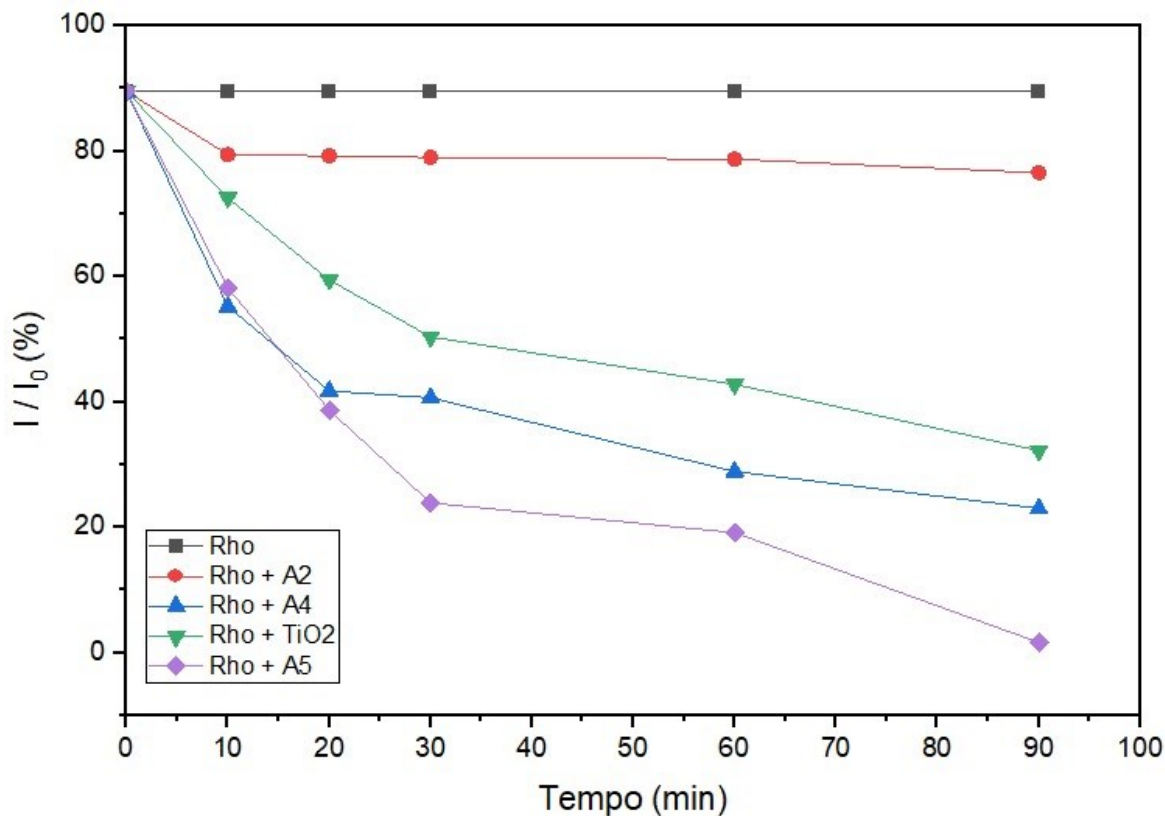
Rrelacionado com o primeiro sistema combinado A2 - TiO<sub>2</sub>/ 55 µL AuNR's apresentado na figura 3, e corroborando com os resultados anteriores, a amostra não apresentou resultados significativos para as a fotocatalise. Com melhores resultados a 90 minutos, a amostra desempenhou uma eficiência de 2,67% de fotodegradação do corante. Apresentando ainda, uma concentração de 97,33% de corante na solução. Quando comparado este com a amostra de TiO<sub>2</sub> (isolada), os resultados ficaram inferiores ao esperado, indicado a restrição do tamanho/forma do ouro para a estruturação ou a falta homogeneidade de forma durante a síntese do sistema.

As maiores eficiências de degradação foram apresentadas nos nanobastões de ouro com maiores razões de aspectos, a 90 minutos de irradiação, com resultados superiores a degradação das moléculas quando comparado com a amostra de TiO<sub>2</sub>. O envolvimento dos picos longitudinais do AuNR's no processo de absorção dos fótons e o aumento significativo no campo eletromagnético pode estar associado ao resultado encontrado. O aumento do campo eletromagnético impacta na geração de pontos que levam a um aumento na formação de elétrons/buracos, e consequentemente as atividades fotocatalíticas aumentadas (KHORE et al., 2018).

