

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Patrícia Barros Santos

Estudo da fotodegradação dos corantes reactive black 5, azul de metileno e cristal violeta por irradiação no visível utilizando catalisadores plasmônicos híbridos nanoestruturados

Juiz de Fora
2020

Patrícia Barros Santos

Estudo da fotodegradação dos corantes reactive black 5, azul de metileno e cristal violeta por irradiação no visível utilizando catalisadores plasmônicos híbridos nanoestruturados

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Gustavo Fernandes Souza Andrade

Juiz de Fora

2020

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Patrícia Barros.

Estudo da fotodegradação dos corantes reactive black 5, azul de metileno e cristal violeta por irradiação no visível utilizando catalisadores plasmônicos híbridos nanoestruturados / Patrícia Barros Santos. -- 2020.

191 f.

Orientador: Gustavo Fernandes Souza Andrade

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. Fotocatálise Plasmônica. 2. Catalisadores nanoestruturados. 3. SERS. 4. DFT. I. Andrade, Gustavo Fernandes Souza, orient. II. Título.

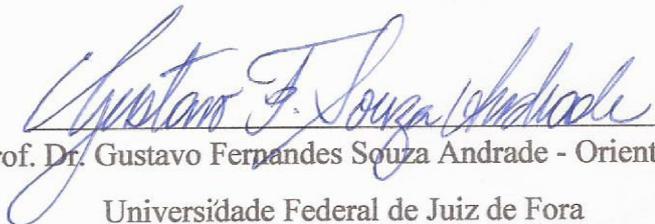
Patrícia Barros Santos

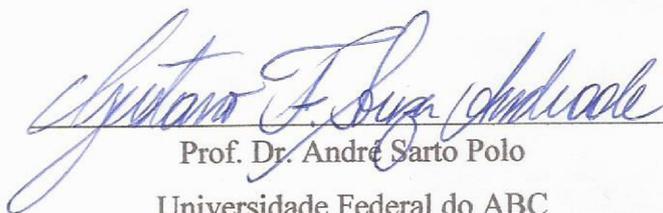
Estudo da fotodegradação dos corantes reactive black 5, azul de metileno e cristal violeta por irradiação no visível utilizando catalisadores plasmônicos híbridos nanoestruturados

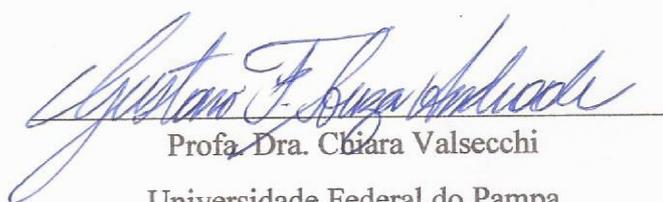
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

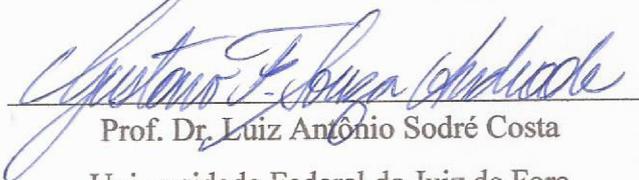
Aprovada em 04 de setembro de 2020.

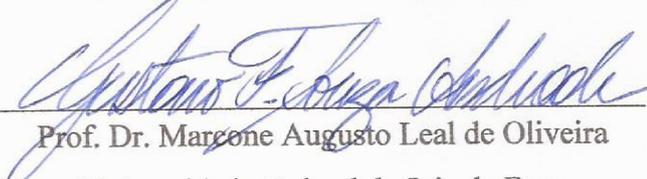
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora


Prof. Dr. André Sarto Polo
Universidade Federal do ABC


Profa. Dra. Chiara Valsecchi
Universidade Federal do Pampa


Prof. Dr. Luiz Antonio Sodré Costa
Universidade Federal de Juiz de Fora


Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu primo, Júnior.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Mara e Raymundo, que são os responsáveis por todo meu crescimento pessoal e profissional. Obrigada pelo apoio, incentivo e por confiarem na minha capacidade! Vocês nunca mediram esforços para garantir minha educação e formação. São meus pais, amigos e maiores fãs! Vibram a cada conquista e nada disso seria possível sem vocês comigo! Muito obrigada! Espero um dia poder retribuir tudo isso e mais um pouco! Agradeço ao meu irmão, André, pelo companheirismo de sempre!

Agradeço a todos os meus familiares que torcem por mim e vibram com minhas conquistas. Quero agradecer à minha avó Lea, que com seus 90 anos enche nossos dias de alegria e ensinamentos! Obrigada ao meu primo, Júnior, que agora olha por mim no mundo espiritual. Tenho certeza de que você está vibrando comigo nessa conquista, como vibrou quando fui aprovada no processo seletivo do Doutorado e em todas as outras! Amo você. Agradeço à espiritualidade amiga, que sempre me ampara nos piores momentos.

Pedro Henrique, meu namorado e companheiro de vida! Muito obrigada por todo apoio, puxões de orelha e amor! Você é essencial na minha vida e o principal responsável pela minha evolução como pessoa! Obrigada por ouvir minhas ansiedades, minhas prévias, enxugar minhas lágrimas e por fazer a vida valer a pena! Te amo!

Meu muito obrigada a todos os meus amigos que sempre me ajudaram a relaxar e espalhar nos momentos de angústia, incertezas e dificuldades. Seria impossível citar nomes já que são tantos aqueles que considero especiais e essenciais na minha caminhada nessa vida terrena. Cada um tem sua parcela significativa no meu crescimento e amadurecimento. Amigos são anjos que caminham ao nosso lado para nos lembrar o quanto somos bons e capazes, e para nos segurar nos piores momentos. Eu tenho os melhores! Obrigada!

Tenho muito a agradecer a todos os meus companheiros de laboratório, aos integrantes do LabNano, que dividiram comigo todos esses (quase) 8 anos no grupo! É um ciclo que se encerra e a saudade já está intensamente presente! Obrigada a todos vocês pela ajuda, apoio e trocas de conhecimento durante esse tempo! Ainda vamos trabalhar juntos e ser colegas de profissão! Torço muito pelo sucesso de todos vocês!

Um agradecimento especial aos alunos Raíssa Bosich e Kleber Souza, os quais tive o prazer de orientar durante a realização dos projetos de final de curso. Obrigada por essa oportunidade! Foi essencial para meu crescimento profissional! Muito sucesso para vocês e contem comigo para o que precisarem!

Agradeço imensamente a todos os professores que fizeram parte da minha jornada acadêmica e contribuíram para meu aprimoramento profissional como pesquisadora e pessoa! Obrigada Prof. Dr. Maurício, meu primeiro orientador, que sempre confiou em mim e na minha capacidade! Obrigada Prof. Dr. Antônio Carlos e Profa. Dra. Celly, por tantos ensinamentos e contribuições essenciais durante prévias e bancas! Obrigada Prof. Dr. Erix, pela oportunidade de trabalharmos juntos.

Obrigada Profa. Dra. Charlane, por toda dedicação em me auxiliar com a obtenção e interpretação de resultados! Quero agradecer também ao Prof. Dr. Helio por ter me apresentado a Química Computacional e me auxiliado tanto na finalização de um trabalho gratificante.

Obrigada à Profa. Dra. Fernanda e sua aluna Rafaela, pela obtenção e interpretação de resultados essenciais de RMN que contribuíram muito para o meu trabalho! Também gostaria de agradecer ao técnico do MEV do Centro de Materiais da UFJF, Pedro, pela dedicação e paciência na obtenção das imagens das minhas amostras.

Gostaria de agradecer imensamente aos membros da banca da minha defesa de Doutorado, que aceitaram contribuir para esse momento especial na minha carreira! Muito obrigada aos membros internos Profs. Maurício, Charlane, Luiz Antônio e Marcone. Obrigada aos membros externos Profs. Chiara, Andre, Michele e Klester! Infelizmente, devido à pandemia, não pude encerrar esse ciclo de maneira presencial, mas sou imensamente grata por poder contar com contribuições de profissionais tão capacitados e respeitados!

Agradeço a UFJF, instituição na qual me formei e construí todos os passos da minha carreira acadêmica até o momento. Agradeço pelo financiamento da minha bolsa de Doutorado, sem a qual seria ainda mais difícil concluir essa etapa. Meu muito obrigada também às agências de fomento CAPES e FAPEMIG, por disponibilizarem os recursos necessários para realização desse e de outros trabalhos

Por fim, agradeço àquele que sempre acreditou no meu potencial, e é responsável pela profissional que me tornei: meu orientador e amigo, Prof. Dr. Gustavo Andrade. Muito obrigada Chefe, por sempre me lembrar que sou capaz, por me mostrar o jeito mais fácil de lidar com as dificuldades da carreira acadêmica, por me animar nos dias em que eu queria desistir e por tudo que me ensinou durante esses anos. Espero ainda trabalhar com você durante minha carreira! Você é um pesquisador excepcional, um ser humano ímpar, me sinto privilegiada por ter convivido com vocês durante esse tempo! Muito obrigada!

RESUMO

O presente trabalho de doutorado foi dedicado ao estudo de novos fotocatalisadores plasmônicos nanoestruturados e sua aplicação em processos de fotodegradação de corantes orgânicos, utilizando irradiação no visível. Foi realizada a síntese de nanopartículas plasmônicas de prata (AgNP), bimetálicas (Au@Ag) e de Cobre (CuNP), bem como o óxido de Zinco (ZnO). Os catalisadores híbridos metal-semicondutor, foram obtidos através da associação das nanopartículas metálicas com ZnO (NP/ZnO) e pentóxido de nióbio comercial (NP/Nb₂O₅). A caracterização dos fotocatalisadores foi realizada através das técnicas de espectroscopia Raman, UV-VIS, DRX de policristais, MEV e potencial- ξ . Os processos de fotodegradação foram realizados em um reator *labmade*, contendo solução de corante ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), que foi irradiada utilizando lâmpada de LED branca (15 W) e / ou incandescente (100 W) como fontes de irradiação no visível. O fotocatalisador Ag/ZnO do tipo A, foi aplicado na fotodegradação no visível do corante Reactive Black 5, sob incidência de lâmpada incandescente de filamento de tungstênio. O processo foi monitorado através de espectroscopia eletrônica no UV-VIS, espectroscopia vibracional Raman ressonante (RR) e intensificada por superfície (SERS), sendo possível observar mudanças espectrais relacionadas à possível formação de intermediários e produtos. O catalisador plasmônico apresentou desempenho fotocatalítico 40% maior do que o óxido semicondutor puro, promovendo uma fotodegradação 57% mais rápida, indicando a influência do metal plasmônico na melhor eficiência do processo. A Química computacional, através do método DFT, foi utilizada no estudo do equilíbrio azo-hidrazo do RB5 e na proposta do mecanismo de degradação do corante, assistido por radicais hidroxila. Os resultados teórico-experimentais indicaram predominância da forma hidrazo em solução. O mecanismo proposto indicou favorecimento ao ataque C-N, na região do equilíbrio azo-hidrazo, originando um perfil de curva de energia favorável termodinamicamente e cineticamente. Catalisadores Ag/ZnO (Tipo B) com três diferentes concentrações de AgNP foram aplicados na fotodegradação dos corantes RB5 (aniônico), Azul de Metileno e Cristal Violeta (ambos catiônicos), sob incidência de lâmpada de LED. O potencial- ξ dos catalisadores indicou carga superficial negativa para todas as amostras. Os catalisadores foram ineficientes na fotodegradação do corante RB5. Para os corantes catiônicos, por outro lado, o catalisador com menor concentração de AgNP (B210) apresentou eficiência 10% (AM) e 29% (CV) maior do que na presença de ZnO puro, comprovando a influência do metal plasmônico na intensificação da fotodegradação no visível. O monitoramento dos processos utilizando espectros UV-VIS e SERS apresentou mudanças estruturais mais significativas nos processos

envolvendo o corante CV. Através de ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem, concluiu-se que a fotocatalise plasmônica do corante CV foi 87% mais rápida, quando comparada com o processo na presença de ZnO puro.

Palavras-chave: Fotocatalise. Plasmônica. SERS. Corantes. DFT.

ABSTRACT

The present doctorate work was dedicated to studying new nanostructured plasmonic photocatalysts and their application in photodegradation processes of organic dyes, using irradiation with visible light. Silver (AgNP), bimetallic (Au@Ag), and copper (CuNP) plasmonic nanoparticles were synthesized, as well as zinc oxide (ZnO). The hybrid metal-semiconductor catalysts were obtained through the association of metallic nanoparticles with ZnO (NP/ZnO) and commercial niobium pentoxide (NP/Nb₂O₅). The characterization of photocatalysts was performed using Raman spectroscopy, UV-VIS, polycrystalline XRD, SEM, and ξ -potential techniques. The photodegradation processes were carried out in a lab-made reactor containing aqueous dye solution (1.0×10^{-5} mol L⁻¹), which was irradiated using a white (15 W) LED lamp and/or incandescent (100 W) as sources of irradiation in the visible. The type A Ag/ZnO photocatalyst was applied to the visible photodegradation of the dye Reactive Black 5, under the incidence of a tungsten filament incandescent lamp. The process was monitored by electronic spectroscopy in UV-VIS, resonant Raman (RR), and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), and it was possible to observe spectral changes related to the formation of intermediates and products. The plasmonic catalyst showed a photocatalytic performance 40% higher than the pure semiconductor oxide, promoting a 57% faster photodegradation, indicating the influence of the plasmonic metal in the better efficiency of the process. Computational chemistry, through the DFT method, was used in the study of the RB5 azo-hydrazo balance as well as in the proposal of the dye degradation assisted by hydroxyl radicals mechanism. The theoretical-experimental results indicated a predominance of the hydrazo form in solution. The proposed mechanism indicated favoring of the C-N attack, in the region of azo-hydrazo equilibrium, giving rise to a energy profile favorable both thermodynamically and kinetically. The type B Ag/ZnO catalysts with three different concentrations of AgNP were applied to the photodegradation of RB5 (anionic), Methylene Blue (MB) and Crystal Violet (CV) (both cationic) dyes under the LED lamp. The ξ -potential of the photocatalysts indicated a negative surface charge for all samples. The catalysts were inefficient in the photodegradation of the RB5 dye. For both cationic dyes, the catalyst with the lowest concentration of AgNP (B210) showed efficiency 10% (MB) and 29% (CV) higher than in the presence of pure ZnO, proving the influence of plasmonic metal in the intensification of visible photodegradation. The monitoring of the processes using UV-VIS and SERS spectra showed more significant structural changes in the processes involving the CV dye. Through

pseudo-first order kinetic adjustments, it was concluded that the plasmonic photocatalysis of the CV dye was 87% faster when compared to the process in the presence of pure ZnO.

Keywords: Photocatalysis. Plasmonics. SERS. Dyes. DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da ativação de uma partícula de semicondutor, formação e recombinação do par e^-/h^+ e reações redox na superfície.	25
Figura 2 - Estrutura cristalina hexagonal wurtzita para o ZnO.	27
Figura 3 - Fases cristalinas mais estáveis termodinamicamente do pentóxido de nióbio.	29
Figura 4 - Representação esquemática da ressonância de plasmon de superfície localizado em uma esfera metálica homogênea.	32
Figura 5 - Representação gráfica das partes real e imaginária da função dielétrica de alguns metais e do fator de qualidade.	35
Figura 6 - Formas de decaimento da energia no fenômeno LSPR e transferência de energia radiativa metal-semicondutor.	37
Figura 7 - Esquemas representativos dos mecanismos de transferência de carga metal-semicondutor não-radiativos.	39
Figura 8 - Esquema representativo de onde cada mecanismo vai levar à fotoabsorção máxima do semicondutor.	40
Figura 9 – Esquemas representativos dos tipos de espalhamento da luz e do efeito Raman ressonante.	44
Figura 10 - Simulação computacional da formação de <i>hot spots</i> em nanoestruturas metálicas acopladas.	47
Figura 11 – Estrutura das moléculas dos corantes utilizados nos testes de fotodegradação. ...	51
Figura 12 – Mecanismos envolvidos em processos de fotodegradação envolvendo corantes. ...	53
Figura 13 - Principais caminhos para o ataque dos radicais hidroxila e equilíbrio tautomérico azo-hidrazo.	60
Figura 14 - Tautomerismo azo-hidrazo na molécula do corante RB5.	62
Figura 15- Reator labmade utilizado nos processos de fotodegradação no visível.	67
Figura 16 - Esquema para as etapas de síntese dos catalisadores Ag/ZnO Tipo A.	69
Figura 17 - Espectros de extinção obtidos para nanopartículas de prata sintetizadas (LEE; MEISEL, 1982), para os catalisadores do tipo A e ZnO.	74

Figura 18 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores plasmônicos do Tipo A e difratogramas simulados para ZnO (hexagonal Wurtzita) e Ag metálica (cúbica).	76
Figura 19 - Espectros de refletância difusa dos catalisadores do Tipo A e do ZnO puro e determinação dos valores de band gap através da função de Kubelka-Munk.	77
Figura 20 - Imagens MEV para nanopartículas de prata (A) e MEV para o catalisador híbrido Ag/ZnO A28 (B).	78
Figura 21 - Imagens MEV para AgNP, ZnO puro e catalisadores plasmônicos Tipo A.	80
Figura 22 - Espectros de emissão de fontes de luz no visível.	81
Figura 23 - Monitoramento via UV-VIS do processo de fotodegradação do corante RB5 utilizando lâmpada incandescente de filamento de tungstênio de 100 W.	83
Figura 24 - Ajuste cinético para os processos de fotodegradação no visível do corante RB5 na presença de ZnO e do fotocatalisador plasmônico A28.	85
Figura 25 - Espectros Raman e SERRS das alíquotas de fotodegradação do corante RB5 na presença do fotocatalisador A28.	87
Figura 26 - Propostas de quebras C-N e N-N na molécula de RB5 durante processo de fotodegradação assistida por radicais hidroxila.	89
Figura 27 – Regiões de interesse das estruturas otimizadas do corante RB5, do intermediário I e dos produtos P1 e P2, para a quebra C-N, através do caminho 1.	90
Figura 28 - Diagrama de energia potencial para as propriedades termodinâmicas do intermediário e produtos da quebra C-N (Caminho 1).	91
Figura 29 - Regiões de interesse das estruturas otimizadas do corante RB5 do pré-complexo reacional PC1, intermediários de reação I1 e I2 e dos produtos P3 e P4, para a quebra entre N-N através de caminho 2.	93
Figura 30 - Diagrama de energia potencial para as propriedades termodinâmicas do intermediário e produtos da quebra N-N (Caminho 2).	94
Figura 31 - Estruturas otimizadas para P1' e P'' e diagrama de energia para as quebras N-N e C-N através de P1.	96
Figura 32 - Comparação entre espectros experimentais da fotodegradação do corante RB5 utilizando o catalisador A28 e espectros teóricos obtidos pelo método TD-DFT.	97

Figura 33 - Espectros Raman Teóricos para intermediários e produtos das quebras C-N e N-N em comparação com os espectros experimentais Raman Ressonante do corante RB5 (0 minutos de irradiação) e SERRS da alíquota degradada após 780 minutos de irradiação.	98
Figura 34 - Estruturas otimizadas para as formas azo e hidrazo do corante RB5 no nível de teoria X3LYP/6-31G(d) e comprimentos de ligação das regiões de interesse em Å.	101
Figura 35 - Espectros teóricos Raman e UV-VIS para as formas azo e hidrazo do corante RB5 e comparação com os resultados experimentais. Espectros teóricos Raman e UV-VIS para as formas azo e hidrazo do corante RB5 e comparação com os resultados experimentais.	102
Figura 36 – Mecanismo proposto para o ataque dos radicais hidroxila na molécula de RB5.	106
Figura 37 - Curva de energia potencial com as mudanças de entalpia e energia livre para o mecanismo de fotodegradação do corante RB5.	107
Figura 38 - Estruturas otimizadas para o intermediário P2-AZO-OH nos estados eletrônicos singlete e tripleto, utilizando nível de teoria X3LYP/6-31G(d) e distâncias de ligação em Å.	108
Figura 39 - Espectros Raman e UV-VIS teóricos para os possíveis produtos P2 e P3 formados pelo mecanismo reacional proposto, e comparação com os espectros experimentais da fotodegradação do corante RB5.	110
Figura 40 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação com lâmpada de LED do corante RB5 utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo A, ZnO puro e fotólise.	112
Figura 41 - Espectros UV-VIS das alíquotas após 1440 minutos de exposição à radiação para os processos de fotodegradação do corante RB5 na presença dos catalisadores A55, A64 e A91.	114
Figura 42 - Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para os processos de fotodegradação no visível do corante RB5 na presença de ZnO e dos catalisadores plasmônicos A64, A55 e A91.	115
Figura 43 - Etapas de síntese para as catalisadores Ag/ZnO do tipo B.	120

Figura 44 - DRX das amostras de ZnO puro, CIF para estrutura hexagonal wurtzita do ZnO e para $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$ monoclinico.	125
Figura 45 - Espectros Raman para as amostras de óxido de Zinco com linha de excitação em 633 nm.	126
Figura 46 – Espectros UV-VIS dos catalisadores plasmônicos do Tipo B1 e espectro de emissão das lâmpadas LED utilizadas nos processos de fotodegradação.....	128
Figura 47 - Espectros UV-VIS dos catalisadores plasmônicos do Tipo B2 e espectro de emissão da lâmpada LED utilizada nos processos de fotodegradação.	129
Figura 48 – Difractogramas de Raios X dos catalisadores plasmônicos do Tipo B e Difractogramas simulados para ZnO (hexagonal Wurtzita) e Ag metálica (cúbica).	130
Figura 49 - Espectros de refletância difusa dos catalisadores do Tipo CB e ZnO puro e determinação dos valores de band gap com a função de Kubelka-Munk (inserto).	131
Figura 50 - Espectros Raman dos catalisadores do Tipo B, ZnO puro e SERS do 4-AMB. $\lambda_0 = 633$ nm.	133
Figura 51 - Imagens MEV para os catalisadores B2 e ZnO(2') puro.	134
Figura 52 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação do corante AM utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo B1, ZnO(1) puro e fotólise.	136
Figura 53 - Espectros UV-VIS para as alíquotas da fotólise e fotodegradação do corante AM na presença de ZnO(1) e B1(10).	138
Figura 54 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação do corante AM utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo B2, ZnO(2') puro e fotólise.	140
Figura 55 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação dos corantes RB5 e CV utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo B2, ZnO(2') puro e fotólise.....	141

Figura 56 - Ajuste linear para cinética de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do corante Azul de Metileno na presença dos catalisadores B2 e ZnO(2'), sob incidência da lâmpada de LED de 1350 lumens.....	145
Figura 57 - Ajuste linear para cinética de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do corante Cristal Violeta na presença dos catalisadores B2 e ZnO(2'), sob incidência da lâmpada de LED de 1350 lumens.	146
Figura 58 - Análise espectroscópica no UV-VIS das alíquotas antes e após 24 horas de irradiação na presença de ZnO(2') e B2(10).	148
Figura 59- Espectros Raman das alíquotas antes e após 24 horas de irradiação para a fotodegradação do corante AM na presença dos catalisadores ZnO(2') e B2(10).	149
Figura 60 - Espectros vibracionais das alíquotas antes e após 24 horas de irradiação para a fotodegradação do corante Cristal Violeta na presença dos catalisadores ZnO(2') e B2(10).....	151
Figura 61 - Esquema com as etapas de síntese para obtenção das nanopartículas bimetálicas Au@Ag com diferentes tamanhos	154
Figura 62 - Esquema de síntese para obtenção dos catalisadores Au@Ag/ZnO.	156
Figura 63 - Esquema para a síntese do Pentóxido de Nióbio.	157
Figura 64 - Esquema de síntese para o catalisador híbrido Au@Ag(3)/Nb ₂ O ₅	157
Figura 65 - Espectros UV-Vis para Au@Ag(1), (2) e (3) e seeds utilizados na síntese.	159
Figura 66 - Espectros no UV-Vis para Au@Ag(1) /ZnO e Au@Ag(2)/ZnO.....	161
Figura 67 - Espectros Raman para as amostras de Au@Ag(1)/ZnO, Au@Ag(2)/ZnO para ZnO(2') e SERS 4AMB.	162
Figura 68 - Difractogramas de raios X e espectros Raman para as amostras em diferentes estágios da síntese de Nb ₂ O ₅	163
Figura 69 - Caracterização do catalisador Au@Ag(3)/Nb ₂ O ₅ através das técnicas DRX e Raman.....	165
Figura 70 - Esquema de síntese para as nanopartículas bimetálicas Au@Cu.....	168
Figura 71 - Caracterização das nanoestruturas de Au@Cu por DRX e UV-VIS.....	169

Figura 72 - Imagens de Microscopia eletrônica de varredura para as nanopartículas Au@Cu.

..... 170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais redox medidos com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio das BC e BV e E_{bg} para semicondutores típicos.....	26
Tabela 2- Denominação dos fotocatalisadores A, diferentes proporções em volume das soluções de AgNP (VAnNP) e ZnO (VZnO), concentração final de AgNP e ZnO e razão mZnO/mAg.	71
Tabela 3 - Valores de energia de band gap (E_{bg}) para os catalisadores A e ZnO puro.	78
Tabela 4 - Equações de ajuste linear para diferentes leis cinéticas e os respectivos coeficientes de correlação para cada ajuste.	84
Tabela 5 - Modos vibracionais atribuídos às diferenças espectrais oriundas do processo de fotodegradação do corante RB5 e possíveis contribuições das espécies geradas nas quebras C-N e N-N.....	99
Tabela 6 - Atribuição vibracional para as formas AZO e HIDRAZO do corante RB5 obtidas pelo método DFT e correlação com os resultados experimentais.	103
Tabela 7 - Constantes de velocidade de coeficientes de correlação para processos de fotodegradação do RB5 na presença de ZnO, A64, A55 e A91.	115
Tabela 8 - Concentração de nanopartículas de prata no fotocatalisadores plasmônicos híbridos do Tipo B(2) e as respectivas razões me mZnO/mAg	122
Tabela 9 - Valores de energia de band gap (E_{bg}) para os catalisadores B1, B2 e ZnO(1) puro	132
Tabela 10 - Equações do ajuste linear de diferentes leis cinéticas e os respectivos coeficientes de correlação para os dados experimentais da fotodegradação do Azul de Metileno.	143
Tabela 11 - Equações do ajuste linear de diferentes leis cinéticas e os respectivos coeficientes de correlação para os dados experimentais da fotodegradação do corante Cristal Violeta.	144
Tabela 12 - Concentração de $AgNO_3$ e seed utilizado na síntese das nanopartículas bimetálicas Au@Ag com 50, 100 e 125 nm de diâmetro.	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs	Nanopartículas de Prata
AM	Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CuNPs	Nanopartículas de Cobre
CV	Cristal Violeta
DLS	Dynamic Light Scattering
DRX	Difração de Raios X
E_{bg}	Energia de <i>band gap</i>
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA's	Processos Oxidativos Avançados
RB5	<i>Reactive Black 5</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SERRS	<i>Surface Enhanced Raman Resonant Spectroscopy</i>
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta - visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	23
1.1.1	Óxidos Semicondutores ZnO e Nb₂O₅.....	26
1.2	FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA	30
1.2.1	Ressonância de Plásmons de Superfície Localizados.....	31
1.2.2	Fotocatalisadores plasmônicos híbridos.....	36
<i>1.2.2.1</i>	<i>Mecanismos de transferência de energia metal-semicondutor.....</i>	<i>36</i>
1.2.3	Da espectroscopia Raman ao efeito SERS.....	42
1.3	FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES	49
1.3.1	Mecanismos e fatores que influenciam o processo de fotodegradação	52
1.3.2	Cinética de reação.....	56
1.3.3	Química computacional aplicada ao estudo dos mecanismos de fotodegradação de azo corantes.....	59
2	OBJETIVOS.....	64
2.1	OBJETIVO GERAL.....	64
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	64
3	METODOLOGIA GERAL.....	65
3.1	REAGENTES	65
3.2	INSTRUMENTAÇÃO	65
3.2.1	Espectroscopia eletrônica no UV-VIS.....	65
3.2.2	Potencial-ζ e Tamanho de partículas (DLS).....	66
3.2.3	Difração de Raios X de policristais.....	66
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	66
3.2.6	Espectroscopia Raman.....	66
3.3	PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO.....	67
3.3.1	Monitoramento via UV-VIS	68
3.3.2	Monitoramento via Raman e SERS/SERRS	68
4	CATALISADORES HÍBRIDOS Ag/ZnO: TIPO A	69
4.1	METODOLOGIA	69

4.1.1	Síntese e caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo A.....	69
4.1.2	Fotodegradação utilizando os catalisadores Ag/ZnO: Tipo A.....	72
4.1.3	Metodologia Computacional.....	72
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES: Ag/ZnO: TIPO A	73
4.2.1	Caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo A.....	73
4.2.2	Fotodegradação do corante RB5 utilizando os catalisadores Ag/ZnO: Tipo A.....	80
4.2.2.1	<i>Lâmpada de filamento de tungstênio como fonte no visível - catalisador A28: UV-VIS e cinética.....</i>	<i>82</i>
4.2.2.1.1	Monitoramento do processo de fotodegradação por espectroscopia Raman e SERRS.....	86
4.2.2.1.2	Cinética e termodinâmica da fotodegradação do corante RB5 na presença do catalisador A28: estudo teórico e experimental.....	88
4.2.2.1.2.1	<i>Mecanismo de fotodegradação do corante RB5: Parte 1</i>	<i>88</i>
4.2.2.1.2.2	<i>Mecanismo de fotodegradação do corante RB5: Parte 2 – Equilíbrio Azo-Hidrazo</i>	<i>100</i>
4.2.2.2	<i>Lâmpada comercial de LED branca como fonte do visível - catalisadores Ag/ZnO Tipo A: UV-VIS e cinética.....</i>	<i>112</i>
4.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	116
5	CATALISADORES HÍBRIDOS Ag/ZnO: TIPO B.....	118
5.1	METODOLOGIA	119
5.1.1	Síntese e caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo B.....	119
5.1.2	Fotodegradação utilizando os catalisadores Ag/ZnO: Tipo B.....	122
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES: Ag/ZnO: TIPO B.....	123
5.2.1	Caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo B.....	123
5.2.2	Fotodegradação do corante AM utilizando os catalisadores Ag/ZnO Tipo B: B1.....	135
5.2.3	Fotodegradação do corante RB5, MB e CV utilizando os catalisadores Ag/ZnO Tipo B: B2.....	139
5.2.3.1	<i>Monitoramento do processo de fotodegradação dos corantes AM e CV por UV-VIS e SERRS: estudo eletrônico e vibracional.....</i>	<i>147</i>
5.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	152

6	CATALISADORES HÍBRIDOS Au@Ag/ZnO e	
	Au@Ag/Nb2O5	153
6.1	METODOLOGIA.....	153
6.1.1	Síntese e caracterização das nanopartículas bimetálicas	
	Au@Ag	153
6.1.2	Síntese e caracterização dos catalisadores Au@Ag/ZnO.....	155
6.1.3	Síntese e caracterização dos catalisadores	156
	Au@Ag/Nb2O5.....	
<i>6.1.3.1</i>	<i>Síntese do semiconductor Nb2O5.....</i>	<i>156</i>
<i>6.1.3.2</i>	<i>Síntese Au@Ag/Nb2O5.....</i>	<i>157</i>
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES: Au@Ag/ZnO e	
	Au@Ag/Nb2O5.....	158
6.2.1	Caracterização das nanoestruturas bimetálicas Au@Ag.....	158
6.2.2	Caracterização dos catalisadores Au@Ag/ZnO.....	160
6.2.3	Caracterização do catalisador Au@Ag(3)/Nb2O5	162
<i>6.2.3.1</i>	<i>Caracterização Nb2O5.....</i>	<i>162</i>
<i>6.2.3.2</i>	<i>Caraterização Au@Ag/Nb2O5.....</i>	<i>164</i>
6.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	165
7	NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au@Cu.....	167
7.1	METODOLOGIA	167
7.1.1	Síntese e caracterização das nanopartículas Au@Cu.....	168
7.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES: Au@Cu.....	168
7.2.1	Caracterização das nanopartículas Au@Cu.....	169
7.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	170
8	CONCLUSÃO.....	172
	REFERÊNCIAS	173
	APÊNDICE A– Espectros UV-VIS e Raman - Fotodegradações	
	– Tipo A	184
	APÊNDICE B– Espectros UV-VIS e Raman Fotodegradações	
	– Tipo B	186
	APÊNDICE C – Perspectivas Futuras	190
	APÊNDICE D – Produção Científica.....	191

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial de setores têxtil, cosmético e alimentício, por exemplo, vem sendo crescente e acompanhado pelo descarte de um grande número de poluentes orgânicos no meio ambiente. A água é um recurso natural essencial para a vida humana e vem sendo severamente afetado pelo descarte de resíduos, que prejudicam os fatores de qualidade da água, como demanda química de oxigênio, toxicidade, odor e cor (GNANAPRAKASAM; SIVAKUMAR; THIRUMARIMURUGAN, 2015).

O acesso à água limpa, potável, sem bactérias nocivas e substâncias cancerígenas é de extrema importância para a saúde humana, bem como para a produção industrial farmacêutica e de alimentos, por exemplo. Segundo o relatório Mundial do desenvolvimento da Água das Nações Unidas, de 2018, a demanda por água limpa deve aumentar em um terço até 2050 (AHMED; HAIDER, 2018). Dentro desse contexto, é crescente a busca por técnicas eficientes e economicamente viáveis para a descontaminação de corpos d'água.

Dentre os resíduos orgânicos cancerígenos e mutagênicos estão os corantes têxteis, com destaque para os azo corantes, que apresentam o grupo $-N=N-$ em sua estrutura e compreendem cerca de 67% dos corantes utilizados pelas indústrias (TAKÁCS; WOJNÁROVITS, 2007). A emissão de resíduos contendo corantes, mesmo que em quantidades pequenas (por exemplo, em partes por bilhão - ppb) pode alterar a coloração das águas residuais, obstruindo a penetração da luz solar, prejudicando a fotossíntese de plantas e organismos aquáticos (AHMED; HAIDER, 2018). Além disso, diversos corantes possuem tempo de meia vida sob luz solar em torno de 2000 horas (SOLTANI; ENTEZARI, 2013), e sua complexa estrutura molecular faz com que os mesmos sejam resistentes às técnicas usuais de biodegradação, sendo necessária a utilização de outros meios de fotodegradação (CHIU *et al.*, 2019).

Nas últimas duas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm sendo utilizados como uma alternativa promissora na degradação de poluentes orgânicos em águas residuais. Os POA's se caracterizam por gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos, como principal espécie oxidante, que são os responsáveis por degradar as moléculas orgânicas rapidamente e de forma não-seletiva (DENG; ZHAO, 2015). Os POA's possuem alta eficiência, tendo em vista que os radicais hidroxila podem ser gerados das mais diversas formas e, além disso, os intermediários e produtos de reação gerados, em geral, possuem menor toxicidade, podendo alcançar a completa mineralização do poluente (BETHI *et al.*, 2016).

Os POA's são divididos em homogêneos e heterogêneos, e dentre os heterogêneos destaca-se a Fotocatálise heterogênea, que se baseia na ativação de um semicondutor através da incidência de luz (DONG *et al.*, 2015). A Fotocatálise heterogênea é considerada uma das técnicas mais eficientes no tratamento de água residuais, além de possibilitar a utilização de diversas fontes de irradiação, sejam naturais, como a luz do sol, ou artificiais, como no ultravioleta, emissão de mercúrio ou mesmo no visível (DONG *et al.*, 2015; BETHI *et al.*, 2016). Contudo, como será detalhado na seção 1.1, semicondutores necessitam de incidência de irradiação na região do ultravioleta para serem ativados. Porém, a utilização de fontes de irradiação mais acessíveis e econômicas, como na região do visível, é de grande interesse.

Dentro desse contexto, e visando o aprimoramento das técnicas usuais, a nanociência surge como ferramenta promissora no aprimoramento da fotocatalise heterogênea (BETHI *et al.*, 2016). Nanopartículas plasmônicas vêm sendo combinadas com semicondutores, dando origem à catalisadores plasmônicos híbridos, capazes de promover e intensificar a fotodegradação de poluentes orgânicos utilizando fontes no visível (SOUZA; SANTOS; CORIO, 2018). Nas próximas seções serão discutidos fundamentos que permeiam a fotocatalise plasmônica de corantes, que é o foco da presente tese, a fim de facilitar a compreensão e interpretação dos resultados que serão discutidos.

Primeiramente serão apresentados os conceitos básicos da fotocatalise heterogênea (seção 1.1), bem como características dos dois semicondutores utilizados nesse trabalho, o óxido de zinco (ZnO) e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Em seguida serão abordados os aspectos principais da fotocatalise plasmônica, incluindo parte da teoria envolvida na ressonância de plásmons de superfície localizados (seção 1.2.1), além dos possíveis mecanismos que governam a transferência de carga nos catalisadores (seção 1.2.2). Na seção 1.2.3 serão discutidos aspectos fundamentais da espectroscopia Raman normal, ressonante e intensificada por superfície. Na seção 1.3 serão apresentados os fatores que permeiam a fotodegradação de corantes, incluindo os parâmetros que influenciam o processo e as moléculas de prova estudadas. Por fim, será realizada uma introdução à utilização de métodos computacionais de análise no estudo dos mecanismos de fotodegradação assistida por radicais hidroxila.

1.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é um processo fotoquímico, no qual a incidência de luz gera espécies reativas, capazes de aumentar a velocidade de reações como a fotodegradação de poluentes. Na fotocatalise heterogênea, o catalisador e a espécie a ser degradada encontram-se em estados

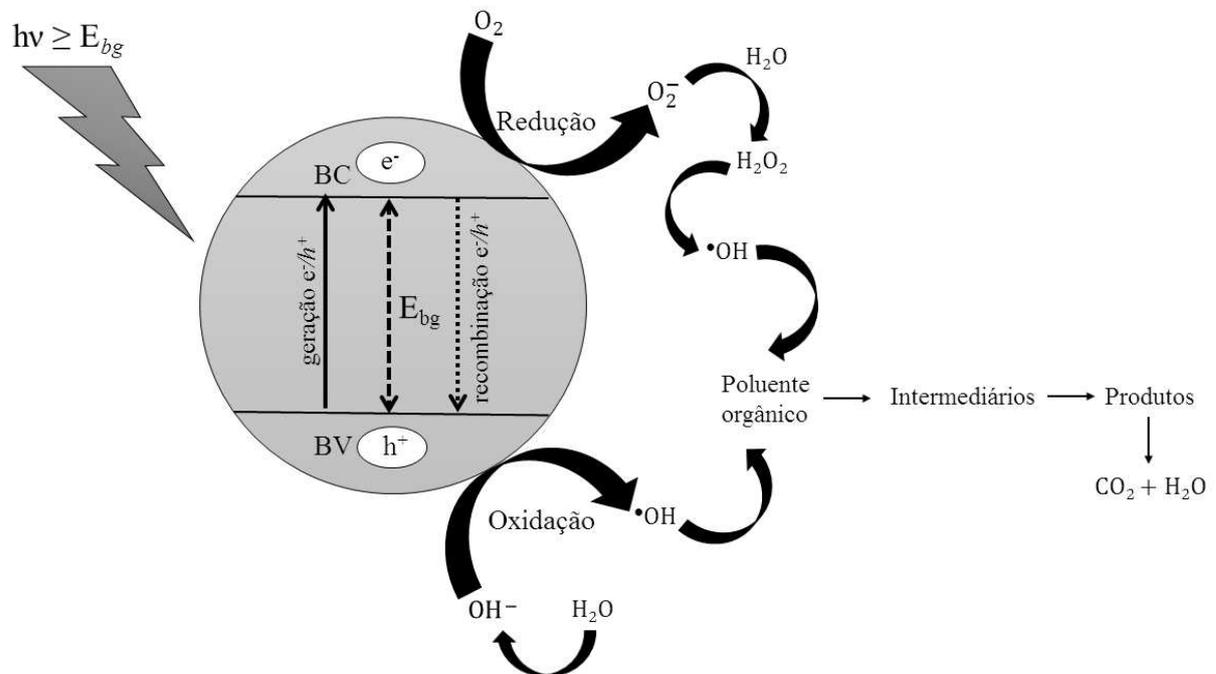
físicos diferentes (PORTELA; HERNÁNDEZ-ALONSO, 2013). No tratamento de águas residuais, por exemplo, pode-se utilizar um semicondutor no estado sólido como catalisador para degradar poluentes orgânicos diluídos na água líquida.

A fotocatalise heterogênea foi descrita primeiramente através da capacidade de semicondutores gerarem transportadores de carga sob incidência de irradiação, seguida da geração de espécies radicais reativas (AHMED; HAIDER, 2018). Seu início se deu na década de 1970, a partir do interesse em processos fotoeletroquímicos para conversão de energia solar em química. Desde que Fujishima e Honda (1972) (FUJISHIMA; HONDA, 1972) publicaram a fotólise da água na presença de TiO_2 , a fotocatalise heterogênea vem ganhando atenção. Onze anos depois dessa primeira abordagem, em 1983, Pruden e Ollis (1963) utilizaram a fotocatalise heterogênea para fins de descontaminação (PRUDEN; OLLIS, 1983). Os autores reportaram a mineralização completa de tricloroetileno em íons inorgânicos, através da iluminação de uma suspensão de TiO_2 .

A incidência de radiação em um semicondutor induz a ocorrência de reações de oxidação-redução na superfície dele. A estrutura de bandas de energia de um semicondutor é formada pela banda de valência (BV), que é o nível de maior energia ocupado por elétrons; e a banda de condução (BC), nível de menor energia desocupado por elétrons (veja esquema na Figura 1). Existe uma separação energética entre BV e BC chamada de Energia de *band gap*, ou E_{bg} . Quando há incidência de irradiação com energia maior ou igual à E_{bg} , ocorre a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. É então estabelecida a separação de cargas no semicondutor, através da formação de buracos em BV e elétrons em BC, os chamados por e^-/h^+ (PORTELA; HERNÁNDEZ-ALONSO, 2013).

Os elétrons excitados para a banda de condução promovem reações de redução, enquanto os buracos criados na banda de valência governam as oxidações, originando espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), responsáveis pela fotodegradação dos poluentes. Como mostra o esquema da Figura 1, os elétrons na BC reduzem oxigênio dissolvido na água para a formação do radical superóxido O_2^- e peróxido H_2O_2 , que é reduzido aos radicais hidroxila. Já os buracos na BV, oxidam o ânion hidróxido à radicais hidroxila. Tais radicais altamente reativos degradam substâncias orgânicas com eficiência, originando intermediários e produtos de reação, geralmente não-tóxicos, podendo atingir a completa mineralização da amostra, formando gás carbônico e água (ZHANG, F. *et al.*, 2019).

Figura 1 - Representação da ativação de uma partícula de semiconductor, formação e recombinação do par e^-/h^+ e reações redox na superfície.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A separação de cargas no semiconductor é essencial para a ocorrência das reações de oxirredução, porém uma das formas de dissipar a energia absorvida é através da recombinação do par e^-/h^+ , representada na Figura 1. Esse fenômeno ocorre de maneira muito rápida, e reduz a eficiência do semiconductor nas reações de oxi-redução (PORTELA; HERNÁNDEZ-ALONSO, 2013). Além disso, a energia de *band gap* de semicondutores típicos se encontra na região do ultravioleta, entre 3,2 eV (387,4 nm) e 3,5 eV (354,2 nm), sendo necessária incidência de irradiação nessa região para ativação dos mesmos. Os valores para o potencial redox das BC e BV, bem como os valores de E_{bg} de três semicondutores muito utilizados em processos de fotocatalise heterogênea estão apresentados na Tabela 1. Os valores de E_{bg} são próximos para os semicondutores listados, sendo de 3,2 eV para o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO); e de 3,4 eV para o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (LOPES *et al.*, 2015; ZHANG, F. *et al.*, 2019).

Tabela 1 – Potenciais redox medidos com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio das BC e BV e E_{bg} para semicondutores típicos.

Semicondutor	Estrutura de <i>band gap</i>		
	BC/eV	BV/eV	E_{bg} /eV
TiO₂ (anatase)	-0,50	2,70	3,20
ZnO	-0,31	2,89	3,20
Nb₂O₅	-0,90	2,50	3,40

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Como citado anteriormente, o dióxido de titânio foi o semicondutor pioneiro nos experimentos de fotocatalise e possui propriedades adequadas para garantir eficiência nos processos de fotodegradação sob luz ultravioleta e/ou solar (FUJISHIMA; HONDA, 1972; TURKTEN; CINAR, 2017). Porém, outros óxidos semicondutores, como óxido de zinco e pentóxido de nióbio, apresentam propriedades semelhantes ao TiO₂, bem como valores de E_{bg} adequados, sendo, assim, aplicados em processo de fotocatalise (MONDAL; SHARMA, 2016; SANTOS, *et al.*, 2019). Dentro desse contexto no presente trabalho de doutoramento foram utilizados os óxidos ZnO e Nb₂O₅. Na seção 1.1.1 as características dos dois óxidos serão apresentadas mais detalhadamente.

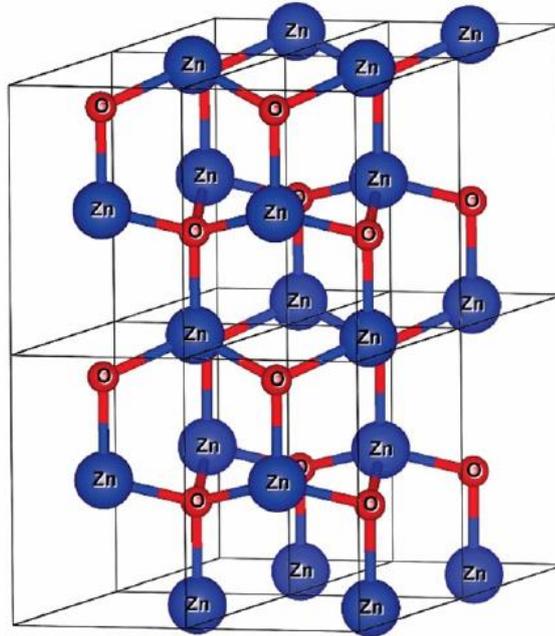
1.1.1 Óxidos Semicondutores ZnO e Nb₂O₅

Os óxidos semicondutores ZnO e Nb₂O₅ vêm sendo muito utilizados em processos de fotocatalise heterogênea devido às suas propriedades similares ao dióxido de titânio, que pode ser considerado o padrão para fotocatalise. O óxido de zinco vem se mostrando eficiente na fotodegradação de corantes, além de ser quimicamente estável, ser de baixo custo e baixa toxicidade (MUN *et al.*, 2016). O pentóxido de nióbio possui semicondutividade muito semelhante ao TiO₂, sendo uma opção economicamente viável para substituir tanto o ZnO quanto TiO₂, tendo em vista que o Brasil possui 90% das reservas mundiais de nióbio (SOUZA *et al.*, 2016). Além disso, o pentóxido de nióbio também é estável e de baixa toxicidade.

O óxido de zinco apresenta três estruturas cristalinas: sal de rocha, blenda de zinco e wurtzita (ÖZGÜR *et al.*, 2005). Em condições ambientes, a estrutura mais estável termodinamicamente é a wurtzita, que está representada na Figura 2. Na estrutura hexagonal wurtzita cada ânion é rodeado por quatro cátions, e vice-versa, nos vértices de um tetraedro.

Dessa forma, cada célula unitária é composta por quatro átomos, alternando entre átomos de oxigênio e zinco nos quatro vértices do tetraedro (ÖZGÜR *et al.*, 2005). Essa estrutura pode ser considerada relativamente aberta, de forma que é possível incorporar espécies dopantes na rede cristalina de ZnO (KUMAR *et al.*, 2012).

Figura 2 - Estrutura cristalina hexagonal wurtzita para o ZnO.



Fonte: Adaptado de Lacerda e de Lazaro (2016).

A possibilidade de incorporar novos materiais na estrutura do óxido de zinco, além de uma série de características atraentes, vem aumentando a abrangência da sua aplicabilidade, sendo utilizado em células solares, dispositivos fotoeletrônicos, sensores e dispositivos de efeito de campo (RANJITH; KUMAR, 2016). Dentro desse contexto, diversos procedimentos vêm sendo empregados para obtenção de ZnO com diferentes morfologias e dimensões, incluindo nanomateriais do óxido. Vêm sendo utilizados métodos como co-precipitação, síntese hidrotérmica, decomposição térmica, entre outros (SONG *et al.*, 2014). Métodos de crescimento em solução, como o sol-gel, merecem atenção especial, pois são muito utilizados devido à facilidade experimental, e a possibilidade de crescimento controlado, obtendo diferentes morfologias e materiais de ZnO nanoestruturados (RANJITH; KUMAR, 2016).

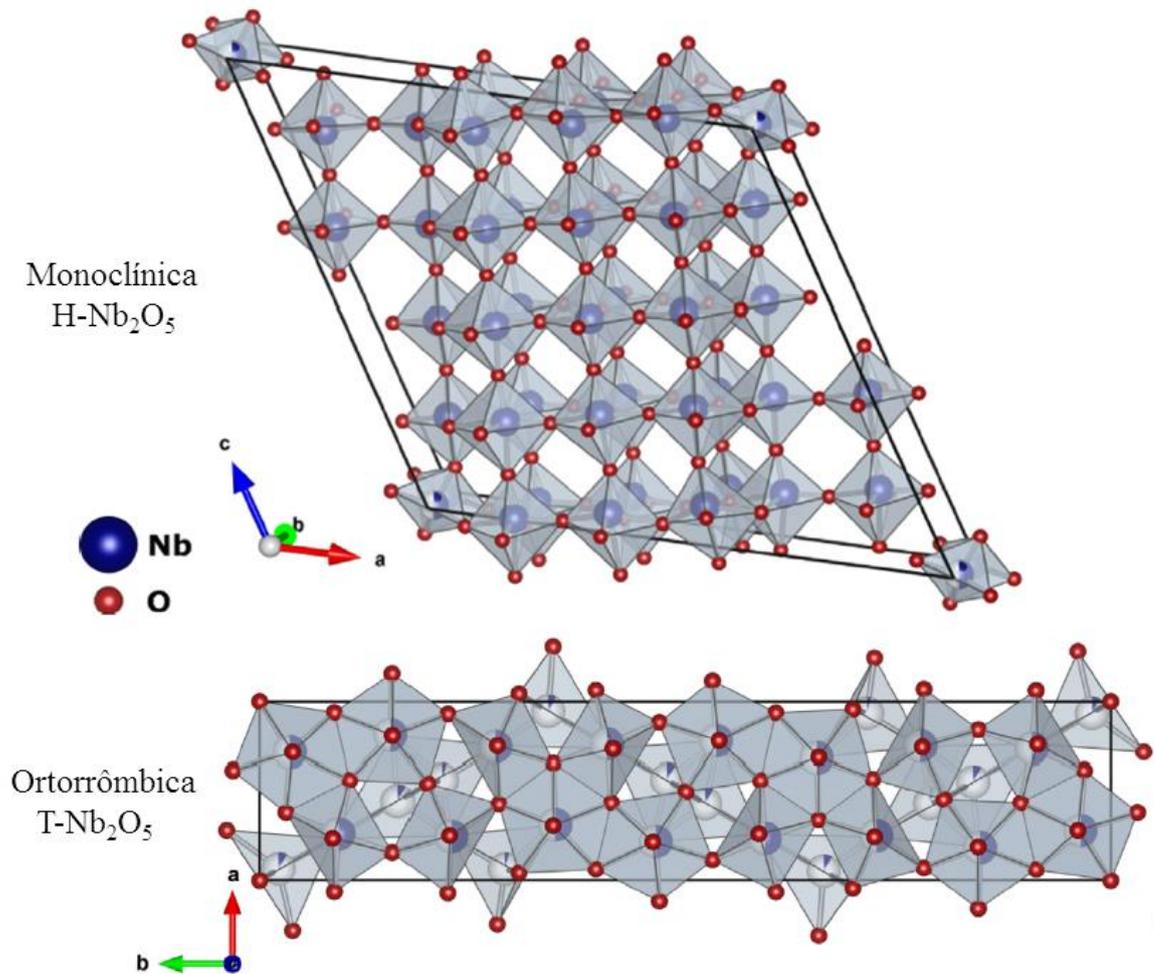
Materiais de ZnO possuem resposta óptica no ultravioleta, porém defeitos e vacância de oxigênio na estrutura do óxido, bem como a combinação do mesmo com materiais ativos no visível, tem ampliado sua aplicabilidade, tornando viável a utilização de fontes de

irradiação mais baratas, como no visível e luz solar (KUMAR *et al.*, 2012; WANG, Junpeng *et al.*, 2012).

Uma série de trabalhos na literatura vem utilizando diferentes materiais de ZnO em processos de fotodegradação. Wang e colaboradores (2016), sintetizaram ZnO com grande número de defeitos, através da hidrólise rápida com NaOH. Os autores demonstraram que a amostra obtida apresentou grande eficiência catalítica na fotodegradação do corante Rodamina B, tanto sob luz UV quanto visível, superando a eficiência observada para ZnO e TiO₂ comerciais (WANG, Jin *et al.*, 2017). Yanhui Lv e co-autores (2013) reportaram pela primeira vez a síntese de amostras de ZnO com vacância de oxigênio induzidas (ZnO_{x-1}), que apresentaram alta atividade fotocatalítica no visível, degradando completamente o corante azul de metileno. Os autores relacionaram a eficiência do processo a uma possível diminuição no *band gap* das amostras devido às vacâncias (LV *et al.*, 2013). Já Wang, Liu e Han (2016) também reportaram a fotodegradação do corante Rodamina B, sob luz visível, utilizando catalisadores híbridos entre nanopartículas de prata e ZnO. Os autores atribuíram a eficiência catalítica no visível aos defeitos e transferência de carga ocasionados pelas nanopartículas metálicas (WANG; LIU; HAN, 2016). Esse último trabalho está abrangido na fotocatalise plasmônica, que é o foco do presente trabalho de doutorado e será detalhada na seção 1.2.

O pentóxido de nióbio é o óxido de nióbio mais estável termodinamicamente e apresenta estrutura cristalina complicada, com poliformismo, podendo assumir diferentes arranjos cristalinos, dependendo das condições de obtenção. Devido à complexidade estrutural do óxido, serão apresentadas três fases principais. De acordo com a temperatura de calcinação utilizada as fases foram denominadas de pseudo-hexagonal (TT), ortorrômbica (T) e monoclinica (H), todas compostas por arranjos octaédricos de NbO₆, distorcidos em diferentes ângulos (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). A fase TT-Nb₂O₅ é obtida aquecendo-se sais precursores de nióbio a temperaturas menores que 600 °C; sob temperaturas de calcinação entre 600-900 °C obtém-se a fase T-Nb₂O₅, e prosseguindo com o aumento de temperatura até 1100 °C origina-se a fase H- (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; ZHAO, Yun. *et al.*, 2012). Na Figura 3 estão apresentadas as fases monoclinica e ortorrômbica do Nb₂O₅.

Figura 3 - Fases cristalinas mais estáveis termodinamicamente do pentóxido de nióbio.



Fonte: Adaptado de Nico; Monteiro e Graça (2016).

A fase monoclinica (H) é a termodinamicamente mais estável enquanto a pseudohexagonal apresenta a menor estabilidade. A fase ortorrômbica, que vem sendo muito estudada pela comunidade científica, é obtida sob condições de calcinação mais amenas, além de ser estável e apresentar alta eficiência catalítica (JOYA *et al.*, 2017; RABA; BARBA-ORTEGA; JOYA, 2015; ZHAO, Yun. *et al.*, 2012).

Materiais contendo nióbio vêm sendo utilizados para diversas finalidades. Especificamente os óxidos de nióbio têm apresentado grande potencial em aplicações tecnológicas, sendo utilizados em dispositivos fotocromicos, capacitores, células solares, entre outros (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016). Desde que começou a ser utilizado em fotocatalise heterogênea, na década de 1990, o pentóxido de nióbio tem despertado grande interesse da comunidade científica e diversas rotas de síntese vêm sendo aplicadas (LOPES *et al.*, 2015). Dentre os métodos mais utilizados na obtenção de

nanoestruturas do pentóxido de nióbio estão a co-precipitação e o método sol-gel, seguidos de calcinação (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; ZHAO, Yun. *et al.*, 2012).