Ambas as curvas finais com alto desempenho, A4 e A5, tiveram comportamentos de degradação similares até 20 minutos, com 57,9% e 60,2% de degradação, respectivamente. Ao atingirem 30 e 60 minutos, ambas as amostras continuam no processo de fotocatalise, porém com velocidade de degradação distintas. As amostras com A5 - TiO<sub>2</sub>/ 160 µL AuNR's conseguiu otimizar a degradação atingindo 97,8% aos 90 minutos. Já a amostra A4 - TiO<sub>2</sub>/ 125 µL AuNR's reduziu a velocidade e começou a estabilizar a taxa de degradação, marcando um pico de 78,1% aos 90 minutos.

Os resultados encontrados para as amostras A4 e A5 foram satisfatórios, e ambas, desempenharam uma eficiência superior a fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  em aplicado em casos similares, como analisado por Massaroli (2019) com 8% e 13% de concentração na solução após 120 minutos.

**Figura 23 – Correlação de degradação das amostras propostas de Rho+ AuNR's via intensidade de absorção UV-Vis.**



Fonte: Autoria Própria (2021).

Segundo o autor Inagaki, et al. (2015), as reações fotocatalíticas de degradação de compostos orgânicos, obedecem às leis de velocidade de pseudo-primeira ordem expressas por:

$$\ln(C/C_0) = -k.t \quad (10)$$

Sendo C a concentração final,  $C_0$  a concentração inicial, k a constante de velocidade e t o tempo de velocidade da reação.

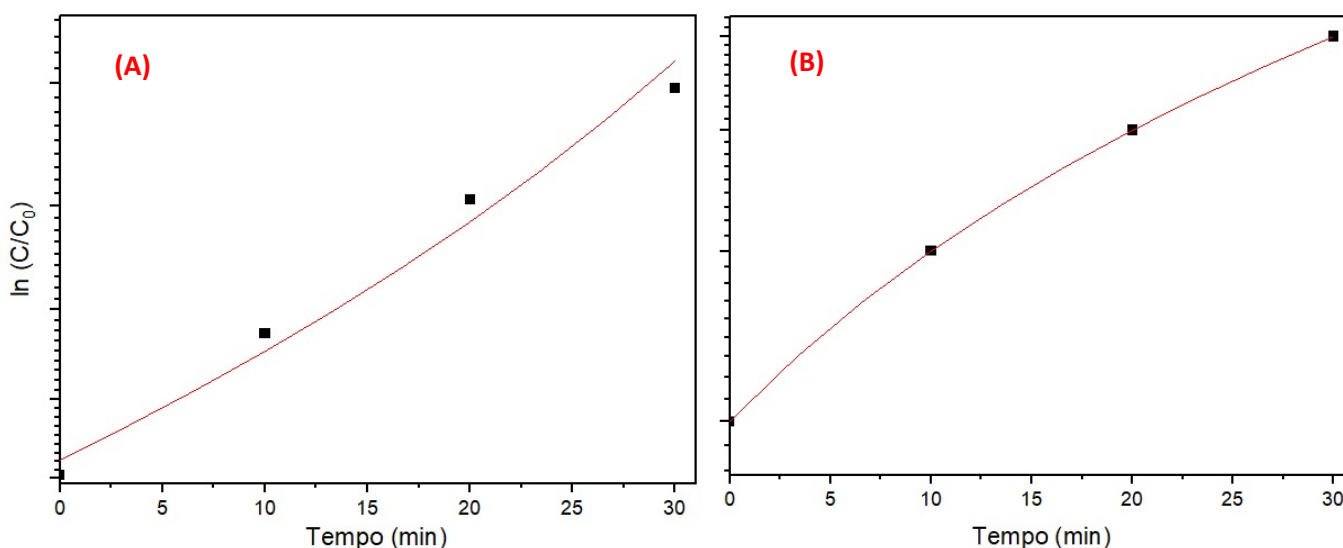
A Figura 24 está representando o ajuste dos dados ao modelo citado pelo autor aplicado no tempo de 30 minutos. Como comparativos, tem-se a aplicação do modelo em ambas as amostras, tanto de  $\text{TiO}_2$  no sistema orgânico, quanto das amostras de F5 –  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}$ 's. Logo, os dados experimentais de análise fotocatalítica se ajustaram bem a ao modelo cinético com  $R^2= 0,98196$  e  $R^2=0,99871$ , respectivamente, obtendo a seguinte velocidade de reação representada na equação 11 para o  $\text{TiO}_2$ , e na equação 12, para a heteroestrutura de mais eficiência:

$$\ln(C/C_0) = -0,98196 \cdot t \quad (11)$$

$$\ln(C/C_0) = -0,99871 \cdot t \quad (12)$$

Ou seja, a constante específica de velocidade é de  $k= 0,98196 \text{ min}^{-1}$  para a aplicação de dióxido de titânio, e de  $k=0,99871 \text{ min}^{-1}$  para as  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}$ 's, nos primeiros 30 minutos. Sendo o sistema com nanopartículas de ouro superior ao catalizador padrão, com a vantagem de estar acontecendo a degradação das moléculas sob a incidência da luz visível.