Existe uma série de publicações na literatura envolvendo materiais de Nb₂O₅ como catalisadores em processos de fotodegradação de corantes e outros poluentes. Chen e colaboradores (2017) reportaram a síntese de nanoesferas e nanobastões de pentóxido de nióbio. Os autores aplicaram as amostras na fotodegradação do corante Rodamina B, sob luz visível, e o desempenho do Nb₂O₅ sintetizado foi melhor do que para o TiO₂ comercial (CHEN, J. *et al.*, 2017). Já Souza e colaboradores (2016) utilizaram o pentóxido de nióbio comercial na fotodegradação sob luz UV de efluentes têxteis reais. Os autores demonstraram que a eficiência do Nb₂O₅ foi superior à de outros óxidos semicondutores, como TiO₂ e ZnO (SOUZA *et al.*, 2016).

Como dito anteriormente, a ativação de materiais semicondutores ocorre sob incidência de luz ultravioleta e a recombinação do par elétron-buraco ocorre rapidamente, reduzindo a eficiência dos catalisadores. Uma forma de aprimorar os processos de fotocatalise heterogênea é a utilização de catalisadores que sejam ativos sob luz visível e que promovam uma separação de cargas mais eficiente. Dentro desse contexto, uma estratégia promissora para viabilizar e intensificar processos de fotodegradação no visível é a fotocatalise plasmônica, que é o foco do presente trabalho e será apresentada com mais detalhes na seção 1.2.

1.2 FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA

Desde seus primórdios em 1972, a fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente estudada e aplicada na descontaminação de águas residuais, entre outras aplicações. Porém, a energia necessária para a ativação de semicondutores limita a utilização de fontes de energia naturais e viáveis, como a luz do sol, que chega ao solo majoritariamente na região do visível. Dentro desse contexto os esforços para aprimorar os processos fotocatalíticos vêm sendo crescentes, e a nanotecnologia surge como ferramenta promissora para a ocorrência de fenômenos fotoquímicos no visível (BETHI *et al.*, 2016; BROOKS *et al.*, 2018).

Nanomateriais plasmônicos possuem alta habilidade em promover reações fotoquímicas no visível, e são muito estudados e utilizados desde os anos 1980 nos mais diversos processos, como hidrólise da água, geração de amônia e fotodegradação de poluentes (BROOKS *et al.*, 2018). Dentro desse contexto, surgiu a fotocatalise plasmônica, uma técnica promissora no aprimoramento da fotocatalise heterogênea, e que se baseia na utilização de catalisadores híbridos entre semicondutor e metais plasmônicos (DONG *et al.*, 2015). O termo

fotocatálise plasmônica começou a ser utilizado e meados dos anos 2000, quando Awazu e colaboradores reportaram a fotodegradação do corante azul de metileno na presença de TiO_2 embebido em nanopartículas de prata (AWAZU *et al.*, 2008). A técnica vem sendo amplamente estudada e aplicada nos mais diversos processos fotoquímicos e, desde 2010 até os dias de hoje é crescente o número de trabalhos publicados sobre fotocatalise plasmônica (WU, 2018)

Fotocatalisadores utilizados nos processos de fotocatalise plasmônica contém metais que apresentam propriedades plasmônicas. Nanopartículas de metais de cunhagem, como Au, Ag e Cu, apresentam o fenômeno de ressonância de plásmons de superfície localizados, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR), que ocorre sob incidência de luz na região do visível e é o principal responsável pela intensificação dos processos de fotodegradação através da fotocatalise plasmônica (WU, 2018). Na seção 1.2.1 serão apresentados aspectos fundamentais do fenômeno LSPR. Além disso, na seção 1.2.2 será feita uma abordagem sobre a espectroscopia Raman intensificada por superfície, que é baseada no efeito LSPR, além dos principais mecanismos envolvidos na interface semicondutor-metal plasmônico.

1.2.1 Ressonância de Plásmons de Superfície Localizados

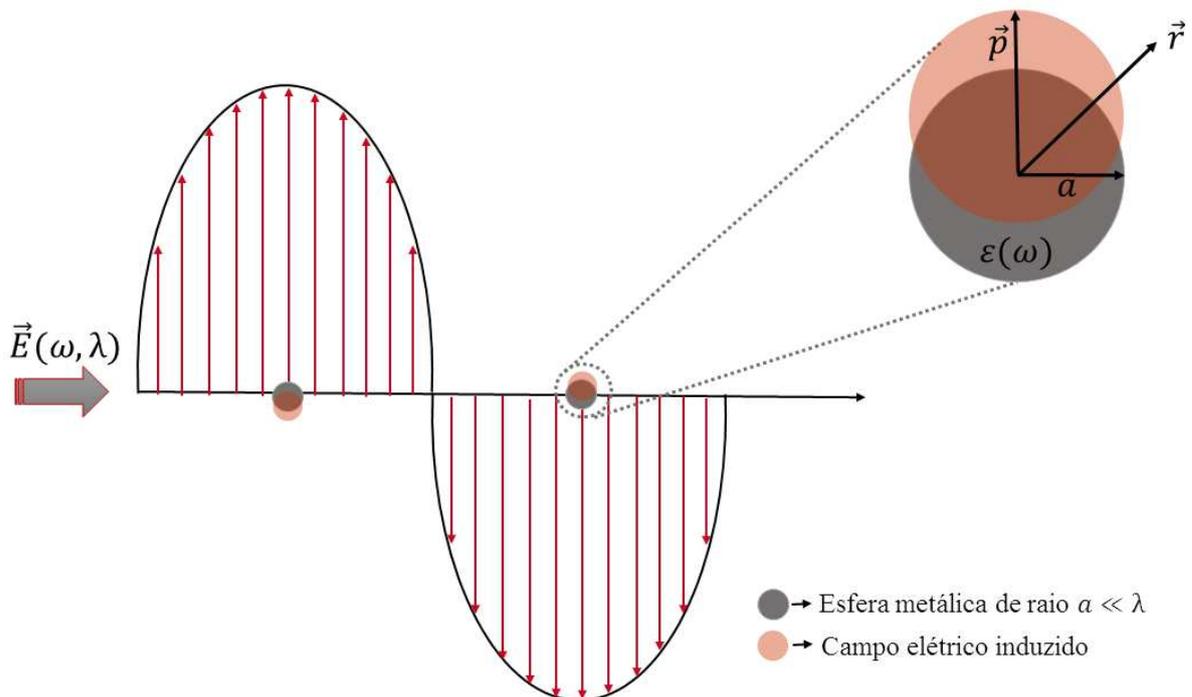
Quando há incidência de luz em nanopartículas metálicas, ocorre uma oscilação coletiva dos elétrons do metal, ocasionando alta concentração de densidade de carga ao redor das nanoestruturas. Esse fenômeno é conhecido como plásmons de superfície localizados (HUTTER; FENDLER, 2004). Quando a luz incidente é menor do que a frequência de plásmon ela é refletida, sendo o metal uma espécie de espelho para o campo elétrico. Se o comprimento de onda da luz for maior do que a frequência de plásmons, ocorre transmissão da luz, pois os elétrons não respondem rápido o suficiente. Utilizando luz que coincida com a frequência de plásmons, uma condição de ressonância é estabelecida, e alta concentração de campo elétrico se forma ao redor das nanopartículas. Essa frequência de ressonância se encontra na região do visível para alguns materiais, e pode ser ajustada, variando fatores como tamanho, forma, material e proximidade das nanopartículas (HOU; CRONIN, 2013). Assim, dentro das condições de ressonância, tem-se origem o fenômeno LSPR.

Devido ao fenômeno LSPR, nanopartículas (NPs) de alguns metais apresentam grande habilidade em interagir com a luz na região do visível, com alta capacidade de confinar elétrons, sendo importantes sítios ativos para ocorrência dos mais diversos fenômenos fotofísicos e fotoquímicos (KOCHUVEEDU; JANG; KIM, 2013). Dessa forma, é crescente o

esforço científico para entender as propriedades plasmônicas e aplicar as nanoestruturas em processos de fotocatalise, dentre outros. Com esse intuito serão abordados alguns conceitos teóricos que explicam a natureza do fenômeno LSPR.

Na Figura 4 está representada uma nanoesfera metálica homogênea, de raio a , com constante dielétrica ϵ_m , inserida em um meio isotrópico e não absorvente. (MAIER, 2007). A esfera é irradiada por um campo elétrico com frequência ω , amplitude \vec{E} e comprimento de onda λ , sendo que o raio a da esfera metálica é muito menor que o comprimento de onda da irradiação incidente ($a \ll \lambda$). A incidência do campo \vec{E} com λ ideal gera um campo elétrico induzido, ocasionando uma oscilação coletiva dos elétrons livres na superfície do metal (Figura 4), que é a excitação do modo de movimento coletivo fundamental dos elétrons da superfície. A oscilação periódica desses elétrons causa uma separação de cargas transiente na superfície da nanoesfera, gerando um dipolo induzido sobreposto no metal, \vec{p} (KOCHUVEEDU; JANG; KIM, 2013; MAIER, 2007).

Figura 4 - Representação esquemática da ressonância de plasmon de superfície localizado em uma esfera metálica homogênea.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Através das soluções de Laplace, pode-se obter o momento de dipolo induzido (\vec{p}) na superfície da nanoesfera, que pode ser expresso pela equação (1), bem como o campo elétrico ao redor da esfera metálica, expresso pela equação (2), e no interior da esfera, equação (3). É

importante notar através da equação (2) que \vec{E}_{out} descreve a superposição do campo aplicado e do momento de dipolo do centro da partícula, sendo que \hat{n} é o vetor unitário na direção do momento de dipolo induzido \vec{p} e r é a distância do centro ao campo elétrico nas proximidades da esfera metálica (MAIER, 2007).

$$\vec{p} = \varepsilon_m \alpha \vec{E} \quad (1)$$

$$\vec{E}_{out} = \vec{E} + \frac{3\hat{n}(\hat{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (2)$$

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \vec{E} \quad (3)$$

O momento de dipolo induzido, \vec{p} , definido na equação (1), é proporcional à constante dielétrica do meio circundante (ε_m), à intensidade do campo elétrico incidente (\vec{E}) e à α . Essa grandeza α de uma esfera metálica pequena, é chamada polarizabilidade e pode ser obtida através de aproximações eletrostáticas (MAIER, 2007). Considerando o modelo de Drude combinado com uma aproximação quasi-estática para uma esfera com raio $a \ll \lambda$, a equação para a polarizabilidade está expressa na equação (4).

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \quad (4)$$

onde ε_0 e ε_m são a permissividade elétrica no vácuo e no metal, respectivamente. Quando o denominador da equação (4) tende à zero, ou seja, quando $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \rightarrow 0$, o valor para o campo dentro da esfera (\vec{E}_{in}), é máximo. Avaliando a equação (4), quando o denominador do lado direito, que também é $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m$, tende a zero, $\alpha \rightarrow \infty$. Dentro desse contexto é definida a condição de ressonância $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$, responsável pelo fenômeno LSPR.

A intensificação do campo local fora da nanoesfera metálica (\vec{E}_{out}), ocorre na interface do meio metal-dielétrico e é outra consequência importante do efeito LSPR. É uma intensificação resultante da sobreposição do campo elétrico induzido sobre o campo elétrico incidente na presença da esfera metálica. Avaliando o segundo termo do lado direito da equação (2), nota-se que a intensidade do campo elétrico induzido é rapidamente atenuada devido à proporcionalidade com r^{-3} . Esse decaimento brusco com a distância \vec{r} do centro da esfera

(Figura 4) confere a natureza localizada da intensificação e do efeito de ressonância de plásmons (CHEN, X. *et al.*, 2014; HUTTER; FENDLER, 2004) .

A condição de ressonância é difícil de ser alcançada quando se considera um meio óptico normal, com constante dielétrica real e positiva, como um vidro ou prisma (CHEN, X. *et al.*, 2014). Porém, a permissividade de metais é um número complexo, podendo ser descrita por funções dielétricas dependentes do comprimento de onda da radiação incidente. Dessa forma, como pode ser observado na equação (5), a função dielétrica característica de metais, possui uma componente real ($\varepsilon(\omega)_{real}$) e outra imaginária ($\varepsilon(\omega)_{im}$), sendo que γ é uma constante de amortecimento e ω_p é a frequência de plasma do material *bulk*, dependente da natureza do material. Para que a condição de ressonância seja alcançada é necessário que $\varepsilon(\omega)_{real} = -2\varepsilon_m$ e $\varepsilon(\omega)_{im} \approx 0$ (CHEN, X. *et al.*, 2014).

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon(\omega)_{real} + i\varepsilon(\omega)_{im} \quad (5)$$

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (6)$$

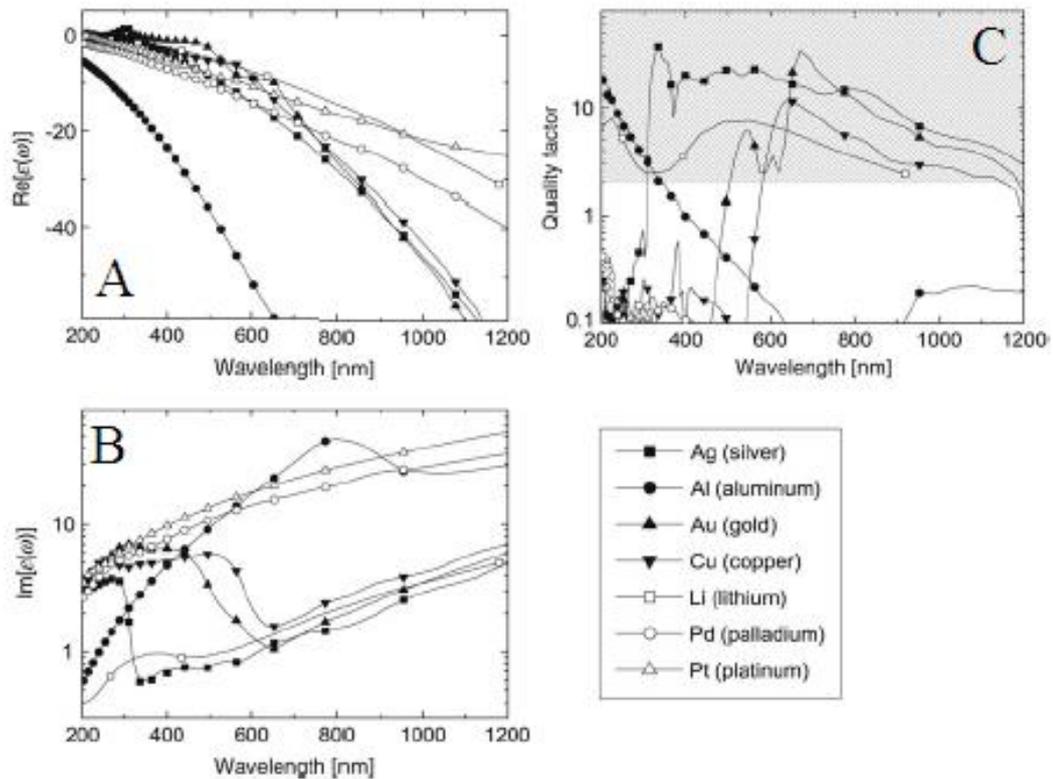
Dentro desse contexto, pode-se estimar uma frequência ressonante (ω_{LSPR}), como expressa na equação (6), que é a própria frequência da banda LSPR, dependente do material da nanoestrutura metálica (ω_p) e da constante dielétrica do meio circundante (ε_m). A condição de ressonância do fenômeno LSPR não é alcançada de forma simples, tendo em vista que a mesma não depende apenas do tamanho, forma e material da nanoestrutura, mas também da orientação em que a intensificação do campo ocorre.

As equações demonstradas até aqui foram obtidas através de aproximações quasi-estáticas, que não consideram multipolos. Porém, tal modelo é qualitativamente correto quando se trata de incidência de luz com comprimento de onda menor do que 1 mm (CHEN, X. *et al.*, 2014).

As partes real e imaginária da função dielétrica de um metal trazem informações relevantes acerca das propriedades plasmônicas do mesmo. Geralmente, materiais que apresentam o efeito LSPR são chamados de materiais plasmônicos. Metais considerados bons para aplicações plasmônicas possuem a parte real da função dielétrica com valores negativos e a parte imaginária é positiva, porém pequena (CHEN, X. *et al.*, 2014). A representação gráfica

das funções dielétricas em função do comprimento de onda da radiação incidente está representada nas Figura 5A e B.

Figura 5 - Representação gráfica das partes real e imaginária da função dielétrica de alguns metais e do fator de qualidade.



Fonte: Adaptado de Ru e Etchegoin (2009).

A análise dos gráficos na Figura 5A, demonstram que Ag, Al, Au e Cu apresentam maior decaimento da parte real da função dielétrica, que se torna mais negativa à medida que o comprimento de onda aumenta. Por outro lado, avaliando a parte imaginária na Figura 5B, nota-se os menores valores positivos são encontrados para Ag, Au e Cu. De maneira geral, as curvas para esses três metais se assemelham. Além disso, na Figura 5C tem-se um gráfico do fator de qualidade (Q) das propriedades plasmônicas desses metais. É desejável que Q esteja próximo de 2 e preferencialmente acima de 10, o que refere à parte cinza da Figura 5C. Observa-se que, principalmente na região do visível, Au, Ag e Cu apresentam excelentes valores de Q, tornando esses metais os mais potenciais e adequados em aplicações na área de plasmônica. Dentro desse contexto, no presente trabalho optou-se por utilizar nanopartículas metálicas de Ag e Cu. Como será discutido mais adiante, o ouro foi utilizado na síntese de nanoestruturas bimetálicas, em pequena quantidade, para controlar o tamanho das nanoestruturas de Ag e Cu.

Fotocatalisadores híbridos entre metal plasmônico e semicondutor são a base da fotocatalise plasmônica e serão abordados na seção 1.2.2, e na seção 1.2.2.1 os mecanismos envolvidos na transferência de energia plasmônica do metal para os semicondutor serão apresentados. Outra aplicação que envolve o efeito plasmônico é na intensificação da espectroscopia vibracional Raman, que é uma ferramenta eficiente no monitoramento de processos de fotodegradação. Dessa forma, na seção 1.2.3 será apresentado o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) e sua relação com a espectroscopia Raman normal e Ressonante.

1.2.2 Fotocatalisadores plasmônicos híbridos

Semicondutores típicos como ZnO e TiO₂ possuem baixa eficiência na conversão de energia quando irradiados com luz solar, que tem a faixa que atinge o solo composta majoritariamente pela região visível do espectro eletromagnético, sendo a parcela ultravioleta de apenas 5% (WU, 2018). O valor da energia de *band gap* desses materiais e a rápida recombinação das cargas responsáveis pelas reações redox explicam tal ineficiência. A combinação entre semicondutores e materiais com resposta no visível mais eficiente é capaz de gerar fotocatalisadores capazes de viabilizar processos fotoquímicos sob incidência de luz solar/visível.

Dentre os materiais promissores para esse fim estão as nanopartículas metálicas que apresentam o fenômeno LSPR sob incidência de luz visível. Como já discutido anteriormente, devido à dimensão nanométrica e às propriedades ópticas peculiares, os metais plasmônicos nanoestruturados apresentam alta concentração de campo eletromagnético ao seu redor, além da possibilidade de obtenção de nanopartículas com diversas formas e tamanhos. Dentro desse contexto, a formação de fotocatalisadores híbridos entre semicondutores e metais plasmônicos pode proporcionar melhor separação e armazenamento de cargas no fotocatalisador, devido à transferência de energia oriunda do fenômeno LSPR para os semicondutores.

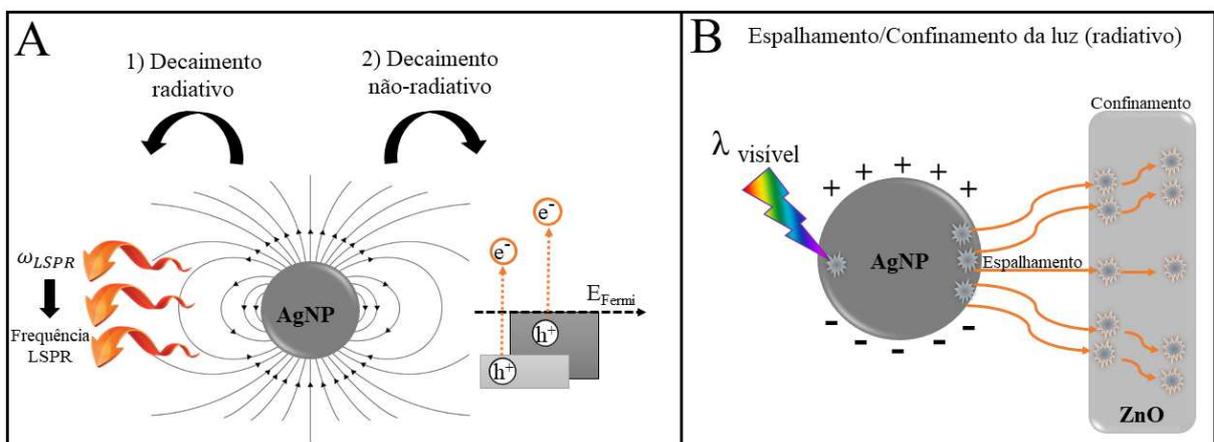
Na próxima seção serão apresentados os mecanismos principais de transferência de energia, que governam a intensificação dos processos de fotocatalise através da utilização dos catalisadores plasmônicos híbridos metal/semicondutor.

1.2.2.1 Mecanismos de transferência de energia metal-semicondutor

Desde os primórdios da fotocatalise plasmônica com trabalho de Awazu e colaboradores, em 2008, os esforços científicos para explicar os mecanismos envolvidos nos processos de fotocatalise plasmônica, que não são mutuamente dependentes, de forma que podem contribuir para o efeito global de forma isolada ou concomitante (FAN; LEUNG, 2016). A forte absorção e o intenso espalhamento de luz desses materiais plasmônicos vêm acompanhados de outros fatores que contribuem para a eficiência do fotocatalisador híbrido, como a alta intensidade de campo próximo, efeitos plasmônicos de aquecimento e a geração abundante de transportadores de carga (WU, 2018). É como se o metal funcionasse como uma antena, que transmitisse e concentrasse cargas no semicondutor.

Com a excitação do fenômeno LSPR, há alta concentração de energia ao redor de nanopartículas metálicas e o decaimento dessa energia pode ocorrer de duas formas, como representado na Figura 6A. Pode ocorrer o decaimento radiativo, através da re-emissão (espalhamento) de fótons, e o decaimento não-radiativo, que se dá através da formação de transportadores de carga altamente energéticos (excitação energética de pares e^-/h^+ no metal), que podem induzir processos químicos e físicos ou decair na forma de calor (FAN; LEUNG, 2016). Trabalhos anteriores reportam detalhadamente os mecanismos envolvidos na transferência de energia entre metal e semicondutor, e três mecanismos são considerados majoritários, sendo um radiativo (espalhamento/confinamento de luz) e dois não radiativos (transferência ressonante de elétrons e injeção de elétrons quentes) (CUI *et al.*, 2014; CUSHING; BRISTOW; WU, 2015; WU, 2018). Na Figura 6B está representado o mecanismo radiativo de espalhamento/confinamento de luz.

Figura 6 - Formas de decaimento da energia no fenômeno LSPR e transferência de energia radiativa metal-semicondutor.



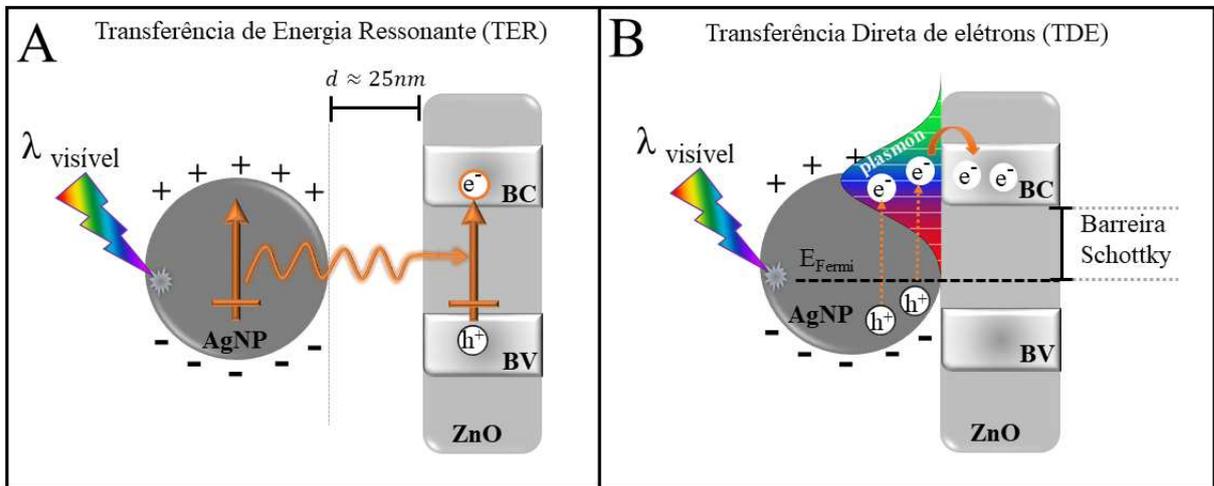
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

- A) Decaimento radiativo através do espalhamento de fótons com frequência LSPR e não-radiativo através da formação de espécie altamente energéticas através da excitação do par e^-/h^+ no metal; B) Mecanismo de intensificação óptica através da maior captura de fótons na presença de nanopartículas metálicas.

O mecanismo radiativo de espalhamento/confinamento de luz está relacionado a uma intensificação óptica. O fenômeno LSPR em suspensões coloidais é composto de absorção e espalhamento de luz (banda extinção LSPR) (WU, 2018). Nesse mecanismo as nanoestruturas plasmônicas atuam como se fossem “nanoespelhos”, ocorrendo múltiplas reflexões entre elas, capazes de prolongar o caminho dos fótons na estrutura metal/semicondutor, aumentando a taxa de fótons capturados, bem como aumentando a energia disponível para ativar o catalisador como um todo (FAN; LEUNG, 2016). Dessa forma, os fótons ficam confinados no semicondutor, aumento sua absorção de luz, promovendo uma separação de cargas mais eficiente. A contribuição desse mecanismo na intensificação do processo de fotocatalise plasmônica depende fortemente do tamanho da nanoestrutura utilizada, já que em nanoestruturas grandes (> 50 nm de diâmetro), o espalhamento é mais efetivo do que a absorção, enquanto em nanoestruturas pequenas sua contribuição é pequena (WU, 2018).

Os mecanismos de transferência de energia não-radiativos estão representados na Figura 7. O mecanismo de transferência de energia ressonante (TER) (Figura 7A) se baseia no forte momento de dipolo gerado através da excitação do efeito LSPR. A energia plasmônica no metal é transferida de forma não-radiativa para o semicondutor via interação dipolo-dipolo de campo próximo, gerando os pares elétron-buraco no semicondutor (WU, 2018). A TER pode ocorrer mesmo que haja distância ou algum material isolante (até ~25 nm) entre metal e semicondutor. Desse modo, a eficiência desse mecanismo é dependente da distância entre o material doador (metal) e o aceptor (semicondutor), e da sobreposição espectral entre a banda de ressonância de plásmons e a banda de absorção do semicondutor. Através da TER, ocorre alta concentração de campo eletromagnético na interface metal-semicondutor, intensificando o processo de separação de cargas. Esse processo pode ocorrer em energias tanto abaixo quanto acima do valor de E_{bg} do semicondutor (CUSHING *et al.*, 2012).

Figura 7 - Esquemas representativos dos mecanismos de transferência de carga metal-semicondutor não-radiativos.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

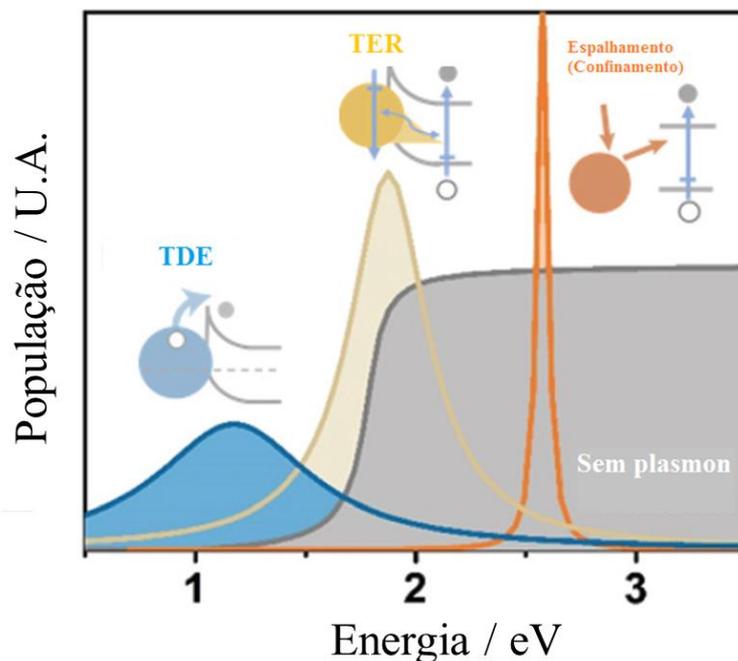
A) Mecanismo de transferência de energia ressonante B) Mecanismo de transferência direta de elétrons.

O terceiro mecanismo não-radiativo é o de transferência direta de elétrons, ou injeção de elétrons quentes. O efeito está relacionado ao decaimento não-radiativo dos plásmos, através da relaxação dos transportadores de carga em forma de calor, ocasionando aquecimento ao redor das nanoestruturas metálicas (CHEN, X. *et al.*, 2014). Elétrons são considerados quentes quando suas energias são maiores do que os níveis de excitação térmica e deve haver contato direto entre metal e semicondutor para que tal mecanismo aconteça (FAN; LEUNG, 2016). Existe uma barreira energética entre a o nível de Fermi do metal e a banda de condução do semicondutor chamada de Barreira Schottky que bloqueia a transferência de elétrons entre eles. Com a excitação LSPR, se os elétrons quentes possuírem energia suficiente, podem ultrapassar tal barreira e serem injetados na banda de condução do semicondutor, como mostra a Figura 7B. Tais elétrons quentes transferidos da excitação dos plásmos do metal possuem alta força de ação termodinâmica para promover reações redox, e menor taxa de recombinação de cargas quando comparado com os elétrons gerados diretamente pela transição inter-banda no semicondutor (WU, 2018). A eficiência do mecanismo TDE depende fortemente do contato metal-semicondutor, bem como do tamanho, forma e proximidade das nanopartículas plasmônicas (*hot spots*, que serão definidos na seção 1.2.3).

Os três mecanismos discutidos aqui podem contribuir de maneira isolada ou em conjunto na transferência de energia metal-semicondutor. Um trabalho reportado por Cushing e colaboradores em 2015, estudou teoricamente a contribuição de cada mecanismo na intensificação da fotoabsorção de luz solar por catalisadores híbridos metal-semicondutor

(CUSHING; BRISTOW; WU, 2015). Na Figura 8 está representado um gráfico, obtido pelos autores, da população dos estados excitados para cada mecanismo, em função da energia de defasagem dessas espécies. O tempo de defasagem da energia fotoexcitada é da ordem de fentosegundos e interfere na eficiência de absorção do catalisador híbrido. É válido ressaltar que tais resultados foram obtidos para uma única partícula, mas auxiliam na compreensão da eficiência de cada mecanismo para alcançar a intensificação máxima de fotoabsorção.

Figura 8 - Esquema representativo de onde cada mecanismo vai levar à fotoabsorção máxima do semiconductor.



Fonte: Adaptado de Cushing; Bristow e Wu (2015).

A forma como o fenômeno LSPR intensifica a fotoabsorção do semiconductor depende também do tamanho da nanopartícula, da posição do pico LSPR e da interface metal-semiconductor. De maneira geral, qualquer nanoestrutura plasmônica promove maior absorção de luz pelo semiconductor através do mecanismo de espalhamento/confinamento de luz. Analisando a Figura 8, nota-se que tal mecanismo não estende a região espectral de absorção de luz do semiconductor, mas aumenta a extensão da região de difusão de carga. Quando a energia de defasagem dos plásmons é maior do que a energia de band gap do semiconductor, maior a intensificação através desse efeito. Além disso, nanoestruturas com uma das dimensões maiores que 50 nm, e nanobastões, com diferentes razões de aspecto, são mais eficientes para

promover o mecanismo de espalhamento/confinamento de carga (CUSHING; BRISTOW; WU, 2015; WU, 2018).

Já o mecanismo TDE se caracteriza por nanopartículas que apresentam pequena energia LSPR, e a defasagem dos plásmons equilibra a intensidade e extensão da região de absorção de luz pelo semiconductor. De maneira geral, a TDE é o mecanismo que promove a maior intensificação quando se tem um semiconductor típico, com $E_{bg} \sim 3,1$ eV e metal com banda LSPR no visível. Nanoestruturas entre 10-20 nm promovem a maior eficiência, já que apresentam elétrons excitados com maior energia, fazendo com que os mesmos alcancem a interface metal-semiconductor antes de decair. Nanopartículas maiores, geram elétrons excitados de menor energia, que decaem antes de alcançarem a banda de condução do semiconductor. Já nanoestruturas muito pequenas, ~ 3 nm, apresentam fraca absorção de luz, e o amortecimento na superfície prejudica a transferência de elétrons (WU, 2018).

O mecanismo TER também pode contribuir de forma efetiva na separação de cargas no semiconductor, já que a forte concentração de campo eletromagnético promove defasagem ressonante intensa. A intensificação de campo ao redor das nanoestruturas é a principal consequência do efeito LSPR e desempenha papel importante na intensificação promovida pelos fotocatalisadores híbridos metal-semiconductor (CHEN, X. *et al.*, 2014). Tal mecanismo não depende do contato direto entre os materiais, mas pode ser mais eficiente quando a energia LSPR se encontra ao longo da energia de *band gap* do semiconductor. Nanopartículas de prata com máximo de extinção LSPR característico entre 380-450 nm apresentam boa superposição com as energias de *band gap* de semicondutores típicos, promovendo intensificação de processos de fotodegradação via TER (DE SOUZA; DOS SANTOS; CORIO, 2018).

Fotocatalisadores híbridos nanoestruturados podem ser obtidos de diversas maneiras, de modo que um ou mais mecanismos de transferência de energia possam ocorrer. Desenvolver catalisadores nos quais a interação metal-semiconductor seja efetiva, pode garantir maior eficiência nos processos de transferência de energia plasmônica. Existem na literatura trabalhos que reportam diferentes procedimentos de síntese para obtenção de materiais híbridos associando metal e semiconductor de diferentes maneiras, como metal (M) recoberto por uma camada de semiconductor (SC), designado como M@SC; nanoestruturas de SC decoradas com nanopartículas metálicas, ou associação dos dois materiais, sem tamanho ou forma específicos (LIU, X. *et al.*, 2017).

A aplicabilidade dos catalisadores híbridos em processos fotoquímicos é crescente e envolve os mais diversos arranjos metal-semiconductor. Souza e co-autores utilizaram catalisadores híbridos Ag/TiO₂ e Ag@SiO₂/TiO₂ na fotodegradação no visível de fenol

(SOUZA;SANTOS; CORIO, 2018). Os autores demonstraram através de um trabalho teórico-experimental que o intenso campo eletromagnético devido ao efeito LSPR promoveu intensificação do processo de fotodegradação, mesmo com a presença da camada isolante de SiO₂. Os resultados confirmaram a predominância do mecanismo de transferência de carga ressonante, devido à alta intensidade de campo elétrico. Já o trabalho de Sun e colaboradores reportou a síntese de catalisadores híbridos Au@ZnO e sua aplicação na fotodegradação de diferentes corantes orgânicos sob luz visível (SUN, Y. *et al.*, 2016). Os resultados demonstraram intensificação do processo de fotodegradação devido à presença do ouro nanoestruturado e à transferência direta de elétrons para o ZnO. Wang e co-autores também atribuíram a eficiência catalítica do catalisador híbrido Ag/ZnO à transferência direta de elétrons metal-semicondutor na fotodegradação do corante Rodamina B sob luz visível (WANG; LIU; HAN, 2016). Nesse trabalho os autores também associaram a atividade catalítica à presença de defeitos na estrutura de ZnO, causados pela presença do metal plasmônico.

Outra consequência do fenômeno LSPR é a intensificação da espectroscopia vibracional Raman. Na próxima seção serão abordados conceitos fundamentais dessa técnica e do papel da ressonância de plásmons no seu aprimoramento.

1.2.3 Da espectroscopia Raman ao efeito SERS

A espectroscopia Raman intensificada por superfície, ou efeito SERS, do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* teve seu início nos anos 1970 e vem sendo aprimorada e aplicada em diversas áreas, inclusive no monitoramento de processos de fotodegradação. Como o próprio nome diz, o efeito SERS surgiu da espectroscopia Raman, que foi descoberta em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (LONG, 2003). Raman recebeu o prêmio Nobel em Física, em 1930, pelo seu trabalho relacionado ao espalhamento de luz e a descoberta do efeito que leva o seu nome (CHEN, X. *et al.*, 2014).

Quando há incidência de radiação monocromática em uma molécula, parte da radiação incidente é espalhada com mudança de frequência, que está relacionada com transições vibracionais da molécula. Essa é a base da espectroscopia Raman, que envolve o espalhamento inelástico de luz que é detectado e transformado em espectro vibracional. As moléculas possuem modos normais de vibração, característicos e únicos, responsáveis pelo perfil espectral de cada uma, como uma espécie de impressão digital (LONG, 2003; SALA, 2008).

Para compreender um pouco mais sobre o efeito Raman, é necessário conhecer as considerações matemáticas envolvidas no espalhamento da luz. Quando há incidência de luz,

campo elétrico incidente (\mathbf{E}) provoca uma variação do momento de dipolo induzido (\mathbf{P}) na molécula. Esse momento de dipolo é responsável pelo efeito Raman, e pode ser definido classicamente de acordo com a equação (7).

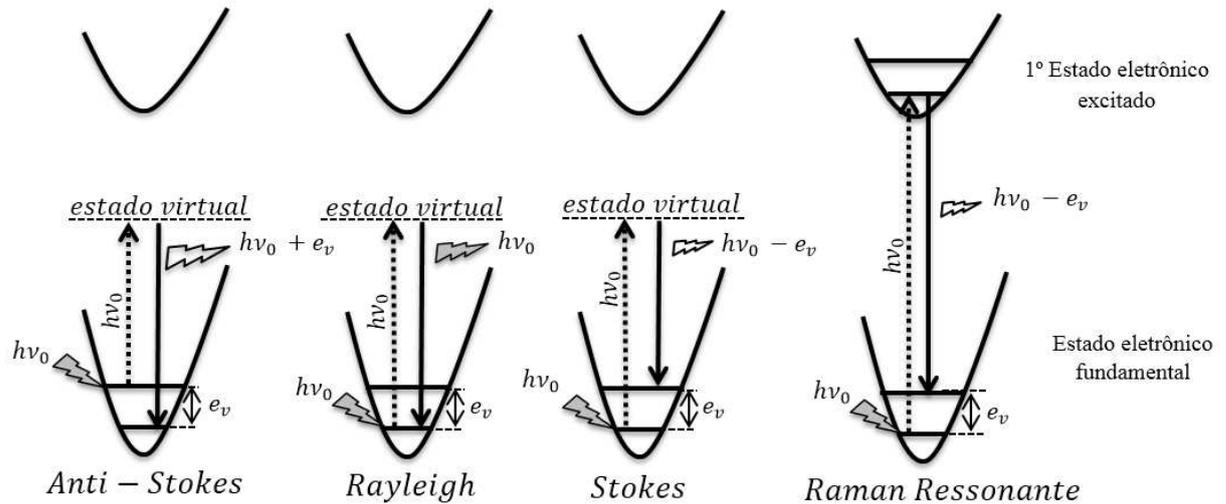
$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (7)$$

A grandeza “alfa” (α) que aparece na equação (7) é chamada de polarizabilidade, que é uma medida do quanto a nuvem eletrônica da molécula se deforma na presença de um campo elétrico. Tem-se então uma das regras de seleção da espectroscopia Raman: para que um modo vibracional tenha sinal Raman ativo, a incidência de campo elétrico deve provocar mudança na polarizabilidade da molécula (SALA, 2008). Através das definições matemáticas do vetor campo elétrico \mathbf{E} , da polarizabilidade α , de relações trigonométricas e manipulações matemáticas, como expansão em série de Taylor, o momento dipolar induzido pode ser escrito de acordo com a equação (8).

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cdot E_0 \cdot \{ \cos 2\pi t(\nu_0 + \nu_\nu) + \cos 2\pi t(\nu_0 - \nu_\nu) \} \quad (8)$$

Avaliando a equação (8), é possível identificar três tipos de espalhamento, que também estão representados na Figura 9. O espalhamento elástico da luz, também chamado de Espalhamento Rayleigh, é definido pelo primeiro termo do lado direito da equação (8), pois contém somente a frequência da radiação incidente (ν_0), sem nenhuma modificação. As definições matemáticas relacionadas ao espalhamento inelástico da luz, que contribuem efetivamente para o efeito Raman, estão no segundo termo do lado direito. As radiações espalhadas com frequência menor que a frequência incidente ($\nu_0 - \nu_\nu$), são referentes ao espalhamento Raman Stokes. Já aquelas espalhadas com frequência maior que a frequência incidente ($\nu_0 + \nu_\nu$) são referentes ao espalhamento Raman anti-Stokes.

Figura 9 – Esquemas representativos dos tipos de espalhamento da luz e do efeito Raman ressonante.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Para que as duas últimas formas de espalhamento inelástico contribuam para o momento de dipolo é necessário que a variação de polarizabilidade em função da coordenada normal de vibração q , $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$, seja diferente de zero, satisfazendo uma regra de seleção. Assim, deve haver variação da polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada q em relação à posição de equilíbrio (SALA, 2008).

Como representado na Figura 9, no espalhamento anti-Stokes, o fóton interage com a molécula em um estado vibracional excitado, atinge o estado virtual e retorna para o estado vibracional fundamental, originando um fóton espalhado com frequência $h\nu_0 + e_v$, maior do que a incidente. O estado virtual recebe esse nome pois o espalhamento Raman ocorre muito rápido (na ordem de femtosegundos $\sim 10^{-15}$ s), de modo que esse estado não corresponde a nenhum estado estacionário da molécula. No espalhamento elástico Rayleigh a molécula volta ao estado vibracional fundamental após interagir com o fóton, de modo que o fóton é espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Stokes, o fóton colide com a molécula no estado vibracional fundamental, que passa para um estado virtual e decai ao espalhar um fóton para um estado vibracional excitado de energia e_v . O fóton é espalhado com energia $h\nu_0 - e_v$, menor que a do fóton incidente $h\nu_0$ (SALA, 2008).

A intensidade das bandas geradas através do efeito Stokes é maior do que as oriundas pelo efeito anti-Stokes. A incidência de radiação no efeito Anti-Stokes ocorre no primeiro estado vibracional excitado, onde há um número muito menor de moléculas do que no

estado fundamental, segundo a distribuição de estados de Boltzmann. Desse modo, a quantidade de luz espalhada é também menor, reduzindo a intensidade das bandas. O efeito Raman depende do número de espalhadores, ou seja, do número de moléculas que têm sua polarizabilidade modificada devido à incidência de irradiação e, conseqüentemente, espalham a luz inelasticamente. Devido a esse fato, a seção de choque Raman é muito baixa, fazendo com que o próprio efeito Raman seja fraco.

Uma das formas de se obter intensificação do efeito Raman é através de condições de ressonância com a radiação excitante. Se a energia da radiação excitante coincidir com a energia necessária para que ocorra alguma transição eletrônica na molécula, uma condição de ressonância entre transições vibracionais e eletrônicas é estabelecida, ocasionando a intensificação de alguns modos vibracionais da molécula (ANDO, 2005; SALA, 2008). Esse é o princípio do efeito Raman ressonante, que também está representado na Figura 9.

No efeito Raman normal, a energia da radiação incidente não é suficiente para atingir estados eletrônicos excitados da substância em estudo. Dentro desse contexto, caso a frequência da radiação incidente seja suficiente para atingir o estado eletrônico excitado da molécula, o fóton espalhado terá intensidade maior do que no efeito Raman normal. Não há nenhuma alteração de frequência nos espectros, tendo em vista que o processo envolve somente a diferença de energia entre o estado vibracional inicial e final do estado eletrônico fundamental (SALA, 2008). Tratando-se de corantes, que são moléculas que apresentam absorção na região do visível, a utilização de lasers no visível para obtenção dos espectros pode promover a intensificação de bandas atribuídas ao grupo cromofórico da molécula, dando origem à espectros Raman Ressonante intensos e com excelente reação sinal-ruído (HILDEBRANDT; STOCKHURGER, 1984).

Outra forma de intensificar o efeito Raman é através do efeito SERS e das nanopartículas metálicas que possuem o efeito LSPR. Foi em 1974 que Fleischmann e colaboradores reportaram pela primeira vez medidas de espectroscopia Raman da molécula de piridina adsorvida em eletrodo de prata modificado eletroquimicamente (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). Com o intuito de aumentar o número de moléculas adsorvidas no eletrodo, os autores realizaram ciclos de oxirredução para aumentar a área superficial do mesmo, e utilizando uma solução aquosa de piridina ($5,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}) em KCl ($0,1$ mol dm^{-3}), obtiveram um espectro com ótima relação sinal-ruído. A intensificação do sinal do espectro da piridina foi de seis ordens de grandeza, enquanto a intensificação esperada devido ao aumento na rugosidade do eletrodo era três vezes menor (JEANMAIRE; DUYNE,

1977; ALBRECHT; CREIGHTON, 1977). A partir de então estava descoberto o efeito SERS e a baixa sensibilidade do efeito Raman não era mais um problema.

Tendo em vista que a grande intensificação promovida pelo efeito SERS não tinha sido prevista teoricamente antes de sua descoberta, houve um grande empenho da comunidade científica a fim de descobrir os mecanismos envolvidos na intensificação do sinal Raman pelas superfícies metálicas. Dois mecanismos principais são utilizados para elucidar tal efeito: o eletromagnético e o químico (CORIO *et al.*, 1999). Porém o mecanismo eletromagnético, devido à excitação LSPR pode ser considerado o principal responsável pela intensificação do sinal Raman e trouxe como consequências a possibilidade de prever a forte dependência do efeito SERS com as dimensões e natureza de nanoestruturas metálicas, tornando-o fortemente relacionado com a *nanociência*, tendo em vista que o tamanho ideal das partículas metálicas para uso como substratos SERS é de poucas dezenas de nanômetros (CHEN, X. *et al.*, 2014). Devido ao efeito LSPR, a intensidade Raman de moléculas adsorvidas em materiais plasmônicos pode ser intensificada da ordem de 10^3 à 10^5 vezes, ou atingir intensificação ainda maior, da ordem de 10^6 à 10^{11} vezes, quando se tem um conjunto de nanopartículas acopladas (CHEN, X. *et al.*, 2014).

Como dito anteriormente, através das definições matemáticas apresentadas na seção 1.2.1, um aspecto importante do efeito LSPR é a forte intensificação de campo elétrico nas proximidades das nanopartículas metálicas. É possível definir quantitativamente um fator de intensificação da intensidade de campo local (FIICL), que mede a mudança de intensidade do campo eletromagnético com relação a um local sem a presença do metal (CHEN, X. *et al.*, 2014). Como a intensidade de campo local em um determinado ponto é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico naquele ponto, o FIICL pode ser definido de acordo com a equação (9) sendo que $E_0(r, \omega)$ se refere ao campo elétrico incidente.

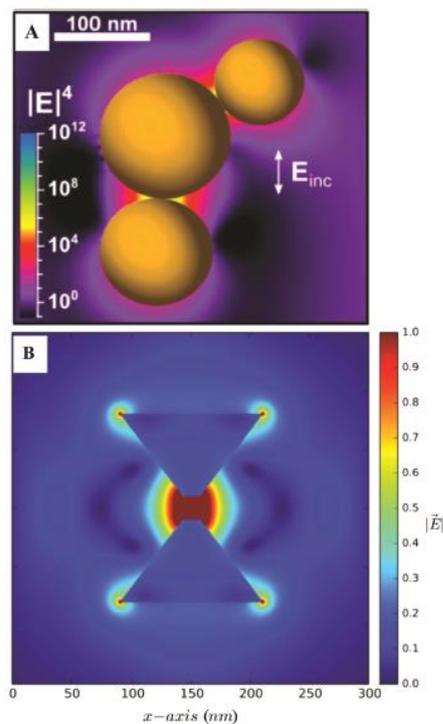
$$FIICL(r, \omega) = \left| \frac{E(r, \omega)}{E_0(r, \omega)} \right|^2 \quad (9)$$

Tendo em vista que o FIICL depende do local e frequência da luz, a composição química, tamanho e forma da nanoestrutura também influenciam no fator de intensificação. Quanto mais complicada a forma do material, mais difícil de determinar o fator de intensificação em determinado ponto. De maneira geral, o aumento no tamanho da nanopartícula, gera alargamento e deslocamento da banda LSPR para maiores comprimentos de onda, diminuindo drasticamente o FIICL devido ao efeito de amortecimento (CHEN, X. J.

et al., 2014). Considerando uma nanoesfera metálica sozinha, o valor de FIICL é relativamente baixo, atingindo valores da ordem de 10^3 , mas quando há o acoplamento ou agregação de nanopartículas metálicas, o fator de intensificação de campo pode atingir valores maiores ($\sim 10^5$). As regiões entre nanopartículas agregadas onde ocorre essa grande intensificação de campo são conhecidas como “*hot spots*” e são os principais responsáveis pelo mecanismo de intensificação eletromagnético do efeito SERS, aderindo alta sensibilidade à técnica, possibilitando a detecção em regime de uma única molécula (NIE; EMORY, 1997; KNEIPP *et al.*, 1997).

A formação de *hot spots* depende do formato e da proximidade entre as nanoestruturas plasmônicas. Na Figura 10 está apresentada uma simulação computacional para nanoesferas (Figura 10A) e nanoprismas (Figura 10B). Nota-se que na região de contato entre as nanoestruturas a intensificação de campo é máxima. Além disso, no caso dos prismas, os vértices das nanoestruturas também apresentam alta intensificação de campo eletromagnético. De maneira geral, poucas moléculas se encontram nos *hot spots*, mas são elas que contribuem efetivamente para o sinal SERS (BROOKS *et al.*, 2018; CHEN, X. *et al.*, 2014).

Figura 10 - Simulação computacional da formação de *hot spots* em nanoestruturas metálicas acopladas.



Fonte: Adaptado de Brooks *et al.* (2018).

Considerando um molécula situada em um *hot spot*, submetida à incidência de campo elétrico, o fator de intensificação SERS (FI), aumenta com a quarta potência do campo elétrico, tendo em vista que são considerados FIICL do fenômeno LSPR oriundo da radiação incidente (ω) e da radiação espalhada pela molécula (ω_s). Desse modo, considerando a aproximação demonstrada na equação (10), o fator de intensificação SERS (FI_{SERS}) pode ser definido segundo a equação (11).

$$FI_{SERS} = FIICL(\omega) \times FIICL(\omega_s) \approx FIICL(\omega)^2 \quad (10)$$

$$FI_{SERS} = \left| \frac{E(r, \omega)}{E_0(r, \varepsilon)} \right|^4 \quad (11)$$

O Fator de Intensificação SERS depende dos mesmos fatores citados para o FIICL oriundo do LSPR. Através das Equações (10) e (11) observa-se que se a intensificação FIICL for da ordem de 10^2 vezes, o sinal Raman da molécula terá intensificação de 10^8 vezes, devido ao efeito SERS. Como demonstrado na equação (2) o campo local oriundo do fenômeno LSPR decai proporcionalmente à r^3 , de maneira que o fator de intensificação SERS é proporcional a r^{-12} , indicando que o sinal decai rapidamente à medida que se afasta da superfície metálica. Assim, o efeito SERS é fortemente dependente da proximidade das moléculas com a superfície do substrato utilizado na intensificação do sinal. Apenas moléculas adsorvidas ou muito próximas à superfície metálica apresentam intensificação de alta magnitude no espectro SERS (CHEN, X. *et al.*, 2014; RU; ETCHEGOIN, 2009).

Enquanto o mecanismo eletromagnético contribui fortemente para a intensidade do sinal, o mecanismo químico possui influência menor na intensificação absoluta, mas atua de forma direta nas intensidades relativas e nas posições das bandas, sendo dependente do contato entre a molécula e a nanopartícula. Basicamente, são dois tipos de intensificação química. Um deles está relacionado ao aumento da seção de choque Raman, devido ao aumento na polarizabilidade das moléculas com o processo de adsorção. A segunda abordagem é o mecanismo de transferência de carga promovido por fótons. Nesse caso, ocorre transferência de carga entre o metal e a molécula adsorvida, originando um estado excitado do conjunto molécula-metal. Esse mecanismo se assemelha à intensificação oriunda do efeito Raman ressonante, porém a ressonância ocorre entre a radiação incidente e ao sistema da molécula adsorvida (molécula-metal), e não apenas com transições eletrônicas da molécula sozinha (CHEN, X. *et al.*, 2014).

Dentro desse contexto, a espectroscopia vibracional Raman é uma ferramenta promissora, que vem sendo muito utilizada em diversos campos da ciência, incluindo a fotocatalise (CHEN, X. et al., 2014). A espectroscopia eletrônica no UV-VIS é comumente utilizada para monitorar a fotodegradação de corantes, porém através da espectroscopia Raman, é possível obter informações mais detalhadas acerca da formação de novas espécies durante o processo de fotodegradação (SOUZA; CORIO, 2014). A possibilidade de intensificação do sinal Raman através dos efeitos Raman Ressonante e SERS conferiu certo caráter analítico à técnica, aderindo maior sensibilidade e precisão aos resultados. Além disso, pode ocorrer a intensificação do sinal através dos dois efeitos simultaneamente, SERS e Raman ressonante, dando origem à espectros SERRS (Surface Enhanced Resonant Raman Spectroscopy).

Na fotodegradação de corantes, que é o foco do presente trabalho de doutorado, à medida que as moléculas dos corantes vão sendo degradadas, ocorre a diminuição na concentração do corante, bem como a formação de intermediários e produtos de degradação possivelmente fluorescentes. Esse comportamento pode acarretar grande perda do sinal Raman, seja pela queda na concentração (reduzindo o número de espalhadores) ou pela forte fluorescência das moléculas formadas, mascarando as bandas características das espécies analisadas. Dentro desse contexto, a utilização do efeito SERS, por exemplo, é de grande valia na análise vibracional das amostras degradadas.

A presença de nanoestruturas metálicas plasmônicas pode promover a supressão da fluorescência de certas moléculas orgânicas, como corantes, possibilitando a observação mais clara das bandas Raman da molécula (DULKEITH *et al.*, 2002). Espectros Raman das alíquotas degradadas, onde a concentração das espécies de interesse é baixa, podem ser obtidos através do efeito SERRS, utilizando nanopartículas metálicas e radiação incidente que coincida com transições eletrônicas do corante degradado. Assim, é possível observar mudanças espectrais relevantes para atestar a ocorrência da fotodegradação.

Na próxima seção serão apresentados importantes aspectos sobre a fotodegradação de corantes, como fatores que influenciam a eficiência catalítica e a cinética da reação de fotodegradação. Também serão apresentadas as características dos corantes utilizados como moléculas de prova no presente trabalho de doutoramento.

1.3 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

Corantes têxteis são compostos orgânicos coloridos, pois absorvem luz visível em determinado comprimento de onda, apresentando grande estabilidade em água. Sua complexa

estrutura química é muitas vezes formada por anéis aromáticos conjugados, caracterizando um sistema com alta deslocalização de elétrons, que contribui para a resistência desses compostos aos processos usuais de biodegradação. Mesmo em baixas concentrações (< 1 ppm) resíduos de corantes têxteis são visíveis em águas residuais, sendo extremamente prejudiciais à qualidade da água e aos organismos aquáticos (CHIU *et al.*, 2019). Estima-se que cerca de 10 a 15% dos corantes são descartados em águas residuais durante processos de aplicação nas indústrias (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018). A resolução do Conama nº 430, de 2011, que diz respeito aos padrões de lançamento de efluentes, não estipula valor de referência máximos para o parâmetro de cor, estabelecendo que a presença do efluente não pode ocasionar alterações nas características originais do receptor, como a mudança na coloração, por exemplo. Devido à resistência dessas moléculas à biodegradação, a fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente utilizada de maneira eficiente na fotodegradação de vários tipos de corantes.