**Figura 24 - Ajuste dos dados aplicados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem ao experimentais, sendo (a) análise de amostra teste de  $\text{TiO}_2$  em Rho, e (b) análise com a heteroestrutura F5 –  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}$ 's, nos primeiros 30 minutos de análise.**



Fonte: Autoria Própria (2021).

## 7 CONCLUSÃO

De acordo com as propriedades ópticas associadas aos formatos/formas das AuNR's, que são importantes para diversas aplicações, a formação de AuNR's é uma área de pesquisa muito ativa, principalmente quanto associado aos efeitos fotocatalíticos atribuintes.

A fotocatalise heterogênea do sistema  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$  se mostrou eficiente para a oxidação das moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho como indicadores. Nesta pesquisa, as AuNR's foram incorporadas com  $\text{TiO}_2$  para formar um fotocatalizador  $\text{TiO}_2/\text{AuNR}'\text{s}$ . As amostras foram caracterizadas por DRX, IFTR e UV-Vis confirmando o sucesso das sínteses e a baixa alteração estrutural entre os materiais na incorporação, sinalizado nas análises de DRX e absorção UV/Vis.

Esse catalizador mostrou melhores desempenhos fotocatalíticos na degradação do corante, com eficiência de até 97,8% em 90 minutos, quando utilizada uma morfologia do AuNR's com a razão de aspecto maior (comprimento / diâmetro), apresentando assim uma forte dependência das AuNP's carregadas. As atividades fotocatalíticas aumentaram de  $\text{TiO}_2/\text{AuNS}'\text{s} < \text{TiO}_2$  (isolado)  $< \text{TiO}_2/55 \mu\text{L AuNR}'\text{s} < \text{TiO}_2/125 \mu\text{L AuNR}'\text{s} < \text{TiO}_2/160 \mu\text{L AuNR}'\text{s}$ . Este resultado mostra que uma mistura das duas estruturas de Au/ $\text{TiO}_2$  pode melhorar significativamente as propriedades fotocatalíticas das nanopartículas.

A coleta de fótons por plasmons de AuNR's promove a geração do par elétron/buraco sob luz visível. No entanto, as nanopartículas com morfologias mais esféricas assimiladas ao dióxido de titânio não desempenharam nenhum catalizador com atividade degradação do corante utilizado neste trabalho sobre luz visível. O impacto da degradação das NP's foram mínimos, de modo que ao serem retiradas do meio reativo, puderam ser redispersadas em água deionizada e armazenadas a temperatura ambiente.

## REFERÊNCIAS

- ABADEERT, N. S. et al. Distance and plasmon wavelength dependent fluorescence of molecules bond to silica coated gold nanorods. **ACS Nano**, v. 8, n. 8, p. 8392–8406, 2014.
- AMETA, Rakshit; SOLANKI, Meenakshi S.; BENJAMIN, Surbhi; AMETA, Suresh C. Photocatalysis. **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**, [S.L.], p. 135-175, 2018. Elsevier.
- ANSARI, Sajid Ali; KHAN, Mohammad Mansoob; ANSARI, Mohd Omaish; CHO, Moo Hwan. Gold nanoparticles-sensitized wide and narrow band gap TiO<sub>2</sub> for visible light applications: a comparative study. **New Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 39, n. 6, p. 4708-4715, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).
- A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, **Catalysts**, 3 (2013) 189-218.
- COBLEY, C. M. et al. gold nanostructures: a class of multifunctional materials for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 44-56, 2011.
- CHEN, Aicheng; CHATTERJEE, Sanghamitra. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 42, n. 12, p. 5425-5438, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC).
- DREADEN, E.C. et al. The gold age: gold nanoparticles for biomedicine. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 7, p. 2740-2779, 2012.
- EUSTIS, Susie; EL-SAYED, Mostafa A.. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 209-217, 2006. Royal Society of Chemistry (RSC).
- FERREIRA, Sofia Amélia Tello. **Argamassas de auto-limpeza: da formulação às**

**aplicações**. 2015. 167 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Conservação e Reabilitação de Edifícios, Instituto Politécnico de Setúbal, Setúbal, 2015.

FIORENZA, Roberto; BELLARDITA, Marianna; PALMISANO, Leonardo; SCIRÈ, Salvatore. A comparison between photocatalytic and catalytic oxidation of 2-Propanol over Au/TiO<sub>2</sub> –CeO<sub>2</sub> catalysts. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.L.], v. 415, p. 56-64, maio 2016. Elsevier BV.

FU, Hongbo; PAN, Chengshi; YAO, Wenqing; ZHU, Yongfa. Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 109, n. 47, p. 22432-22439, dez. 2005. American Chemical Society (ACS).