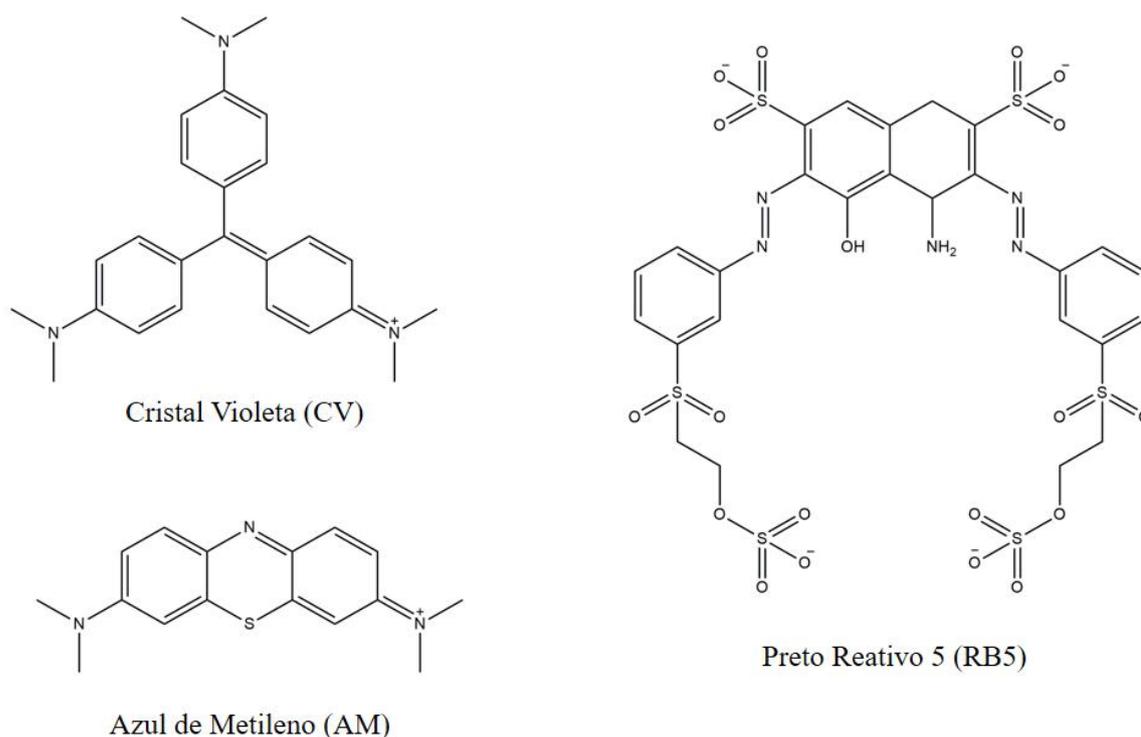
Corantes naturais são utilizados para tingimentos têxteis há mais de 5000 anos, enquanto corantes sintéticos surgiram no século 19, tornando-se mais utilizados do que os naturais (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018). A estrutura química do corante determina sua cor e suas propriedades, de modo que eles podem ser classificados de acordo com os grupos funcionais que apresenta, sua cor e aplicabilidade. Moléculas de corantes possuem dois grupos característicos em sua estrutura. Os grupos cromofóricos são responsáveis pela cor, e são constituídos de grupos aromáticos conjugados que possuem sistemas de elétrons deslocalizados. Tais grupos cromofóricos são os responsáveis pela habilidade dos corantes em absorver radiação, sendo a parte insaturada da molécula, geralmente presente na forma de anéis aromáticos ou grupos azo ($N=N$). Já os grupos auxocromos são responsáveis pela interação do corante com a fibra, através de grupos como CO, NO₂, SO₄, entre outros (ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015). Corantes possuem uma diversidade de estruturas e podem ser classificados de diversas formas, de acordo com sua estrutura química e forma de interação com o substrato. Na indústria têxtil destacam-se corantes ácidos, básicos, diretos, azo, reativos, dispersos e mordentes, sendo os do tipo azo os mais utilizados e fabricados, correspondendo a cerca de 60% dos corantes em indústrias têxteis (CHIU *et al.*, 2019; GUPTA, 2009).

Os corantes também podem ser classificados segundo sua carga quando ionizados em solução, podendo ser catiônicos ou aniônicos. A carga desempenha papel fundamental na interação do corante com o catalisador utilizado, influenciando na eficiência da fotodegradação, como será discutido mais adiante. A maioria dos corantes catiônicos apresenta em sua estrutura o cátion N⁺ quando dissociados. Dentro os corantes catiônicos mais utilizados em processos de fotodegradação, tem-se azul de metileno (AM), rodamina-6G (R6G), cristal violeta (CV), entre

outros. Os aniônicos se enquadram nos grupos de corantes diretos, ácidos e reativos, estando entre os mais utilizados eosyn Y (EY), Vermelho ácido 14 (acid red 14 - AR14) e alaranjado de metila (methil orange - MO) (CHIU *et al.*, 2019).

Na presente tese foram utilizados nos testes de fotodegradação os corantes catiônicos azul de metileno (AM) e cristal violeta (CV) e o corante aniônico preto reativo 5 (RB5, do inglês *Reactive Black 5*), cujas estruturas estão representadas na Figura 11. Os corantes AM e CV são muito utilizados em processos de fotodegradação devido à estabilidade e simplicidade molecular deles. São ambos carregados positivamente em solução e apresentam o mesmo grupo funcional catiônico $=N(CH_3)_2^+$ (ABDEL-KHALEK; MAHMOUD; ZAKI, 2018; JI *et al.*, 2018; WEYERMANN *et al.*, 2009). Além disso os espectros vibracionais Raman normal e SERRS de AM e CV já foram reportados na literatura, com as devidas atribuições dos modos vibracionais (CAÑAMARES *et al.*, 2008; XIAO; MAN, 2007).

Figura 11 – Estrutura das moléculas dos corantes utilizados nos testes de fotodegradação.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

O RB5 é um corante diazo, que possui dois grupos cromóforos do tipo $-N=N-$, separados por um grupamento aromático naftil, que contribui para deslocalização dos elétrons π na estrutura do corante (SOLTANI; ENTEZARI, 2013). O RB5 pertence à classe dos corantes

reativos, pois interage com as fibras têxteis através de ligações covalentes, promovidas pelos grupamentos auxocromos (SO_4 , SO_3 , OH e NH_2) (GUPTA, 2009). Existem publicações relacionadas ao espectro vibracional Raman do corante RB5 aderido em material têxtil, porém um estudo mais aprofundado e em solução aquosa se faz necessário e foi realizado nessa tese de doutorado, juntamente com resultados previamente obtidos (SANTOS, 2016).

Os três corantes aqui estudados vêm sendo amplamente utilizados em testes de fotocatalise plasmônica. Lee e colaboradores (2019) aplicaram nanocompósitos plasmônicos de ZnO/Au/Pd na fotodegradação do AM, utilizando lâmpada de xenônio com filtro UV, para promover incidência de luz visível (LEE, S. *et al.*, 2019). Ahmed e co-autores publicaram a fotodegradação do CV na presença de catalisador híbrido AgBr-ZnO, sob incidência de lâmpada de filamento de tungstênio como fonte de irradiação no visível (ABDEL-KHALEK; MAHMOUD; ZAKI, 2018). Já o corante RB5 foi recentemente utilizado como molécula de prova no trabalho de Lee e colaboradores, na presença do minério ilmenita como catalisador e luz solar como fonte de irradiação (LEE R. *et al.*, 2017).

A fotodegradação de corantes envolve mecanismos diferentes, e alguns fatores influenciam na eficiência do processo. Além disso, aspectos cinéticos são importantes na avaliação da velocidade de fotodecomposição, além de gerar parâmetros comparativos entre diferentes catalisadores. Esses aspectos serão apresentados nas próximas seções da presente tese.

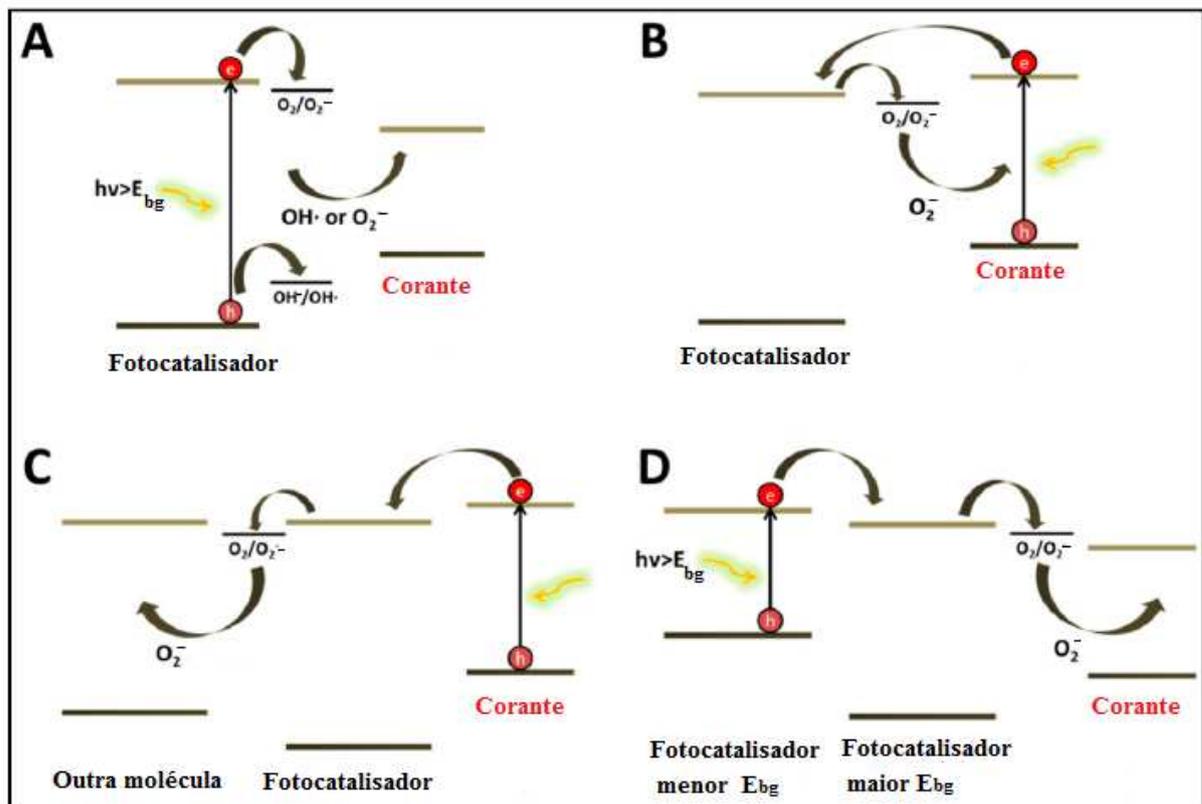
1.3.1 Mecanismos e fatores que influenciam o processo de fotodegradação

As primeiras duas décadas de estudos da fotodegradação de corantes envolveu a utilização de semicondutores típicos, principalmente TiO_2 , sob incidência de luz ultravioleta (ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015). Com o desenvolvimento dos processos de fotocatalise heterogênea, buscando maior viabilidade fotoquímica do processo, garantindo eficiência, fontes de irradiação no visível e novos catalisadores começaram a ganhar espaço. Quando se trata de corantes, que são moléculas que absorvem na região do visível, a separação de cargas e formação das espécies reativas pode ocorrer de diferentes maneiras, dependendo do sistema estudado e do objetivo da fotodegradação.

Na Figura 12 estão apresentados os mecanismos principais que podem estar envolvidos na fotodegradação de corantes. De maneira similar ao que foi discutido para os mecanismos de transferência de carga em fotocatalisadores plasmônicos híbridos, tais mecanismos podem ocorrer de maneira isolada ou concomitante. Na Figura 12A está

apresentado o mecanismo típico de fotodegradação de corante, na presença de semicondutor e UV. De maneira geral, a incidência de luz com energia maior que o E_{bg} do semicondutor, promove a separação de cargas e a posterior formação das espécies reativas, sendo os radicais hidroxila predominantes no ataque à molécula de corante e posterior quebra da mesma (ÖZEN, ALIMET SEMA *et al.*, 2005). Tal processo é considerado um mecanismo de fotodegradação direta.

Figura 12 – Mecanismos envolvidos em processos de fotodegradação envolvendo corantes.



Fonte: Adaptado de (ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015).

A) Fotocatálise; B) Sensibilização do corante seguida pela fotodegradação; C) sensibilização do corante seguida pela redução de uma outra molécula; D) fotodegradação através de catalisadores acoplados, sob fonte de luz visível.

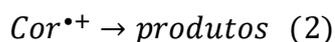
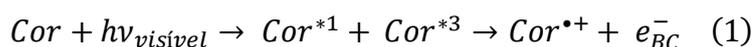
A fotodegradação do corante pode ocorrer através de um mecanismo de auto-sensibilização, como demonstrado na Figura 12B. Esse mecanismo prevê que a molécula de corante absorve a radiação incidente e, em seguida, ocorre uma transferência de carga da molécula excitada do corante para a banda de condução do semicondutor. Esse processo resulta em um cátion radical instável da molécula de corante, que sofre o ataque das espécies reativas geradas no semicondutor. Esse mecanismo foi utilizado para explicar a rápida fotodecomposição do AM sob luz visível, com relação à eficiência sob luz UV (BOERIGTER

et al., 2016; YAN *et al.*, 2006). De maneira geral, o mecanismo de auto-sensibilização predomina quando a energia não é absorvida pelo catalisador, mas apresenta correlação com o espectro de absorção do corante (ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015).

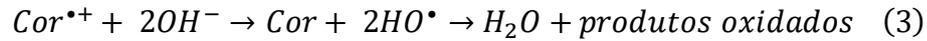
O terceiro mecanismo demonstrado na Figura 12C também envolve a absorção de luz pela molécula de corante, porém os elétrons transferidos para o semiconductor são utilizados para reduzir outra molécula. Tal mecanismo é conhecido como fotodegradação sensibilizada por corante e é considerado um mecanismo de fotodegradação indireto (CHIU *et al.*, 2019; ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015). Uma das formas de obter esse mecanismo é utilizar um corante que possua alta interação com o fotocatalisador, para agir como sensibilizador e fotodegradar outro corante ou poluente que não interaja efetivamente com o catalisador. Zhao e colaboradores (2016) utilizaram a auto-sensibilização do corante rodamina-B para promover a fotodegradação do corante alaranjado de metila, na presença de fotocatalisadores nanoestruturados. (ZHAO, H. *et al.*, 2016).

O último mecanismo esquematizado na Figura 12D está relacionado à utilização de catalisadores híbridos, entre semicondutores típicos e materiais que possibilitem a absorção de luz no visível, como os materiais plasmônicos. Nesse mecanismo o material com menor valor de energia de *band gap* (ou que promova transferências de carga sob luz visível) promove a separação de cargas no semiconductor com maior valor de E_{bg} que, por sua vez promove o ataque à molécula de corante. Tratando-se de catalisadores plasmônicos híbridos, a transferência de carga metal-semiconductor pode ocorrer de diversas maneiras, como discutido na seção 1.2.2.1, gerando as espécies reativas que vão promover a fotodegradação da molécula do corante.

Um mecanismo geral para descrever a fotodegradação de corantes sob luz visível pode ser representado pelas reações abaixo. Considera-se tanto a auto-sensibilização do corante quanto a degradação direta pelas espécies reativas. Inicialmente, as moléculas de corante absorvem a luz visível incidente e são excitadas aos estados singleto e/ou tripleto, seguido pela injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor em questão (reação 1). Em seguida o cátion instável se decompõe em produtos de degradação (reação 2).



O cátion do corante pode ainda reagir com ânions hidroxila, gerando os radicais hidroxila e formando produtos oxidados (reação 3). Além disso $Cor^{\bullet+}$ pode ainda ser degradado pelos radicais reativos originados pela ativação do fotocatalisador (reações 4 e 5).



A ocorrência dos mecanismos apresentados na Figura 11 vai depender do sistema estudado, incluindo alguns fatores que interferem de maneira significativa na fotodegradação de corantes. A concentração do corante em solução é um dos fatores que influenciam a fotodecomposição. Quanto maior a concentração da solução, mais intensa é a coloração, tornando mais difícil a penetração da luz, para promover a ativação do catalisador. Desse modo, quanto maior a concentração do corante, menor a eficiência do processo (CHIU *et al.*, 2019; LEONG *et al.*, 2018). Outro fator crucial nos processos de fotodegradação é a temperatura. De maneira geral, quanto maior a temperatura da suspensão corante-catalisador, maior a agitação das moléculas e mais rápida é a reação de degradação. A intensidade da fonte de luz utilizada também influencia na cinética do processo. Fontes de luz com potências mais altas, como lâmpadas de filamento de tungstênio (100W), tendem a promover aquecimento da suspensão, acelerando o processo de fotodegradação. A região de emissão da lâmpada também contribui efetivamente para a eficiência da fotodegradação, tendo em vista que a condição de ressonância que pode ser estabelecida entre a lâmpada e as espécies envolvidas irá ditar qual mecanismo predomina na fotodegradação do corante e, no caso da fotocatalise plasmônica, na transferência de carga metal-semicondutor (CHIU *et al.*, 2019; SOUZA; SANTOS; CORIO, 2018).

De maneira geral, as reações fotocatalíticas heterogêneas são compostas por duas etapas consecutivas. Primeiramente as moléculas de corante interagem com o catalisador e são adsorvidas em sua superfície e só então o processo de fotodegradação começa. Desse modo, a interação entre as moléculas de corante e o fotocatalisador influencia diretamente a eficiência do processo de fotodegradação. As características da superfície do catalisador e a estrutura da molécula de corante afetam suas interações. Dois tipos de interações são importantes: ligação direta e interações eletrostáticas. Existe a formação de uma dupla camada elétrica entre a superfície do catalisador e a suspensão como um todo, que se altera com a adsorção molecular do corante. A primeira camada é a superfície carregada do fotocatalisador e a primeira monocamada molecular, que gera um campo eletrostático que afeta as moléculas de corante em solução. A segunda camada está associada às moléculas de corante que se difundem na solução sob a influência da atração eletrostática, que decai rapidamente com a distância em relação à superfície. Dentro desse contexto, se a camada elétrica na superfície do catalisador for negativa,

haverá maior interação com moléculas de corantes catiônicos, tornando o processo de fotodegradação mais eficiente. Por outro lado, se ambos apresentarem a mesma carga superficial ocorrerá repulsão eletrostática, que dificultará as transferências de carga e o ataque das espécies reativas (CHIU *et al.*, 2019).

Trabalhos reportados na literatura demonstraram a influência da interação eletrostática corante-fotocatalisador na eficiência catalítica. Ji e colaboradores (2018), por exemplo, reportaram a fotodegradação de corantes na presença de nanopartículas de prata. Os autores demonstraram que as nanopartículas de prata carregadas negativamente se mostraram mais eficientes na fotodegradação de corantes catiônicos, do que aniônicos, comprovando a influência da interação eletrostática no processo (JI *et al.*, 2018).

Tendo em vista que processos de catálise têm como intuito aumentar a velocidade de reações químicas, a cinética envolvida na fotodegradação de corantes é de extrema importância para obtenção de parâmetros que tragam informação sobre a velocidade da fotodecomposição. Na próxima seção será realizada uma breve discussão a cerca das leis cinéticas que predominam nesses processos e as características de cada uma.

1.3.2 Cinética de reação

Qualquer processo de catálise envolve a utilização de um catalisador que promove aumento na velocidade de uma reação. Considerando a fotodegradação de poluentes, um processo fotocatalítico possui como principal característica a habilidade em degradar a molécula de interesse o mais rápido possível, sob incidência de radiação e na presença de um fotocatalisador (ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2015). Dessa forma, a cinética química desempenha um papel importante na interpretação dos resultados obtidos através dos experimentos de fotocatalise heterogênea. De maneira geral, os experimentos são monitorados através de mudanças em alguma propriedade fácil de medir da substância em função do tempo de exposição à radiação (GAYA, 2014). O monitoramento pode ser realizado via alterações na concentração, cor ou massa, por exemplo.

Em processos de fotodegradação de corantes a queda na concentração das moléculas em solução é monitorada a partir de quedas na intensidade da banda de absorção máxima, na região do visível, através da espectroscopia no UV-VIS. Por se tratar de uma solução suficientemente diluída, a intensidade de absorção de luz segundo a Lei de Lambert-Beer pode ser aproximada pela própria concentração da espécie envolvida. Usualmente utiliza-

se a expressão da equação (12) para determinar a eficiência de degradação com o passar do tempo de irradiação:

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (12)$$

onde A_0 e A_t se referem à absorvância da solução em $t=0$ e depois de um certo tempo de irradiação. Alguns cuidados devem ser tomados com o monitoramento da banda no visível, tendo em vista que alguns comportamentos espectrais podem gerar resultados falso-positivos. Deslocamentos da banda no visível podem estar relacionados com a agregação das moléculas, devido à formação ou quebra de dímeros ou trímeros. Já a queda na intensidade da banda pode ocorrer devido à fotossensibilização do corante, gerando espécies incolores através de processos de oxi-redução. É importante observar se houve o aparecimento de novas bandas e, além disso, a espectroscopia vibracional é uma grande aliada para complementar os resultados de espectroscopia no UV-VIS, já que demonstra com maior clareza as modificações na estrutura da molécula durante a fotodegradação.

Para quantificar a atividade fotocatalítica heterogênea em termos de velocidade, o modelo de adsorção mais utilizado é o de Langmuir-Hinshelwood (L-H), que leva em consideração uma constante de adsorção termodinâmica, relacionada com a adsorção das moléculas na superfície do catalisador, e a própria constante de velocidade da reação (CHIU *et al.*, 2019). Tendo em vista que em processos de fotocatalise heterogênea a concentração de catalisador permanece inalterada e a água está em excesso, apenas a concentração de corante tem influência na cinética de reação, de modo que se tem pseudo-leis de velocidade. Desse modo, considerando a reação corante \rightarrow produtos ($C \rightarrow P$), uma expressão geral para a lei de velocidade pode ser expressa como:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^n \quad (13)$$

onde k é a constante de velocidade e a potência n está relacionada à pseudo-ordem de reação (GAYA, 2014).

Processos de fotodegradação de corantes vêm sendo descritos por leis de ordem zero, primeira e segunda ordens, sendo os dois primeiros mais comuns. Além disso, é usual encontrar a denominação “pseudo” acompanhando a ordem cinética devido à reagentes em

excesso, que passam a ter sua concentração aproximadamente constante durante o processo, não influenciando na velocidade. Quando a concentração do corante é alta, promovendo grande cobertura da superfície do catalisador, havendo saturação da mesma, mudanças na concentração não alteram a velocidade de reação, de modo que a lei de cinética é de pseudo-ordem zero e pode ser expressa como:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k \quad (14)$$

Ou ainda:

$$d[C] = -kdt \quad (15)$$

Integrando dos dois lados, entre os limites de concentração inicial e após o tempo t , $[C]_0$ e $[C]_t$, e entre $t=0$ e t , tem-se:

$$\int_{[C]_0}^{[C]_t} d[C] = -k \int_{t=0}^t dt \quad (16)$$

$$[C]_t - [C]_0 = -kt \quad (17)$$

O valor da constante de velocidade k é o coeficiente angular da reta gerada a partir do gráfico $[C]_t - [C]_0$ vs t .

Por outro lado, para baixas concentrações de corante, tem-se predominância da lei cinética de pseudo-primeira ordem, sendo a velocidade da reação proporcional à concentração:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (18)$$

Ou ainda:

$$\frac{d[C]}{[C]} = -kdt \quad (19)$$

Integrando dos dois lados, entre os limites de concentração inicial e após o tempo t , $[C]_0$ e $[C]_t$, e entre $t=0$ e t , tem-se:

$$\int_{[C]_0}^{[C]_t} \frac{d[C]}{[C]} = -k \int_{t=0}^t dt \quad (20)$$

$$\ln\left(\frac{[C]_t}{[C]_0}\right) = -kt \quad (21)$$

O valor da constante de velocidade k é o coeficiente angular da reta gerada a partir do gráfico $\ln\left(\frac{[C]_t}{[C]_0}\right)$ vs t .

A maioria dos processos de fotodegradação de corantes segue lei cinética de pseudo-primeira ordem, porém também podem ser observadas leis de pseudo-ordem zero e, com menor frequência, de pseudo-segunda ordem ou leis fracionárias, como de ordem $\frac{1}{2}$. As condições experimentais juntamente com a avaliação do melhor ajuste linear, segundo a correlação dos pontos experimentais, são um bom indicativo da lei cinética que governa a fotodegradação.

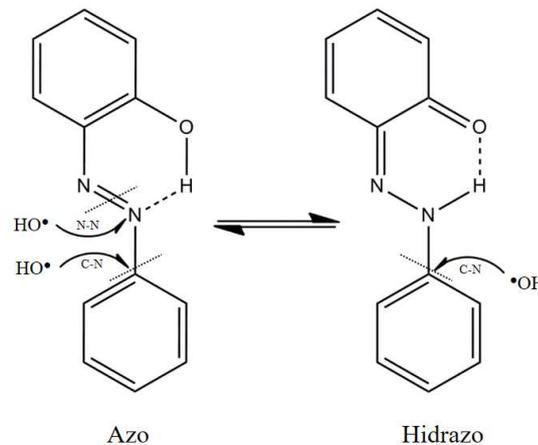
Na próxima seção será apresentado como a Química computacional pode auxiliar na investigação do mecanismo de fotodegradação de corantes assistida por radicais hidroxila, além de sua utilização no estudo espectroscópico do equilíbrio azo-hidrazo, característico de alguns azo-corantes.

1.3.3 Química computacional aplicada ao estudo dos mecanismos de fotodegradação de azo corantes

Os radicais hidroxila gerados através das reações redox oriundas da fotoativação do catalisador possuem alto poder oxidativo e são os principais responsáveis pela fotodegradação de poluentes. Tais radicais são eficientes na fotodegradação de moléculas complexas e estáveis, como os azo-corantes, e, em geral, não geram subprodutos ainda mais prejudiciais e tóxicos para o meio ambiente (ÖZEN; AVIYENTE; KLEIN, 2003). Compreender o mecanismo de ataque desses radicais nas moléculas de corantes é crucial para o entendimento do mecanismo de reação e uma forma de prever os possíveis produtos e intermediários formados.

Azo corantes se caracterizam por possuir um ou mais grupos $-N=N-$, que promovem a conexão do sistema π -conjugado, cujas transições eletrônicas são responsáveis pela coloração do corante. Estudos anteriores demonstraram que o sistema cromofórico de azo corantes pode ser desfeito por dois caminhos principais, como mostra a Figura 13 (ÖZEN; AVIYENTE; KLEIN, 2003; ÖZEN, ALIMET SEMA *et al.*, 2005; WU, 2018). O radical hidroxila pode atacar a molécula do corante e promover a quebra da ligação $-N=N-$ através do ataque a um átomo de nitrogênio do grupo azo; ou atacar o átomo de carbono adjacente à ligação azo, promovendo a quebra da ligação C-N.

Figura 13 - Principais caminhos para o ataque dos radicais hidroxila e equilíbrio tautomérico azo-hidrazo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Uma característica comum a muitos azo corantes é a presença de um grupo hidroxila na posição *orto* ou *para* ao grupo azo, que leva a um equilíbrio tautomérico entre espécies azo e hidrazo, como demonstrado na Figura 12. Ambas as espécies podem coexistir em meio aquoso e são fortemente estabilizadas por interações de hidrogênio. Em muitos casos a forma tautomérica hidrazo é a mais estável e predominante em meio aquoso (ALMEIDA *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2013). O mecanismo de ataque dos radicais $HO\bullet$ na espécie hidrazo não é facilmente determinado, ocorrendo preferencialmente no carbono adjacente ao nitrogênio da ligação N-N, promovendo uma quebra C-N, como demonstrado na Figura 12 (LUO *et al.*, 2017). Dentro desse contexto, o mecanismo de fotodegradação do azo corante em solução aquosa vai depender de três fatores: do tautômero mais estável no equilíbrio azo hidrazo; do sítio da molécula mais propício ao ataque nucleofílico dos radicais hidroxila, e de qual caminho vai gerar parâmetros termodinâmicos e cinéticos mais favoráveis.

A química computacional tem sido amplamente utilizada no estudo termodinâmico e cinético dos mecanismos de fotodegradação de azo corantes. A abordagem teórica possibilita avaliar os parâmetros energéticos e espectroscópicos do equilíbrio azo-hidrazo, além de estimar qual região da molécula é mais propícia ao ataque dos radicais hidroxila (CHENG *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2017). É possível obter curvas de energia potencial, com pontos estacionários de máximo (estados de transição) ou de mínimo (intermediários e produtos), avaliando a tendência cinética e termodinâmica da fotodegradação.

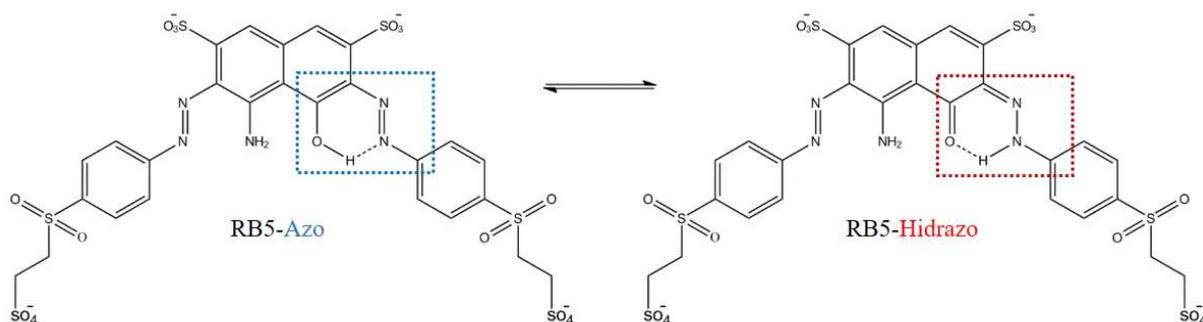
Em particular, o método da teoria do funcional de densidade, ou DFT (do inglês *Density Functional Theory*) vem sendo amplamente aplicado no estudo de sistemas radicalares ou de camada aberta, gerando resultados satisfatórios, que concordam com resultados experimentais (LUO *et al.*, 2017). O DFT revolucionou os métodos quânticos computacionais, tendo em vista que leva em conta funcionais de troca e correlação eletrônica, garantindo resultados mais passíveis de comparação com dados experimentais (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017). O DFT envolve a utilização de funcionais de densidade, que agregam ao cálculo a troca e correlação eletrônica. Dentre os mais utilizados está o funcional híbrido B3LYP (BAUSCHLICHER, 1995).

O estudo teórico-experimental dos mecanismos de fotodegradação de azo corantes assistidos por radicais hidroxila tem sido frequentemente reportado na literatura, apresentando diferentes abordagens e conclusões. Turkten e Cinar (2017) reportaram a fotodegradação do corante Vermelho Reativo 195 na presença do semicondutor TiO_2 como fotocatalisador, sob incidência de irradiação UV. Os autores utilizaram o método DFT para determinar os locais da molécula mais favoráveis ao ataque dos radicais hidroxila, e concluíram que a quebra da ligação N-N era energeticamente mais favorável do que a quebra C-N (TURKTEN; CINAR, 2017). Wahab e colaboradores estudaram a fotodegradação do corante Amarelo Disperso 119 através de um trabalho teórico e utilizou o método DFT para propor o mecanismo. Os autores demonstraram que a forma hidrazo era a mais estável e através de índices locais de reatividade e parâmetros energéticos concluíram que a quebra C-N é mais favorável do que uma ruptura em N-N (WAHAB *et al.*, 2018). Já Luo e colaboradores relataram o estudo teórico do mecanismo de fotodegradação do corante Vermelho Reativo nas formas azo e hidrazo. O local mais favorável para o ataque nucleofílico foi diferente nos dois tautômeros, porém rupturas nas ligações C-N foram energeticamente mais favoráveis para ambos (LUO *et al.*, 2017). Os resultados teóricos concordaram com os dados experimentais anteriormente publicados (ZHANG, X. *et al.*, 2014).

Além de elucidar o mecanismo de fotodegradação de corantes, o método DFT é uma ferramenta em potencial na obtenção de espectros teóricos vibracionais. Espectros eletrônicos podem ser obtidos através de uma extensão da DFT. A TD-DFT (do inglês *Time Dependent – Density Functional Theory*) adere informações de estado excitado aos cálculos teóricos, possibilitando obtenção de espectros eletrônicos no UV-VIS. A espectroscopia no UV-VIS é muito utilizada no monitoramento da fotodegradação de corantes, devido à facilidade em monitorar o decaimento do máximo da banda de absorção na região do visível. Além disso, como dito anteriormente, a espectroscopia vibracional Raman e o efeito SER(R)S (com o sem a contribuição ressonante), são ferramentas eficazes para monitorar as mudanças estruturais nas moléculas com a evolução da degradação. Desse modo, a obtenção de espectros teóricos utilizando DFT e TD-DFT pode contribuir na elucidação das mudanças espectrais observadas durante o monitoramento espectroscópico dos processos de fotodegradação.

Especificamente nesse trabalho de doutorado, o corante azo utilizado foi o Reactive Black 5, como apresentado na seção 4.2.2.1.2 (pág. 88). Como representado na Figura 14, a estrutura do RB5 apresenta um grande sistema conjugado, ligado por dois grupos azo, sendo que o tautomerismo azo-hidrazo ocorre devido à presença do grupo hidroxila em posição orto a um dos grupos azo. Assim, a química computacional pode ser muito útil para identificar o tautômero mais estável, e na obtenção de espectros teóricos que auxiliem na interpretação de espectros experimentais obtidos antes, durante e depois o processo de fotodegradação no visível.

Figura 14 - Tautomerismo azo-hidrazo na molécula do corante RB5.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Os resultados da presente tese foram divididos em capítulos específicos para cada tipo de fotocatalisador sintetizado, tendo em vista as características únicas de cada procedimento de síntese, caracterização e fotodegradação. No Capítulo 3 está a metodologia geral, que se aplica a todos os experimentos, como o aparato para os testes de fotodegradação

e a instrumentação para caracterização dos catalisadores. No Capítulo 4 se encontram a metodologia e resultados para catalisadores híbridos Ag/ZnO do Tipo A, bem como a fotodegradação do corante RB5 utilizando esses catalisadores e os cálculos teóricos para o mecanismo de fotodegradação. No Capítulo 5 estão as discussões envolvendo catalisadores híbridos Ag/ZnO do Tipo B e as fotodegradações dos corantes RB5, AM e CV. Já no Capítulo 6 serão apresentados os resultados para síntese e caracterização de catalisadores híbridos Au@Ag/ZnO e Au@Ag/Nb₂O₅. Por fim, no Capítulo 7, serão discutidos os resultados preliminares para a síntese de nanopartículas bimetálicas Au@Cu.

2 OBJETIVOS

Os objetivos da presente tese de doutoramento estão divididos em objetivo geral e específico, como descrito nas seções 2.1 e 2.2.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é a síntese, otimização, caracterização e aplicação de novos catalisadores plasmônicos baseados em nanopartículas metálicas combinadas com semicondutores, com o intuito de promover maior atividade catalítica na fotodegradação por irradiação no visível de corantes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho foram sintetizar nanopartículas híbridas metal/semicondutor, utilizando Cu e Ag como metais plasmônicos e ZnO e Nb₂O₅ como semicondutores; caracterizar os catalisadores por espectroscopia no UV-VIS, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), difração de raios X de policristais e espectroscopia Raman; aplicar os fotocatalisadores sintetizados na fotodegradação com irradiação no visível dos corantes azul de metileno, RB5 e cristal violeta; monitorar o processo de fotodegradação através de espectroscopia eletrônica UV-VIS e espectroscopia vibracional Raman e SERRS; realizar ajustes cinéticos aos resultados de fotodegradação a fim de comparar a eficiência catalítica dos diferentes catalisadores utilizados, estudar o equilíbrio az-hidrazo e o mecanismo de fotodegradação do corante RB5 através da química computacional.

3 METODOLOGIA GERAL

Nesta seção será apresentada a Metodologia geral, que se aplica a todos os catalisadores e processos de fotodegradação discutidos no decorrer da Tese. Serão descritos todos os reagentes utilizados, instrumentação geral para caracterização dos materiais e obtenção de resultados, bem como descrição dos aparatos de fotodegradação e seu monitoramento através das técnicas espectroscópicas.

Tendo em vista que cada sistema estudado é composto por catalisadores sintetizados por uma metodologia de síntese particular, gerando resultados de caracterização e aplicação também particulares de cada um, a tese está dividida em capítulos (4 a 7), sendo um para cada catalisador. Os capítulos serão compostos pela Metodologia e caracterização particular de cada catalisador, bem como da discussão dos resultados obtidos nas caracterizações e fotodegradações (quando for o caso).

3.1 REAGENTES

Citrato de trissódio dihidratado (Merck); nitrato de prata > 99% (Sigma Aldrich); sulfato de cobre > 99% (Vetec); acetato de zinco dihidratado >99% (Vetec); nitrato de Zinco hexahidratado <98% (Sigma Aldrich); oxalato de níbio e amônio 99,99% (Sigma Aldrich) hidróxido de sódio; hexametilenotetramina; nitrato de zinco (Sigma Aldrich), ácido 4-mercaptopbenzoico, ácido tetracloroáurico 99% (Sigma Aldrich), ácido L-ascórbico (Sigma Aldrich), pentóxido de níbio (Sigma Aldrich); azul de metileno (Vetec), reactive black 5 >55% (Sigma Aldrich), cristal violeta (Vetec); água desionizada.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

As seções a seguir descrevem a instrumentação utilizada para caracterização dos catalisadores sintetizados, bem como para o monitoramento dos processos de fotodegradação realizados.

3.2.1 Espectroscopia eletrônica no UV-VIS

Os espectros de absorvância e refletância no UV-VIS foram obtidos em um espectrofotômetro Ocean-Optics USB2000, disponível no Departamento de Química da

Universidade Federal de Juiz de Fora, com resolução de 1 nm e em cubetas de quartzo com caminho ótico de 0,5 cm.

3.2.2 Potencial- ξ e Tamanho de partículas (DLS)

Medidas do potencial- ξ e espalhamento dinâmico de luz (DLS – *dynamic light scattering*) para medida da carga superficial e do tamanho das nanoestruturas foram realizados em um equipamento Malvern, modelo Nano ZS 90, disponível no Departamento de Química da Universidade de Juiz de Fora.

3.2.3 Difração de Raios X de policristais

Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano, tubo de cobre (1,54056 Å), filtro de Ni e detector linear LynxEye.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas, em um equipamento disponível no Centro de Estudos de Materiais da UFJF, modelo Quanta 250, da FEI, ano 2010, resolução nominal de 3 nm, em alto vácuo, com intervalo de tensão de 200V a 30 kV, e corrente do feixe de 2 μ A

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de MET foram todas obtidas no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP, através do microscópio eletrônico de transmissão Philips CM 200 equipado com detector EDS com feixe de espessura de 55 nm.

3.2.6 Espectroscopia Raman

Os resultados de espectroscopia Raman foram obtidos utilizando um equipamento espectrômetro dispersivo Bruker, modelo Senterra, com microscópio Raman, que permite a realização de mapeamentos Raman com resolução entre pontos de cerca de 1 μ m e lasers com linhas em 633 nm (20 mW) e 785 nm (25 mW). Foi utilizada uma objetiva de 50 \times de magnificação, com NA (abertura numérica) de 0,50 mm; a potência de excitação foi otimizada

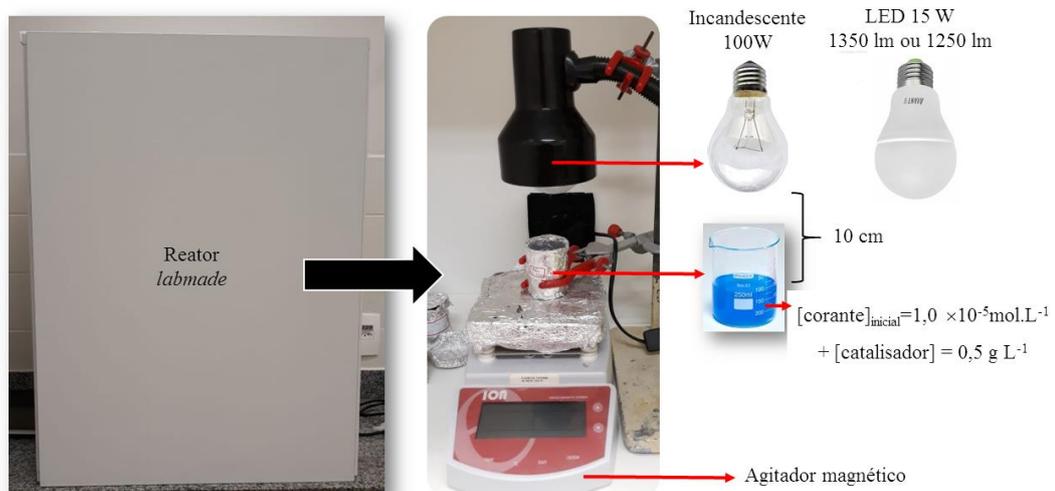
em cada medida para garantir a maior relação sinal/ruído possível sem que fosse verificada degradação das amostras. As medidas com excitação em 1064 nm foram obtidas em um espectrômetro FT-Raman Bruker, modelo RFS/100, com 100 mW de potência.

3.3 PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO

Os processos de fotodegradação foram realizados em um fotorreator *labmade*

(Figura 15) que consiste de um invólucro de madeira fechado, contendo a fonte de radiação no visível (lâmpada incandescente de filamento de tungstênio halógena ou de LED branca, de 15 W de potência, 1250 ou 1350 lumens), um agitador magnético e béquer (50 ou 100 mL) contendo a amostra a ser degradada (corante + catalisador). Os testes de fotodegradação sob incidência da lâmpada incandescente foram realizados com volume inicial de 100 mL, enquanto para a lâmpada de LED o volume foi de 30 mL. A concentração inicial dos corantes utilizados foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e dos catalisadores de $0,50 \text{ g L}^{-1}$. A mistura foi mantida em agitação, no escuro por 20 h, para que fosse atingido o equilíbrio de adsorção entre corante e catalisador. Foram retiradas diferentes alíquotas, que foram centrifugadas (centrífuga modelo eppendorf Centrifuge 5418) a 14000 rpm, por 30 min, e o sobrenadante foi analisado via UV-VIS. Após o período de adsorção, a mistura reacional foi exposta à radiação visível da lâmpada, mantendo a distância fixa de 10 cm entre a lâmpada e a suspensão. Foram retiradas alíquotas após diferentes tempos de irradiação, que foram centrifugadas (14000 rpm, 30 min), e o sobrenadante analisado via UV-VIS.

Figura 15- Reator labmade utilizado nos processos de fotodegradação no visível.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

3.3.1 Monitoramento via UV-VIS

O monitoramento dos processos de fotodegradação via espectroscopia eletrônica no UV-VIS se deu através da queda de intensidade da banda de absorção máxima dos corantes estudados. A análise dos resultados se deu através de um gráfico A/A_0 vs t , que é a razão entre a absorvância das alíquotas degradadas (A) e a absorvância inicial (A_0) antes da exposição à fonte de radiação, *versus* o tempo de exposição à luz visível, em minutos ou horas. Desse modo, obtém-se a porcentagem aproximada de moléculas fotodegradadas ao fim do processo. Para todos os processos de fotodegradação, com o intuito de comparação e comprovação da eficiência catalítica, foram realizados testes com os corantes na ausência de catalisador (fotólise) e na presença apenas do semicondutor puro.

3.3.2 Monitoramento via Raman e SERS/SERRS

Através da espectroscopia vibracional, o monitoramento se deu via espectroscopia Raman ressonante e efeito SERRS. Utilizou-se AgNP (sintetizada de acordo com o procedimento proposto no estudo de LEE; MEISEL, 1982) como substrato SERRS, e solução aquosa de KCl como agregante. Em 100 μL de AgNPs foram adicionados 100 μL de KCl ($4,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) seguidos da adição de 200 μL do sobrenadante das alíquotas fotodegradadas. Em seguida as misturas foram analisadas no espectrômetro Bruker Senterra, com radiação excitante em 633 nm.

4 CATALISADORES HÍBRIDOS Ag/ZnO: TIPO A

Catalisadores plasmônicos do Tipo A foram obtidos utilizando nanopartículas de prata como metal plasmônico e óxido de zinco como semicondutor, em diferentes proporções AgNP/ZnO. A síntese se deu através da formação do ZnO anteriormente à sua adesão às nanopartículas de prata.

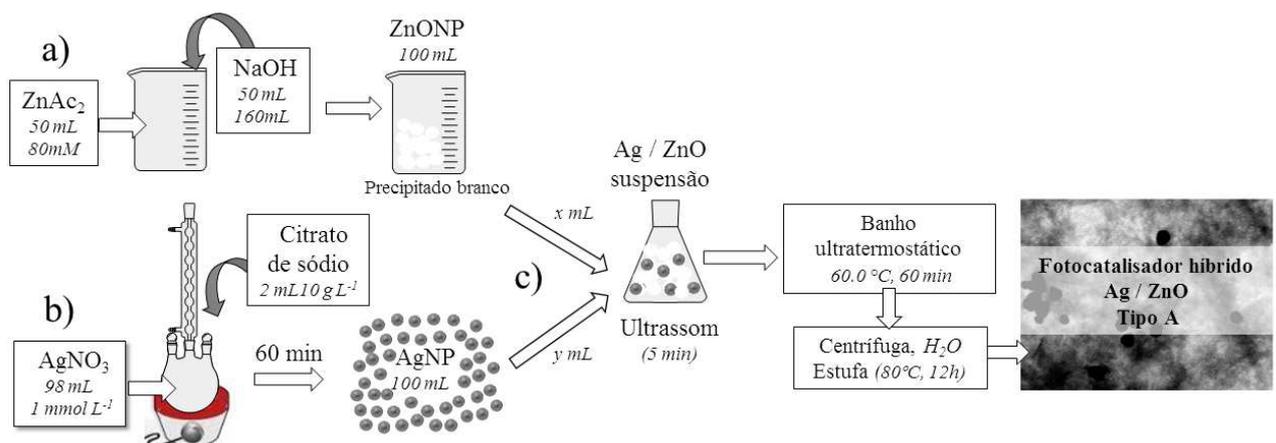
4.1 METODOLOGIA

A metodologia apresentada abrange a síntese e caracterização dos catalisadores plasmônicos híbridos Ag/ZnO do Tipo A, seguida do procedimento adotado para realização dos testes de fotodegradação no visível, finalizando com a metodologia computacional utilizada para o estudo termodinâmico e cinético do mecanismo de fotodegradação do corante RB5.

4.1.1 Síntese e caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo A

O procedimento para obtenção dos catalisadores Ag/ZnO Tipo A se divide em três etapas principais (Figura 16): síntese de ZnO, síntese de AgNP e associação do óxido com as nanopartículas.

Figura 16 - Esquema para as etapas de síntese dos catalisadores Ag/ZnO Tipo A.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

a) Síntese do ZnO

Dentre as inúmeras rotas de síntese existentes para a obtenção de ZnO, no presente trabalho foi utilizada uma metodologia tipo sol-gel (BECKER *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2014), que consiste na adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio em uma solução aquosa de acetato de zinco (ZnAc_2), preservando a razão molar 2:1 ($\text{NaOH}:\text{ZnAc}_2$). Como resultado tem-se um precipitado de ZnO gelatinoso e branco.

Para o preparo de 100 mL de suspensão de ZnO, adicionou-se 50 mL de solução de NaOH (160 mmol L^{-1}) em 50 mL de solução de ZnAc_2 (80 mmol L^{-1}). Ocorreu formação imediata de um sólido gelatinoso branco, insolúvel em água. O produto obtido foi mantido em aquecimento em um banho ultratermostático a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. Posteriormente, o produto foi mantido em repouso, a temperatura ambiente, para decantação. O sobrenadante foi retirado e o sólido resultante foi seco a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa por 12 h. O sólido foi lavado com água deionizada e centrifugado a 14000 rpm, por 30 min. O sobrenadante foi retirado e o precipitado levado novamente à estufa, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, até completa secagem. O sólido branco final foi caracterizado por espectroscopia Raman, difração de raios X por policristais e MEV. Considerando que a quantidade de ZnO formado na suspensão inicial é equivalente à quantidade de zinco adicionada através do sal de partida, tem-se uma concentração final de ZnO estimada de $3,26 \text{ g L}^{-1}$. Ao material obtido através da hidrólise com NaOH deu-se o nome de ZnO(1).

b) Síntese das AgNP

A síntese realizada seguiu o procedimento já reportado na literatura (LEE; MEISEL, 1982), com algumas modificações. Como já bem estabelecido na literatura, o coloide é formado preferencialmente por nanoesferas de prata, com ampla distribuição de tamanho, podendo ocorrer formação de outras morfologias. Em um balão de fundo redondo de três bocas, contendo 96 mL de água deionizada foi adicionada uma solução aquosa de AgNO_3 (18,0 mg em 2,00 mL de água deionizada). A mistura foi aquecida até a ebulição, sob refluxo. Em seguida foram adicionados, gota a gota, 2,0 mL de solução aquosa 1% em massa de citrato de trissódio. A solução permaneceu em aquecimento por cerca de 60 min. O coloide resultante apresentou coloração acinzentada e foi caracterizado via MEV e espectroscopia no UV-VIS. A concentração final estimada de AgNP nessa síntese é de 114 mg L^{-1} . Para se obter o volume necessário de nanopartículas de prata para associar ao semicondutor realizou-se esse procedimento de síntese quatro vezes.

c) Síntese do catalisador híbrido Ag/ZnO do Tipo A

Em banho ultrassônico, adicionou-se a suspensão de ZnO 3,26 g L⁻¹ (Seção 4.1.1.a) na suspensão de AgNP 114 mg L⁻¹ (Seção 3.2.1.b), seguindo as proporções de volume descritos na Tabela 2. A mistura foi mantida em banho de ultrassom por 5 min e posteriormente em banho ultratermostático a 60,0 °C por 60 min. A suspensão resultante foi centrifugada a 14000 rpm por 20 min. O precipitado foi lavado com água deionizada, centrifugado novamente e seco em estufa a 80 °C até completa secagem do material. O catalisador foi caracterizado por UV-VIS, DRX, espectros no UV-VIS por refletância difusa e MEV.

A nomenclatura atribuída aos catalisadores segue o modelo $AV_{Ag}V_{ZnO}$, onde:

- A é Catalisador do Tipo A
- V_{Ag} é o volume de suspensão de nanopartículas de prata utilizada na síntese dividido por 10
- V_{ZnO} é o volume de suspensão de ZnO utilizada na síntese dividido por 10

É válido ressaltar que foram realizadas quatro sínteses diferentes de AgNP, sendo que o índice ao lado do volume de nanopartículas de prata no quadro 1 se refere a qual síntese foi utilizada na obtenção do catalisador híbrido, AgNP 1, 2, 3 ou 4. Com base nas concentrações das suspensões de ZnO e AgNP foram calculadas as proporções em massa m_{ZnO}/m_{Ag} , que também são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Denominação dos fotocatalisadores A, diferentes proporções em volume das soluções de AgNP (V_{AnNP}) e ZnO (V_{ZnO}), concentração final de AgNP e ZnO e razão m_{ZnO}/m_{Ag} .

<i>Catalisador</i>	V_{AgNP} (mL)	V_{ZnO} (mL)	[AgNP] (g L ⁻¹)	[ZnO] (g L ⁻¹)	m_{ZnO}/m_{Ag}
A28	20 (1)	80	0,0228	2,61	114,5
A46	40 (1)	60	0,0456	1,96	43,0
A55	50 (4)	50	0,0570	1,63	28,6
A64	60 (3 e 4)	40	0,0684	1,30	19,0
A82	80 (2)	20	0,0912	0,652	7,2
A91	90 (3)	10	0,1026	0,326	3,2

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

4.1.2 Fotodegradação utilizando os catalisadores Ag/ZnO: Tipo A

O primeiro teste de fotodegradação realizado foi realizado com o catalisador A28, que contém a maior concentração de prata dentre os catalisadores do Tipo A, corante RB5 e lâmpada incandescente de filamento de tungstênio. O volume de suspensão foi de 100 mL, a concentração inicial do corante foi $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e do catalisador A28 foi 0,5 g L⁻¹. Devido ao grande aquecimento provocado pela lâmpada de tungstênio, acarretando a evaporação de grande quantidade de suspensão, os demais testes de fotodegradação foram realizados com uma lâmpada de LED.

Todos os fotocatalisadores do Tipo A foram aplicados em processos de fotodegradação do corante RB5, utilizando uma lâmpada de LED como fonte de radiação no visível. O volume final de suspensão, a concentração do corante e dos catalisadores foram os mesmos utilizados no processo com lâmpada de tungstênio.

4.1.3 Metodologia Computacional

Os cálculos de estrutura eletrônica e modos vibracionais foram realizados utilizando o software Gaussian09, revisão A.02 (FRISCH, *et al.*, 2009), e em parceria com o Núcleo de Estudos em Química Computacional da UFJF (NEQC). Por se tratar de um mecanismo reacional envolvendo ataque nucleofílico de espécie radicalar, ou seja, um sistema de camada aberta, é necessário utilizar uma metodologia computacional que inclua correlação eletrônica e que não tenha contaminação por spin. Para os cálculos iniciais do presente trabalho, os pontos estacionários nas superfícies de energia potencial foram otimizados utilizando o método da DFT, com o funcional híbrido B3LYP sem restrição de spin e X3LYP (XU; GODDARD, 2004). Trabalhos anteriores (LUO *et al.*, 2017; ÖZEN; AVIYENTE; KLEIN, 2003) (WONG, 1996) demonstraram que a utilização do conjunto de funções de base 6-31G(d), que contém função de polarização d para todos os átomos diferentes de H; e 6-311++G(d,p), que possui funções de polarização d para átomos diferentes de H e p para átomos de H, e funções difusas para todos os átomos, geram resultados satisfatórios para analisar propriedades cinéticas e termodinâmicas em mecanismos que envolvem espécies radicalares. Dentro desse contexto, para garantir boa precisão e baixo custo computacional, a função de base 6-31G(d) foi utilizada para todos os átomos, tanto nos processos de otimização e de cálculos de frequências vibracionais e propriedades termodinâmicas, caracterizando as estruturas de mínimo (estado

fundamental) de energia. Tendo em vista que as espécies estudadas são carregadas negativamente, utilizou-se o modelo IEFPCM (do inglês *Integral Equation Formalism Polarized Continuum model*), e água como solvente.

Os espectros Raman teóricos, que são obtidos em função da atividade Raman, foram corrigidos para valores de intensidade, utilizando fatores e expressões de correção, que levam em conta o comprimento de onda do laser e a temperatura, entre outros fatores. Também foi utilizado um fator de escalonamento para os valores de número de onda, de 0.9613, seguindo o nível de teoria utilizado (WONG, 1996). Em um segundo momento, a atribuição vibracional das bandas foi realizada através do programa de análise de distribuição de energia vibracional, VEDA, (*vibrational energy distribution analysis*) (JAMRÓZ, 2013), e a verificação dos autovetores para cada modo vibracional foi feita no GaussView 5.0.

Para obtenção dos espectros UV-VIS teóricos, foi utilizado o nível de teoria TD-DFT/uB3LYP/6-31G(d)//uB3LYP/6-31G(d), e, em um segundo momento, utilizou-se o nível de teoria X3LYP/6-31++G(2d,2p)//X3LYP/6-31G(d). O nível de teoria que vem antes de “//” é aquele utilizado na otimização de geometrias, enquanto após “//” tem-se o nível de teoria utilizado para determinação das propriedades espectroscópicas.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES: Ag/ZnO: TIPO A

Nas próximas sessões serão apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores Ag/ZnO do Tipo A, bem como os resultados da fotodegradação do corante RB5 utilizando esses catalisadores.

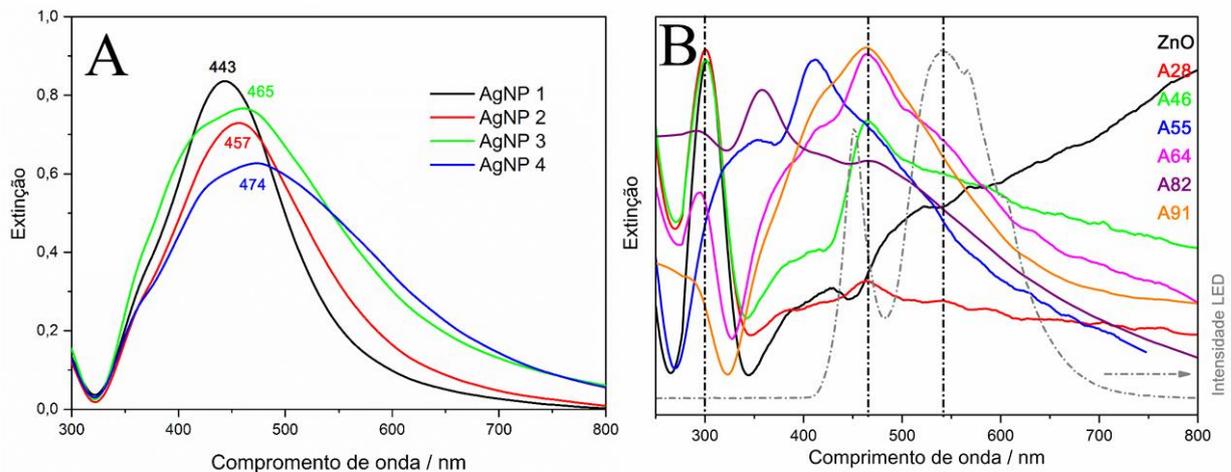
4.2.1 Caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo A

O primeiro catalisador sintetizado foi o A28, contendo 20 mL de AgNP e 80 mL de suspensão de ZnO. A caracterização completa desse material está disponível em trabalhos anteriores (SANTOS, *et al.*, 2019; SANTOS, 2016). A partir desses resultados, catalisadores com diferentes proporções Ag/ZnO foram sintetizados e caracterizados via UV-VIS, DRX, refletância difusa, MEV e MET.