KAFIZAS, A., NOOR, N., CARMICHAEL, P., SCANLON, D. O., CARMALT, C. J., PARKIN, I. Combinatorial Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of F:TiO<sub>2</sub>; the Relationship between Photocatalysis and Transparent Conducting Oxide Properties. **Adv. Funct. Mater.**, v. 24, p. 1758–1771. 2014.

KAPILASHRAMI, Mukes; ZHANG, Yanfeng; LIU, Yi-Sheng; HAGFELDT, Anders; GUO, Jinghua. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO<sub>2</sub>Nanomaterials for Renewable Energy Applications. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 19, p. 9662-9707, 19 ago. 2014. American Chemical Society (ACS).

KARSTENS, T. and K. Kobs, Rhodamine-B and Rhodamine-101 as Reference Substances for Fluorescence Quantum Yield Measurements. **Journal of Physical Chemistry**, 1980. 84(14): p. 1871-1872.

KHOA, Nguyen Tri; KIM, Soon Wook; YOO, Dae-Hwang; KIM, Eui Jung; HAHN, Sung Hong. Size-dependent work function and catalytic performance of gold nanoparticles decorated graphene oxide sheets. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 469, p. 159-164, jan. 2014. Elsevier BV.

KHORE, Supriya K. *et al.* Solar light active plasmonic Au@TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior photocatalytic performance for H<sub>2</sub> production and pollutant degradation. **The Royal Society of Chemistry**, India, v. 1, n. 1, p. 1-13, maio 2018.



HUANG, Pao-Hsun et al. The Investigation for Coating Method of Titanium Dioxide Layer in Perovskite Solar Cells. **Crystals**, v. 10, n. 3, p. 1-9, 2020.

LEE, S. Y.; PARK, S. J. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 19 (2013) 1761–1769.

LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Shape and size dependence of radioactive, non-radioactive and photothermal properties of gold nanocrystals. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 409-453, 2000.

LIU, Tianyu; CHEN, Wei; HUA, Yuxiang; LIU, Xiaoheng. Au/ZnO nanoarchitectures with Au as both supporter and antenna of visible-light. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 392, p. 616-623, jan. 2017. Elsevier BV.

LIU, Lequan; OUYANG, Shuxin; YE, Jinhua. Gold-Nanorod-Photosensitized Titanium Dioxide with Wide-Range Visible-Light Harvesting Based on Localized Surface Plasmon Resonance. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 52, n. 26, p. 6689-6693, 10 maio 2013. Wiley.

MASSAROLI, Crístielen Rizzon. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO<sub>2</sub> E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AMARELO REATIVO BF-4G**. 2019. 72 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Ufpr, Pato Branco, 2019.

MACEDO, Ercleiton Rodrigues de. **FOTOFÍSICA DAS RODAMINAS B E 6G: PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS E DE ENGRADECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA**. 2012. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2012.

MAYER, K. M.; HAFNER, J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3828–3857, 2011.

MOREIRA, Isabel Medeiros. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizados**. 2011. 164 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Pós Graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MURPHY, T. K. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 36, n. 41, p.13857–13870, 2005.

OGAREV, V. A. et al. gold nanoparticles: synthesis, optical properties, and application. **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 9, n. 1, p. 134–140, 2018.

PARK JH, Gurunathan S, Choi YJ, Han JW, Song H, Kim JH (2017) Silver nanoparticles suppresses brain-derived neurotrophic factor-induced cell survival in the human neuroblastoma cell line SH-SY5Y. **J Ind. Eng. Chem.** 47:62–73.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing – a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 8–24, 2011.

PILENI, M. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. **Nature Materials**, v. 2, n. 3, p. 145-150, 2003.

QIN, Jianqiang et al. **The optimum titanium precursor of fabricating TiO<sub>2</sub> compact layer for perovskite solar cells**. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, n. 640, p. 1-9, 2017.

SINS, Sistema Nacional De Informações Sobre Saneamento. **Diagnóstico dos serviços de água e esgoto 2019**. Ministério do Desenvolvimento Regional – Secretário Nacional de Saneamento SNS. 2019.

SOARES, Luana Góes. **Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e sua aplicação fotocatalítica**. 2013. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

TARELHO, João Paulo Gonçalves. **Atividade fotocatalítica de camadas de TiO<sub>2</sub> otimizadas**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

WILLETS, K. A.; VAN DUYNE, R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 267-297, 2007.

Wu B, Liu D, Mubeen S, Chuong TT, Moskovits M, Stucky GD. **Anisotropic growth of TiO<sub>2</sub> onto gold nanorods for plasmon-enhanced hydrogen production from water reduction**. *J Am Chem Soc.* 2016;138:1114–1117

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.