Na Figura 17 estão representados os espectros eletrônicos na região do UV-VIS para as AgNP de partida obtidas através das quatro preparações realizadas (Figura 17A) e para os catalisadores híbridos e ZnO puro (Figura 17B). O espectro de emissão da lâmpada LED utilizada nos processos de fotodegradação (15 W, 1250 lumens) também é apresentado com o

intuito de observar quais catalisadores apresentam bandas de extinção que melhor coincidem com as regiões espectrais de emissão da fonte de radiação.

Figura 17 - Espectros de extinção obtidos para nanopartículas de prata sintetizadas (LEE; MEISEL, 1982), para os catalisadores do tipo A e ZnO.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) Espectros UV-VIS para diferentes AgNP sintetizadas e B) catalisadores A, ZnO e espectro de emissão da lâmpada de LED (1250 nm)

Foi utilizada a mesma rota de síntese para as quatro nanopartículas, porém é possível notar diferenças acentuadas no perfil da banda LSPR dos coloides (Figura 17A). Os espectros UV-VIS para AgNP 1 e AgNP 2 apresentam banda LSPR mais estreita, o que indica maior uniformidade de tamanho e forma das partículas (KELLY *et al.*, 2003). Por outro lado, AgNP 3 e AgNP 4 apresentam banda LSPR com maior largura, o que é indicativo da presença de agregados de nanopartículas (KELLY *et al.*, 2003), além de tamanho e forma mais heterogêneos. De fato, a síntese realizada é caracterizada por gerar nanopartículas de prata predominantemente esféricas, mas também com outras morfologias (nanobastões ou nanoprismas, por exemplo). Outra característica importante nos espectros de extinção da Figura 17A é o deslocamento do máximo da banda LSPR, em 443 nm para AgNP 1, 457 nm para 2, 465 nm para AgNP 3 e 474 nm para AgNP 4. À medida que aumenta o grau de agregação das nanoestruturas, ocorrem maiores deslocamento e alargamento da banda LSPR.

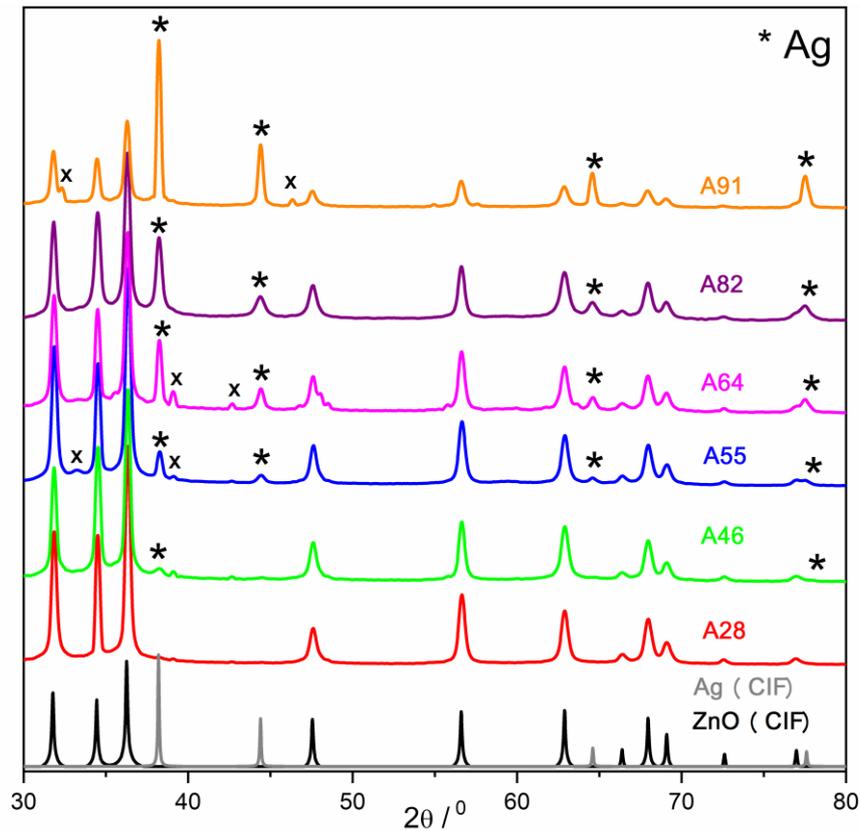
Com relação aos resultados obtidos para os catalisadores híbridos do tipo A, em todos os espectros UV-VIS da Figura 17B é possível notar um aumento da absorção de luz em maiores comprimentos de onda, que pode ser atribuído à presença de partículas maiores ou mesmo aglomerados. Esse fato se dá não só pela agregação das nanopartículas, mas também

devido à presença em suspensão de ZnO, que é insolúvel em meio aquoso. Mesmo com esse fato, é possível observar uma banda na região do ultravioleta, em 310 nm, atribuída ao ZnO, que fica evidenciada no espectro do semicondutor puro (espectro em preto na Figura 17B). Tal banda está presente nos catalisadores A28, A46, A64 e A82, perdendo intensidade à medida que a proporção de ZnO diminui. Por outro lado, a banda em 310 nm não é observada nos catalisadores A55 e A91, o que pode ter ocorrido devido à predominância da banda de plásmons das nanopartículas de prata em relação a absorção do ZnO, principalmente no catalisador A91, que apresenta a maior proporção de prata e, conseqüentemente, menor razão $m_{\text{ZnO}}/m_{\text{Ag}}$. Além disso, A55 e A91 foram sintetizados com AgNP 3 e AgNP 4 respectivamente. Os espectros UV-VIS de ambas as preparações de nanopartículas demonstraram maior grau de agregação, pelo deslocamento da banda LSPR para maiores comprimentos de onda, tendendo para a região de emissão máxima da lâmpada de LED.

Dentro desse contexto, comparando os espectros UV-VIS com o espectro de emissão da lâmpada LED (Figura 17B, linha tracejada), espera-se que os catalisadores A46, A55, A64 e A91 apresentassem melhor atividade fotocatalítica, tendo em vista que seus espectros coincidem mais efetivamente com o máximo de emissão da lâmpada. Dessa forma, a condição de ressonância estabelecida entre a lâmpada e os fenômenos de transição eletrônica e espalhamento dos catalisadores citados, promove maior separação de cargas no semicondutor e, conseqüentemente, maior eficiência na geração de espécies fotorreativas (BROOKS *et al.*, 2018).

Os catalisadores Tipo A e o óxido de zinco também foram caracterizados por difração de raios X de policristais, para identificar a presença de fases cristalinas características dos materiais. Na Figura 18 estão representados os difratogramas de raios X obtidos para os catalisadores do tipo A, com diferentes proporções em massa de AgNP e ZnO, bem como os difratogramas simulados através dos arquivos CIF (*crystallographic information file*) para estruturas monocristalinas de ZnO (COD. 9004178) e prata metálica (COD. 9012961), para comparação com os dados experimentais.

Figura 18 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores plasmônicos do Tipo A e difratogramas simulados para ZnO (hexagonal Wurtzita) e Ag metálica (cúbica).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Comparando os difratogramas da Figura 18 com os difratogramas simulados através dos CIF's, notam-se picos da estrutura termodinamicamente mais estável de ZnO (hexagonal – wurtzita) em todos os catalisadores sintetizados, indicando a presença do óxido semicondutor nos mesmos em sua forma mais estável. Além disso, os picos relacionados à presença de prata metálica (fase cúbica), marcados com * nos difratogramas dos catalisadores, tornam-se visíveis a partir do difratograma do catalisador A46 e aumentam de intensidade à medida que a proporção de Ag também aumenta. Os picos marcados com 'x' são característicos de determinados catalisadores (A55, A64, A91), e não foram identificados precisamente a nenhuma estrutura cristalina específica. Tais picos podem estar relacionados a possíveis defeitos e vacâncias de oxigênio na estrutura dos catalisadores (KURIAKOSE *et al.*, 2014; WANG, Junpeng *et al.*, 2012), o que pode interferir diretamente na atividade catalítica deles, como discutido mais adiante.

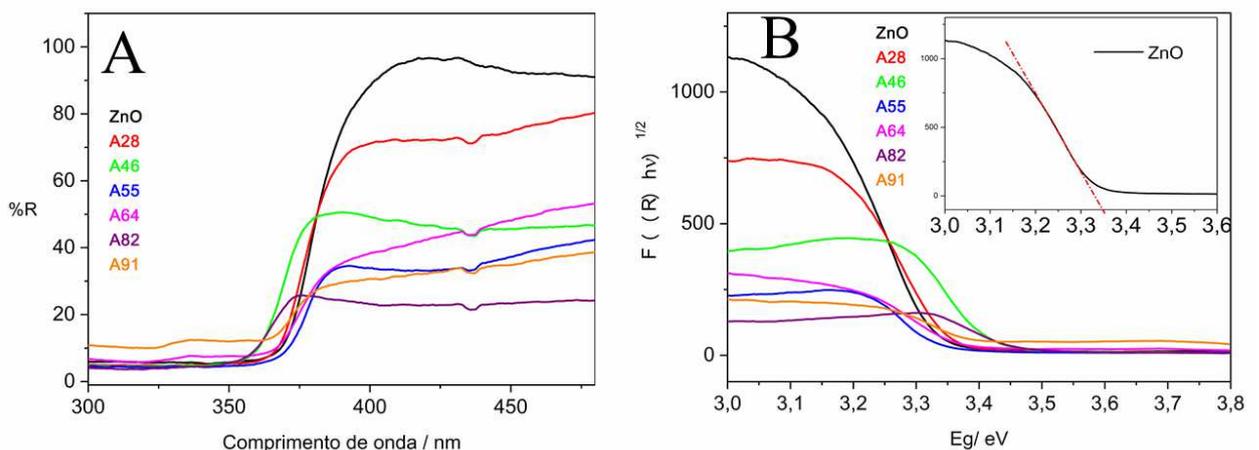
Para determinação do *band gap* óptico dos catalisadores sintetizados foram realizadas medidas de refletância difusa dos catalisadores secos, cujos resultados estão representados na Figura 19A. A energia do *band gap* pode ser calculada através de um gráfico de $(F(R)hv)^{1/2}$ versus a energia do fóton (equação (23)), através das equações de Kubelka-Munk (LAM; QUEK; SIN, 2018) , sendo que:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (22)$$

$$E_{bg} = \frac{hc}{\lambda} \quad (23)$$

onde R é a refletância (%), E_{bg} é a energia de *band gap*, h é a constante de Planck ($4,135667 \times 10^{-15}$ eV s), c é a velocidade da luz (3×10^8 m s⁻¹) e λ é o comprimento de onda em metros. Ao traçar um reta tangente ao ponto de inflexão das curvas de $(F(R)hv)^{1/2}$ vs E_{bg} (Figura 19B) e extrapolando a mesma até interceptar o eixo das abcissas, onde $(F(R)hv)^{1/2} = 0$, obtém-se os valores da energia de *band gap* para os catalisadores. Tal manipulação pode ser observada com mais detalhes no inserto da Figura 19B, onde está representado o exemplo para o cálculo de E_{bg} para o ZnO. Os valores encontrados para os catalisadores Tipo A se encontram expostos na Tabela 3.

Figura 19 - Espectros de refletância difusa dos catalisadores do Tipo A e do ZnO puro e determinação dos valores de band gap através da função de Kubelka-Munk.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) Espectros de refletância difusa para os catalisadores Tipo A e ZnO e B) Ajuste linear nas curvas $(F(R)hv)^{1/2}$ vs E_{bg} .

Tabela 3 - Valores de energia de band gap (E_{bg}) para os catalisadores A e ZnO puro.

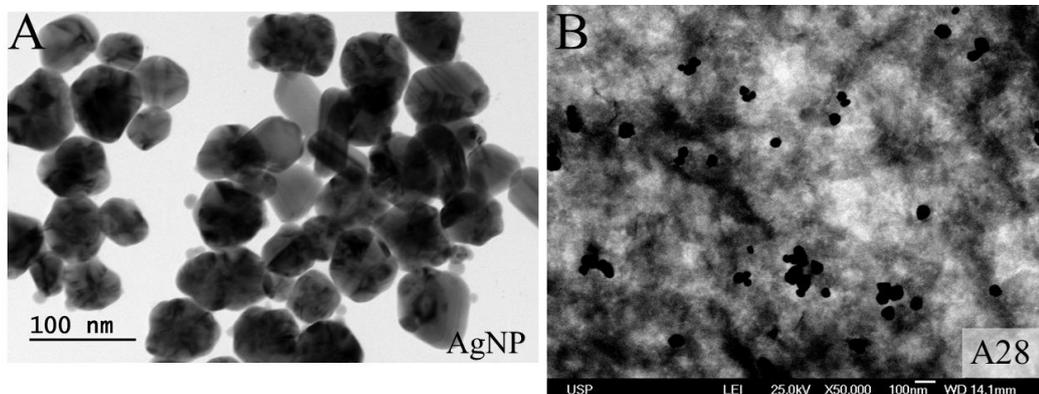
Catalisador	ZnO	A28	A46	A55	A64	A82	A91
E_{bg}/eV	3,32	3,35	3,42	3,35	3,39	3,47	3,43

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Observando os dados expostos na Tabela 3, pode-se perceber pequenas diferenças entre os valores de E_{bg} para os diferentes catalisadores, havendo flutuações, sem aparente relação direta com a quantidade de prata. Por exemplo, o maior valor de E_{bg} não é observado no catalisador que tem maior proporção de nanopartículas de prata, A91. Essa pequena diferença entre os valores de E_{bg} pode estar relacionada ao fato do método utilizado para encontrar o valor do *band gap* gerar um valor que carrega erros inerentes à metodologia, de modo que essa pequena diferença entre os valores de E_{bg} não está necessariamente relacionada às propriedades físicas das amostras. De maneira geral, nota-se que os catalisadores híbridos Ag/ZnO apresentaram valores de E_{bg} maiores do que o ZnO puro.

As imagens de MEV e MET permitem obter informações sobre a morfologia das amostras dos catalisadores híbridos, bem como comparar as imagens do óxido puro e as nanopartículas puras com as imagens dos fotocatalisadores híbridos. Imagens MET das nanopartículas de prata e MEV no modo transmissão (MEVT) do catalisador A28 foram obtidas em parceria com o Departamento de Química da USP e estão representadas na Figura 20 - Imagens MEV para nanopartículas de prata (A) e MEVT para o catalisador híbrido Ag/ZnO A28 (B). Figura 20.

Figura 20 - Imagens MEV para nanopartículas de prata (A) e MEVT para o catalisador híbrido Ag/ZnO A28 (B).

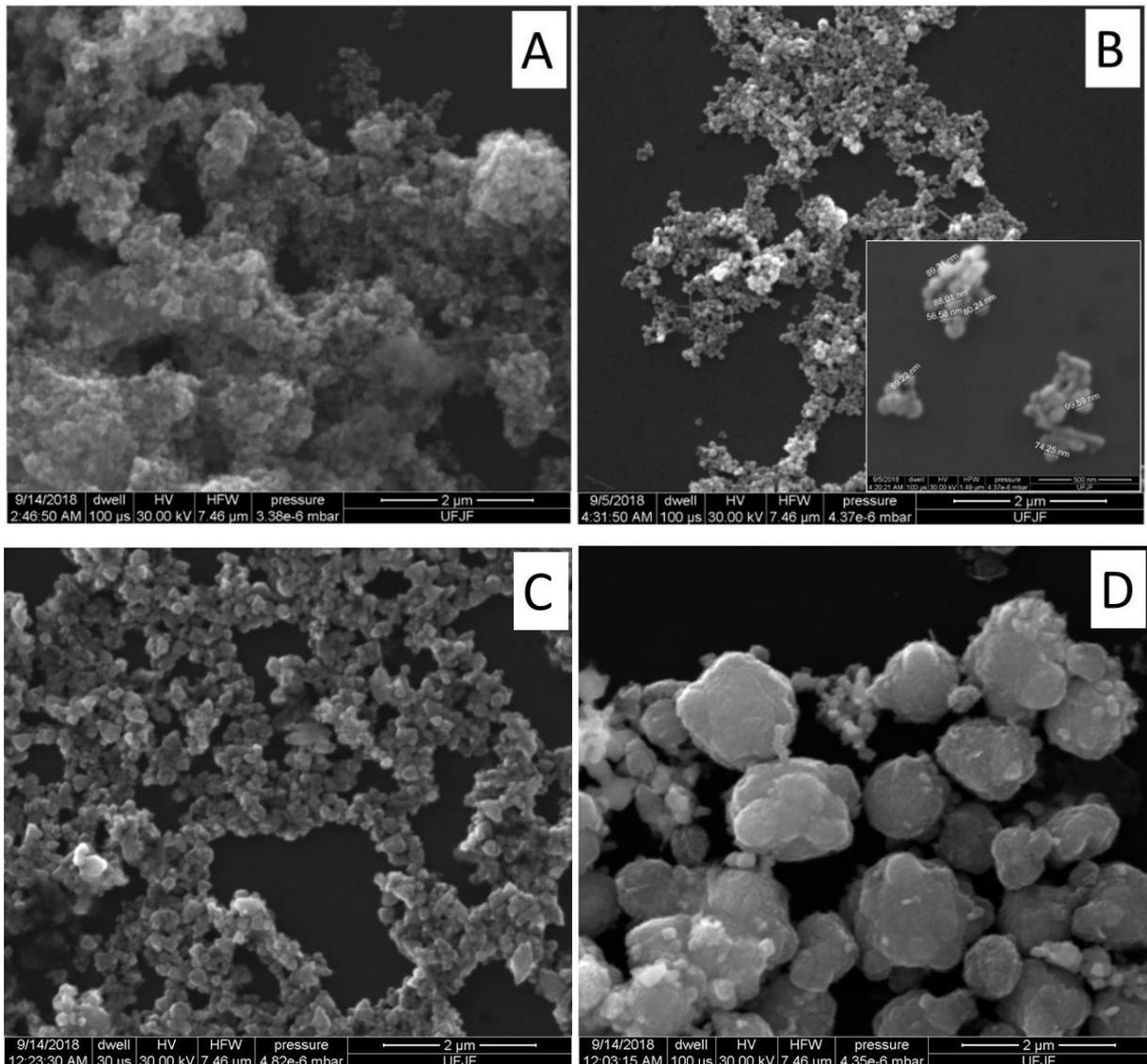


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A imagem MEV da Figura 20A comprova a formação de nanopartículas de prata, com predominância de esferas, com diâmetro entre 30 e 100 nm, características de amostras obtidas através do método de Lee e Meisel (LEE; MEISEL, 1982). Desse modo, a microscopia da Figura 20A retrata bem a morfologia e tamanho das nanopartículas obtidas em todas as sínteses para a obtenção dos catalisadores Tipo A. As alterações discutidas nos espectros de extinção na Figura 17A estão, portanto, provavelmente relacionadas a diferentes graus de agregação dessas nanoestruturas e à possibilidade de outras morfologias, em menor quantidade. A imagem da Figura 20B possibilita ter uma ideia geral de como são os catalisadores Tipo A. Observam-se esferas escuras entre 30-100 nm de diâmetro (AgNPs) distribuídas de forma aleatória em uma “nuvem” de nanoestruturas de ZnO.

Alguns catalisadores do tipo A, bem como AgNPs e ZnO foram caracterizados por MEV, no Centro de materiais da UFJF. Na Figura 21 estão as imagens obtidas para o ZnO puro (A), para nanopartículas de prata (B) e para os catalisadores A55 (C) e A91 (D). Pode-se observar na imagem da Figura 21A que o óxido de zinco formado a partir da hidrólise com NaOH se caracteriza por um aglomerado com centenas de nanômetros de pequenas partículas, aparentemente esferoides. Na Figura 21B é possível notar a formação de nanopartículas de prata predominantemente esféricas, com diâmetro entre 70 e 90 nm (como indicado no inserto da Fig. 21B), sendo possível notar a formação de nanobastões de prata em pequena proporção, que está de acordo com o conhecido para a preparação de AgNP utilizada (LEE; MEISEL, 1982). Comparando as imagens obtidas para os catalisadores híbridos (Fig. 21C e D) com aquelas para ZnO e AgNP puros, observa-se a formação de aglomerados maiores de partículas, com aproximadamente 150 nm para A55 e 1 μ m para A91. Esse comportamento é um indicativo de que as pequenas partículas de ZnO podem ter se aglomerado ao redor das nanopartículas de prata, originando estruturas maiores. Como em A91 a razão m_{ZnO}/m_{Ag} (3,2) é cerca de nove vezes menor do que para A55 (28,6), há maior concentração de nanopartículas de prata em A91, o que pode ter gerado a formação de partículas híbridas com maior tamanho. Os resultados de MEV indicam a tendência de formação dos catalisadores do tipo A como aglomerado de nanopartículas de prata, envoltos por nanoestruturas de ZnO, sendo que, quanto menor razão m_{ZnO}/m_{Ag} , maiores os aglomerados formados. Porém, a utilização de outras técnicas como TEM e EDX ainda se faz necessária para melhor caracterização do material.

Figura 21 - Imagens MEV para AgNP, ZnO puro e catalisadores plasmônicos Tipo A.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) ZnO(1) puro; B) AgNP ; C) CA55; D)CA91

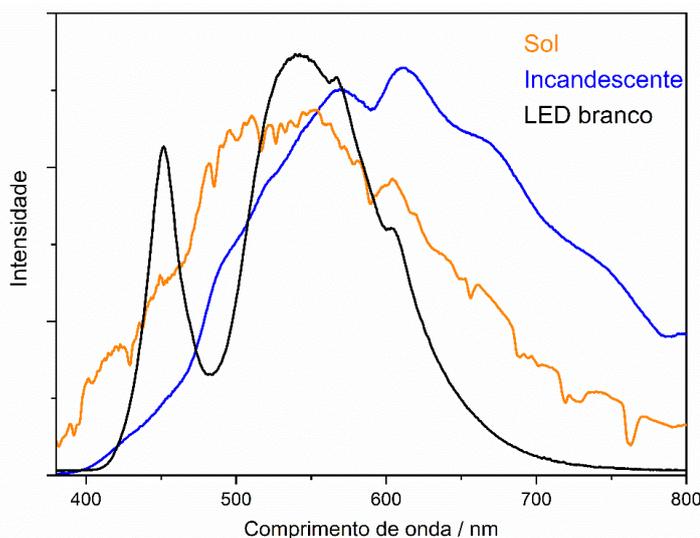
4.2.2 Fotodegradação do corante RB5 utilizando os catalisadores Ag/ZnO: Tipo A

Nas seções 4.2.2.1 e 4.2.2.2 serão discutidos os processos de fotodegradação no visível utilizando os catalisadores híbridos Ag/ZnO do tipo A. A molécula prova escolhida foi o azo corante, aniônico e do tipo reativo, Reactive Black 5 (RB5) (GHOWS; ENTEZARI, 2011). O RB5 apresenta banda de absorção máxima na região do visível em 599 nm, que é atribuída ao grupo cromofórico da molécula, relacionado ao extenso sistema π -conjugado, que liga dois grupos azo na estrutura da corante. Além da banda no visível o espectro UV-VIS do RB5 apresenta duas bandas na região do ultravioleta, em 310 nm e 254 nm, atribuídas a

transições π - π^* dos grupos naftaleno e benzeno do RB5, respectivamente (KHAN; MALIK, 2016; SOLTANI; ENTEZARI, 2013).

Na Figura 22 estão representados os espectros de emissão da luz do sol medido no solo com o mesmo equipamento utilizado para realizar os demais experimentos, da lâmpada de incandescente e da lâmpada de LED branco de 15W. Utilizar uma fonte de luz visível natural, como o sol, seria a forma mais viável e barata de realizar os processos de fotodegradação. Porém, devido às dificuldades experimentais na utilização da luz do sol propriamente dita, e à ausência de um simulador solar adequado, as outras duas fontes de luz foram utilizadas como alternativa.

Figura 22 - Espectros de emissão de fontes de luz no visível.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

O primeiro fotocatalisador do tipo A sintetizado e aplicado na fotodegradação do corante RB5 foi o A28. Inicialmente, a fonte de irradiação utilizada nesse processo foi uma lâmpada incandescente de filamento de tungstênio (100 W), que apresenta um espectro contínuo, que abrange toda a região do visível do espectro eletromagnético, se aproximando do perfil de emissão da luz do sol. Apesar dos resultados obtidos terem sido satisfatórios (como será discutido na seção 4.2.2.1) devido ao desuso dessa fonte e o alto aquecimento gerado pela mesma, a troca da fonte de irradiação se fez necessária. Optou-se pela utilização de uma lâmpada de LED branca, que é uma fonte comercial, fácil de encontrar e de baixo custo. O espectro de emissão da lâmpada de LED é contínuo e abrange a região visível do espectro eletromagnético entre 400 e 700 nm, apresentando apenas uma queda na intensidade de emissão

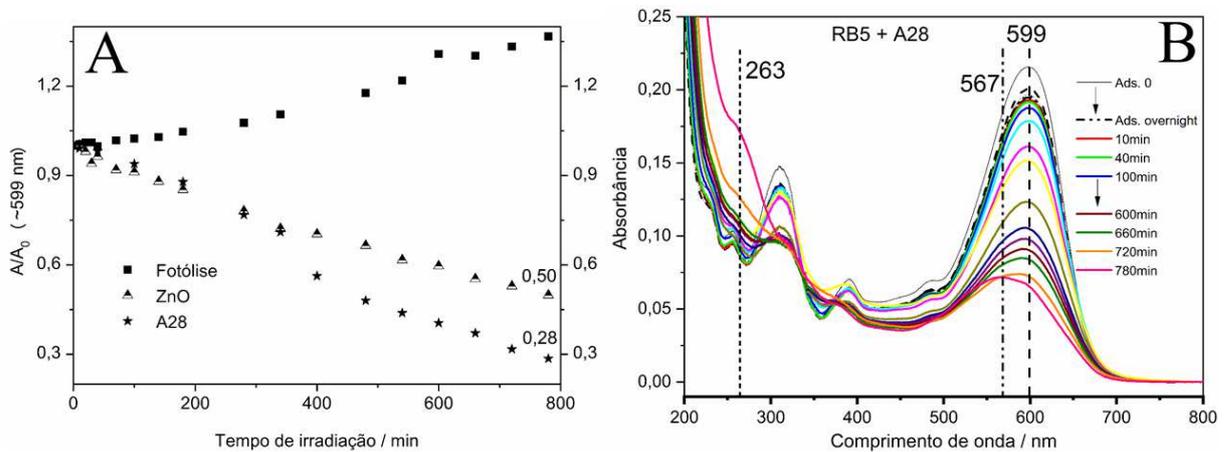
entre 450 e 500 nm. Porém, é importante ressaltar que a potência menor da lâmpada de LED, acarreta em menor quantidade de lumens emitidos, além do fato da luz não ser emitida por aquecimento de um filamento metálico, o que não acarretará no aquecimento excessivo da suspensão a ser degradada. Por outro lado, tais características podem tornar o processo de fotodegradação menos eficiente em relação à lâmpada incandescente.

Dentro desse contexto, como já demonstrado na Seção 4.1.1, foram sintetizados catalisadores do tipo A com diferentes proporções Ag/ZnO, e todos, incluindo o A28, foram aplicados na fotodegradação do RB5, utilizando lâmpada de LED branca, de 15 W e 1250 lumens, como fonte de radiação. Tais resultados serão apresentados e discutidos na seção 4.2.2.2.

4.2.2.1 Lâmpada de filamento de tungstênio como fonte no visível - catalisador A28: UV-VIS e cinética

O processo de fotodegradação no visível do corante RB5 se deu de acordo com o procedimento geral descrito no item 3.3 e nas condições apresentadas na seção 4.1.2, específica para os catalisadores Ag/ZnO do tipo A. O monitoramento do processo via UV-VIS se deu pelo decaimento de intensidade da banda em 599 nm, durante 780 minutos de irradiação. Na Figura 23A estão apresentados os resultados da razão A/A_0 versus o tempo de irradiação, em minutos. É possível notar que o corante RB5 não sofre fotodecomposição, tendo em vista que não ocorreu queda na absorbância da banda em 599 nm durante a exposição à luz, na ausência de catalisador (fotólise). Nota-se um aumento de 37% na razão A/A_0 , que pode ser explicado devido ao aquecimento local gerado pela lâmpada incandescente utilizada no processo, que ocasiona a evaporação de quantidades significativas de água, aumentando a concentração de moléculas de corante em solução.

Figura 23 - Monitoramento via UV-VIS do processo de fotodegradação do corante RB5 utilizando lâmpada incandescente de filamento de tungstênio de 100 W.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

- A) Gráfico A/A_0 vs t referente à banda em 599 nm do corante RB5 para a fotólise, na presença de ZnO puro e do catalisador híbrido A28. B) UV-Vis das alíquotas para a fotodegradação do corante RB5 na presença do catalisador A28.

O processo de fotodegradação na presença apenas do ZnO apresentou cerca de 50% de eficiência, enquanto o catalisador plasmônico fotodegradou cerca de 72% das moléculas de corante. Dentro desse contexto, observa-se que a presença do metal plasmônico intensificou em cerca de 40% o processo de fotodegradação no visível do corante RB5.

Na Figura 23B estão os espectros UV-VIS para as alíquotas de RB5, durante os 780 minutos de irradiação. Os espectros relativos aos processos de fotólise e na presença de ZnO se encontram no Apêndice A, porém não apresentaram alterações significativas no perfil das alíquotas. Por outro lado, tendo em vista que a fotodegradação do corante RB5 ocorreu com maior eficiência na presença do catalisador plasmônico, é relevante avaliar as modificações espectrais ocorridas durante o processo. Após 780 minutos de incidência de luz, houve a queda de intensidade da banda de absorção máxima do corante (599 nm), devido a quebras na estrutura π -conjugada da molécula, acarretando a perda de cor da solução. Outras evidências de modificações na estrutura eletrônica da molécula são o aparecimento de uma nova banda em 567 nm, e outra na região do ultravioleta, em 263 nm, indicativo da formação de compostos aromáticos menores.

A eficiência de um processo de fotodegradação está associada à velocidade com que a reação corre. Para avaliar a velocidade de reações utilizam-se ferramentas da cinética química, através da determinação das leis de velocidade. Estudos cinéticos podem gerar informações importantes sobre o processo de fotodegradação, além de verificar a performance

do fotocalisador plasmônico. Um parâmetro importante na análise cinética de uma reação é o valor da constante de velocidade de reação, k , que é encontrado através do ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais. Estudos prévios (GHOWS; ENTEZARI, 2011; KHAN; MALIK, 2016; SOLTANI; ENTEZARI, 2013) demonstraram que a cinética de fotodegradação do corante RB5 segue o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, sendo descrito por uma lei de pseudo-primeira ordem. Dessa forma o valor de k pode ser encontrada através da equação (24).

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad (24)$$

onde A é o valor de absorvância da alíquota do corante nos diferentes tempos de irradiação, A_0 é a absorvância obtida da alíquota após atingir o equilíbrio de adsorção entre o corante e o catalisador, antes da incidência de radiação e t é o tempo de irradiação. O valor de k é encontrado diretamente do negativo do valor do coeficiente angular da reta que é obtida aplicando-se a equação (24) e os dados experimentais.

Com o intuito de verificar se a lei de pseudo-primeira ordem realmente é o melhor ajuste para os dados experimentais, outros ajustes foram realizados para o processo na presença do catalisador A28. As equações de reta com os respectivos valores de coeficiente de correlação para os ajustes de outras leis de velocidade estão dispostos na Tabela 4. Os valores de R^2 deixam claro que o melhor ajuste para os dados experimentais da fotodegradação plasmônica do corante é realmente de pseudo-primeira ordem.

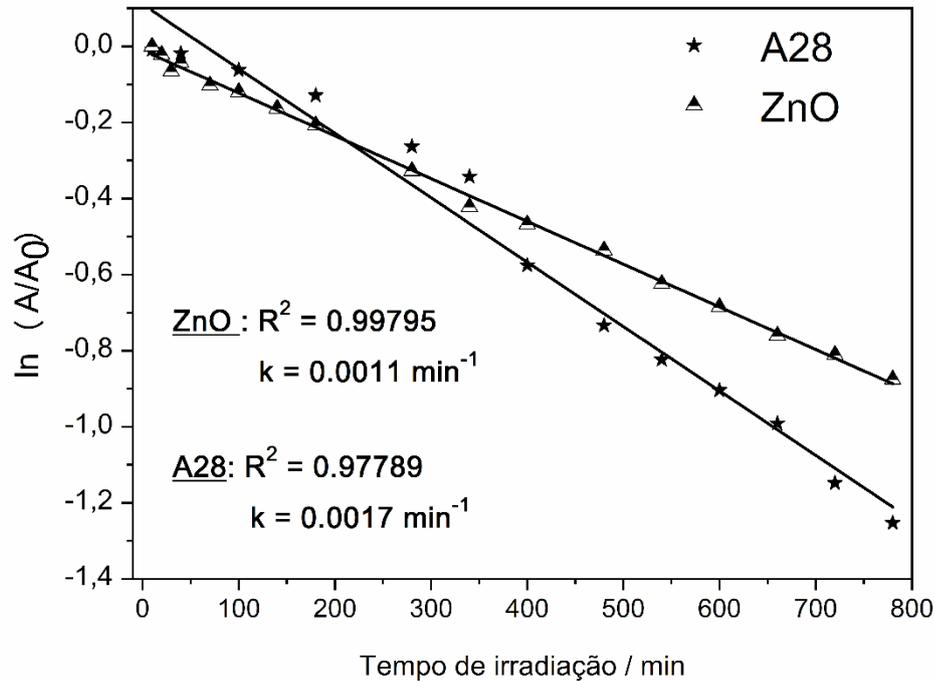
Tabela 4 - Equações de ajuste linear para diferentes leis cinéticas e os respectivos coeficientes de correlação para cada ajuste.

	Expressão	Equação ajustada	R²
Pseudo 1^a ordem	$\ln(A/A_0) \text{ vs } t$	$Y = 0.1106 - 0.0017x$	0.97789
Pseudo 2^a ordem	$(1/A)-(1/A_0) \text{ vs } t$	$Y = 3.6961 + 0.0157x$	0.90933
Pseudo ½ ordem	$2(A^{1/2} - A_0^{1/2}) \text{ vs } t$	$Y = 0.0060 - 0.000195x$	0.95422
Ordem zero	$A \text{ vs } t$	$Y = 0.00604 - 0.000195x$	0.95422

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Dentro desse contexto, foi utilizado o ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para encontrar o valor de k dos processos de fotodegradação do RB5 utilizando ZnO e o catalisador A28 (Figura 24).

Figura 24 - Ajuste cinético para os processos de fotodegradação no visível do corante RB5 na presença de ZnO e do fotocatalisador plasmônico A28.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Os resultados da Figura 24 demonstram que os pontos experimentais tanto para o processo com o semicondutor puro quanto com o catalisador plasmônico foram ajustados satisfatoriamente por uma lei de pseudo-primeira ordem, o que pode ser verificado pelo coeficiente de correlação das retas ($R^2 > 0,97$ para as duas curvas). O valor de k encontrado na presença do fotocatalisador plasmônico A28 ($0,0017 \text{ min}^{-1}$) foi 54% maior do que aquele encontrado na presença de ZnO puro ($0,0011 \text{ min}^{-1}$), o que demonstra a melhor taxa de reação de fotodegradação do RB5 na presença do catalisador A28. Esse resultado também demonstra que a presença das nanopartículas metálicas de prata promoveu maior eficiência ao processo de fotodegradação, quando comparado com o processo utilizando o semicondutor puro.

Existe uma série de mecanismos sendo explorados para justificar a intensificação provocada pelo fenômeno de plásmos de superfície em processos de fotocatalise, entre outros (BROOKS *et al.*, 2018; DUBI; SIVAN, 2019; LIU, ZUWEI *et al.*, 2011). Tendo em vista que a presença das nanopartículas de prata não alterou significativamente o *band gap* do semicondutor, o catalisador plasmônico passar a absorver luz no visível não é o principal motivo da intensificação. Por outro lado, como há contato direto entre o semicondutor e as AgNPs, pode ocorrer o mecanismo TDE (CUSHING *et al.*, 2012), através da injeção de elétrons

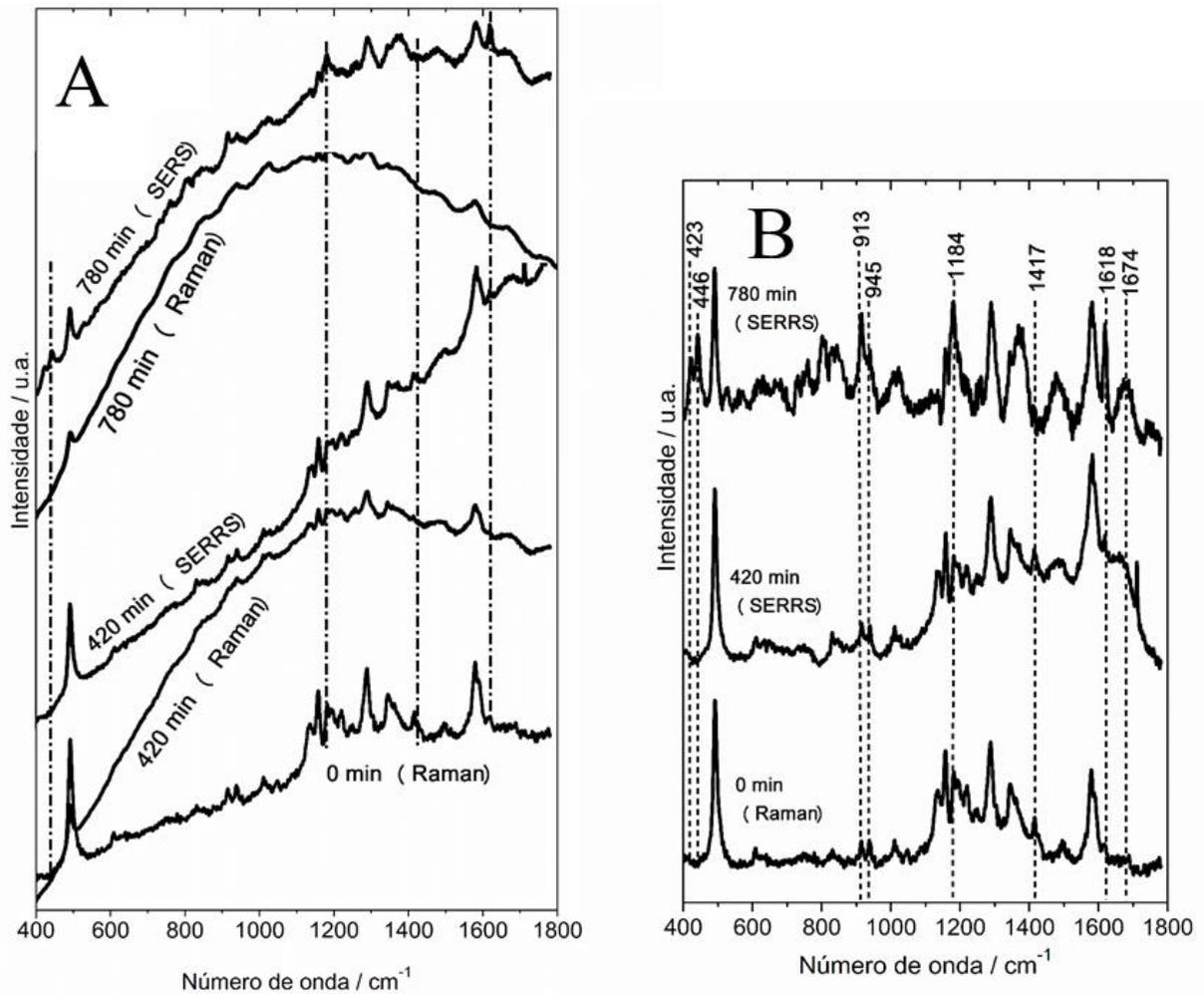
quentes das nanopartículas para o ZnO (MA *et al.*, 2016). Como há ressonância entre a radiação incidente e o fenômeno LSPR das nanopartículas (ambos na região do visível) outro mecanismo provável para a transferência de cargas entre metal e semicondutor é a TER (CUSHING *et al.*, 2012). Esses dois mecanismos garantem maior separação de cargas no fotocatalisador e, conseqüentemente, geração mais efetiva de espécies reativas, responsáveis por fotodegradar o corante. Além disso, o aumento de temperatura local causado pela lâmpada pode contribuir para que a reação de fotodegradação entre as espécies reativas e as moléculas de corante ocorram mais rapidamente, tornando o processo termodinamicamente e cineticamente mais favorável.

4.2.2.1.1 Monitoramento do processo de fotodegradação por espectroscopia Raman e SERRS

A espectroscopia vibracional Raman também foi utilizada no monitoramento do processo de fotodegradação do corante RB5, na presença do catalisador A28. Tendo em vista que o corante apresenta banda de absorção em 599 nm e o comprimento de onda do laser utilizado para obtenção dos espectros foi em 633 nm, é estabelecida uma condição de pré-ressonância entre a radiação incidente e a transição eletrônica no visível do RB5 (SALA, 2008). Desse modo todos os espectros obtidos apresentam intensificação do efeito Raman e são designados como espectros Raman ressonante.

A fim de analisar o perfil espectral do corante antes e depois do processo de fotodegradação, foram avaliadas as alíquotas referentes aos tempos de 0 minutos (antes da incidência de irradiação), após 420 e 780 minutos de incidência de luz visível. Na Figura 25A estão o espectro referente ao tempo de 0 minutos, que apresenta as principais bandas atribuídas aos modos vibracionais do RB5. Uma atribuição mais detalhada dessas bandas será discutida na próxima seção, onde serão expostos os resultados teóricos obtidos para auxiliar na interpretação das alterações espectrais experimentais.

Figura 25 - Espectros Raman e SERRS das alíquotas de fotodegradação do corante RB5 na presença do fotocatalisador A28.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) Espectro Raman do RB5 antes da incidência de irradiação (0 min) e espectros Raman e SERRS após 420 e 780 minutos de irradiação; B) Espectros Raman e SERRS com linha base ajustada.

Os espectros Raman da Figura 25A para as alíquotas fotodegradadas apresentam perfil diferente daquele observado para o RB5 (0 min). É possível notar a presença de um intenso fundo de fluorescência, indicando a formação de espécies fluorescentes após 420 e 780 minutos de irradiação. O fenômeno de fluorescência é tipicamente mais intenso do que o efeito Raman, encobrindo as bandas Raman do espectro. Uma forma de suprimir a fluorescência, de modo a observar o perfil espectral Raman, é através da utilização de nanopartículas de prata. Nanoestruturas plasmônicas são capazes de “amortecer” o decaimento do fóton fluorescente, suprimindo assim a emissão e fluorescência a ponto de permitir observar o sinal Raman, especialmente em condições de efeito SERS (DULKEITH *et al.*, 2002; KELLY *et al.*, 2003). Desse modo, foram obtidos espectros SERRS das alíquotas após 420 e 780 minutos de

irradiação, obtendo sinal Raman intensificado pelo efeito pré-ressonante (RR) das moléculas de RB5 remanescentes e pelas nanopartículas metálicas (SERS) (FAN, M; ANDRADE; BROLO, 2011). Para visualizar com mais clareza as modificações espectrais, realizou-se o ajuste da linha base dos espectros SERRS (Figura 25B). Existem diferenças significativas entre os espectros SERRS das alíquotas fotodegradadas e o espectro RR do corante. No espectro após 780 minutos de irradiação, aparecem 3 bandas novas (423, 446 e 1674 cm^{-1}); ocorre mudança de intensidade relativa das bandas em 913 e 945 cm^{-1} e aumento na intensidade das bandas em 1184 e 1618 cm^{-1} . A modificação mais interessante é que a banda em 1417 cm^{-1} (atribuída ao grupo azo N=N) desaparece no espectro da alíquota de 780 minutos, indicando uma possível quebra de grande parte dessas ligações azo e conseqüente ruptura do sistema cromofórico π -conjugado durante o processo de fotodegradação.

4.2.2.1.2 Cinética e termodinâmica da fotodegradação do corante RB5 na presença do catalisador A28: estudo teórico e experimental

A Química computacional foi utilizada para avaliar as características espectroscópicas, cinéticas e termodinâmicas do processo de fotodegradação do corante RB5, assistido por radicais hidroxila. A apresentação dos resultados obtidos está dividida em duas partes. Na parte 1 serão apresentados os resultados preliminares para as possíveis rupturas na molécula de RB5, avaliando os caminhos que geram os produtos mais estáveis termodinamicamente. Na segunda parte da discussão, será introduzido o equilíbrio azo-hidrazo, bem como as características espectroscópicas dos tautômeros, estabilidade e proposta de mecanismo de fotodegradação, incluindo fatores cinéticos. Em ambas as partes serão feitas comparações com os resultados experimentais apresentados na seção 4.2.2 (página 80).

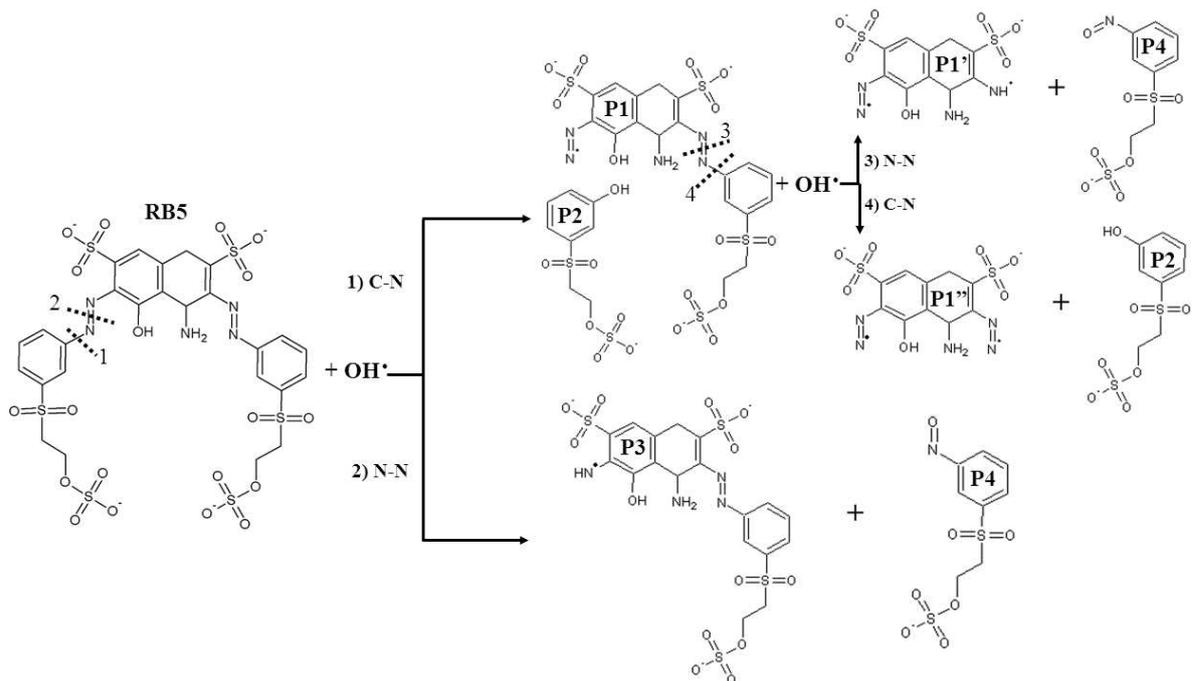
4.2.2.1.2.1 Mecanismo de fotodegradação do corante RB5: Parte 1

Com o intuito de avaliar quais os fatores cinéticos e termodinâmicos são relevantes para determinar as possíveis espécies formadas durante o processo de fotodegradação do corante RB5, realizou-se um estudo de propriedades termodinâmicas e cinéticas de diferentes possibilidades de quebra na molécula do corante utilizando química computacional.

O RB5 possui dois grupos azo, que ligam uma rede de elétrons π deslocalizados, responsáveis pela coloração do corante (SOLTANI; ENTEZARI, 2013). Os radicais hidroxila gerados no processo de fotoexcitação do semicondutor podem atacar a molécula em diferentes

sítios, com ênfase para as ligações C-N vizinhas ao grupo azo e N-N do grupo azo (LUO *et al.*, 2017). Foi analisado o ataque eletrofílico do grupo $\text{OH}\cdot$ em certas regiões da molécula de RB5 e o mecanismo reacional foi estabelecido segundo trabalhos anteriores (LUO *et al.*, 2017; ÖZEN, A. S.; AVIYENTE; KLEIN, 2003), sendo propostas duas quebras principais na estrutura do corante: uma quebra C-N e uma quebra N-N. Outras rotas de quebra C-N e N-N foram calculadas a partir das estruturas dos produtos formados na primeira etapa do mecanismo. Na Figura 26 se encontra um esquema com as quebras propostas na estrutura do corante.

Figura 26 - Propostas de quebras C-N e N-N na molécula de RB5 durante processo de fotodegradação assistida por radicais hidroxila.

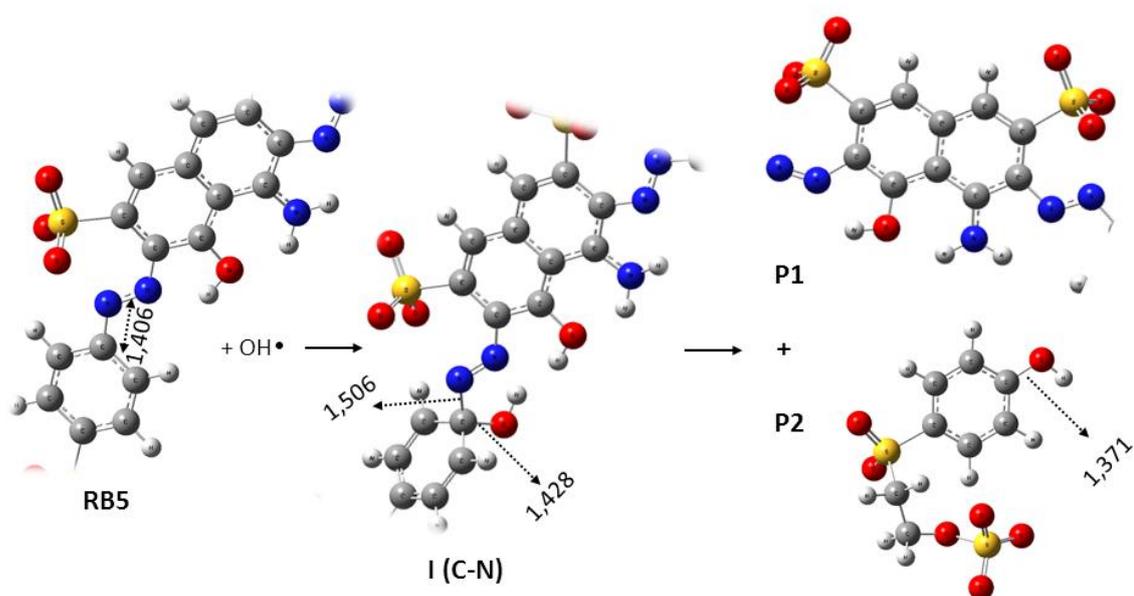


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Trabalhos reportados na literatura propõem possíveis intermediários e estados de transição para o mecanismo de reação de quebra das ligações N-N e C-N. O caminho 1), que envolve uma quebra C-N, poderia gerar um intermediário de reação (I1) e dois produtos (P1 e P2), podendo apresentar dois estados de transição. No caminho 2), uma quebra N-N, gerando um pré-complexo reacional (PC1), dois intermediários de reação (I1 e I2), dois produtos (P3 e P4), com três possíveis estados de transição. Posteriormente, a partir de resultados obtidos através dos caminhos 1) e 2), foram propostas quebras a partir do produto P1, gerando P1' e P4 (quebra N-N, caminho 3) e P1'' e P2 (quebra C-N, caminho 4).

Devido à dificuldade em encontrar estados de transição para o sistema estudado, os resultados apresentados inicialmente referem-se à otimização de geometria e ao cálculo de frequência, com o intuito de avaliar a estabilidade termodinâmica dos produtos propostos. Para a quebra C-N do caminho 1, as estruturas otimizadas foram o corante RB5, o radical hidroxila, um intermediário de reação radicalar com carga -4, um produto P1 radicalar com carga -1 e um produto P2 com carga -3. Na Figura 27 estão as estruturas dessas espécies, com ênfase para as regiões de interesse, para facilitar a visualização.

Figura 27 – Regiões de interesse das estruturas otimizadas do corante RB5, do intermediário I e dos produtos P1 e P2, para a quebra C-N, através do caminho 1.

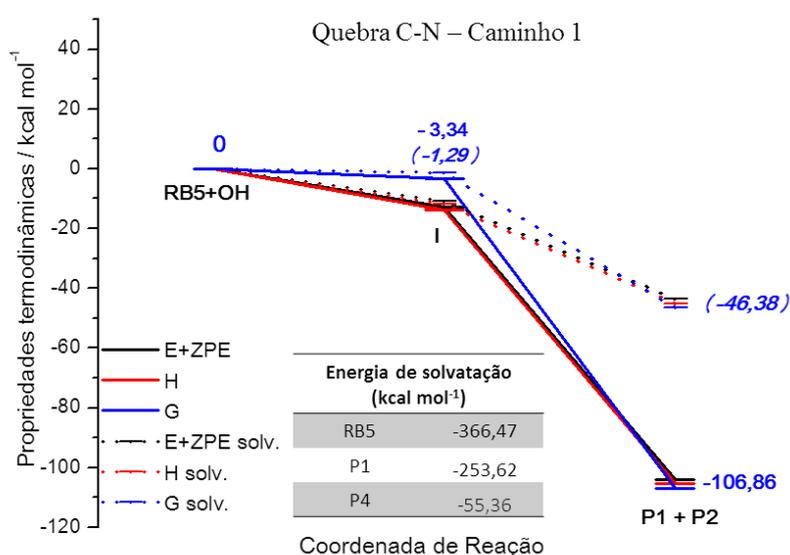


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A partir da quebra C-N através do caminho 1, as estruturas propostas correspondem a pontos de mínimo na curva de potencial, como veremos mais adiante. Durante a realização dos cálculos, não foram encontradas estruturas referentes a algum estado de transição anterior ou posterior ao intermediário de reação. As informações estruturais relacionadas às distâncias de ligação contidas na Figura 27, demonstram um aumento na ligação C30-N28, de 1,406 Å em RB5 para 1,506 Å em I. A ligação O-C30 que começa a se formar em I com a entrada do radical hidroxila é de 1,428 Å e passa para um comprimento de ligação menor em P2 (1,371 Å) quando a ligação é realmente formada e a quebra C-N já ocorreu.

Devido ao fato de não terem sido encontradas estruturas características de estados de transição (máximos de energia na curva de potencial com uma frequência vibracional negativa), não foi possível avaliar aspectos cinéticos da reação de quebra da ligação C-N através do ataque de radicais hidroxila. Porém, a partir dos cálculos de frequência vibracional, foi possível obter informações sobre as propriedades termodinâmicas do sistema, como energia eletrônica com correção para energia de ponto zero (E+ZPE), entalpia (H) e energia livre de Gibbs (G). O diagrama de energia potencial para a quebra C-N está representado na Figura 28 e contém os patamares de energia relacionados à E+ZPE, H e G para I e P1 + P2, considerando como referência, em zero de energia, os reagentes RB5 + OH•. As linhas preenchidas correspondem aos valores de energia obtidos no vácuo, com nível de teoria uB3LYP/6-31G(d), enquanto as linhas pontilhadas se referem à cálculos envolvendo a água como solvente, obtidos através de cálculos *single point*, utilizando o método IEFPCM com nível de teoria uB3LYP/6-31G(d) para observar a influência do solvente. É válido ressaltar que as devidas correções térmicas obtidas nos cálculos de frequência foram realizadas para os valores de energia encontrados através do cálculo *single point*. Os números em azul entre parênteses referem-se à valores de G no vácuo e em água (em *itálico*). No inserto da Figura 28 está uma Tabela com os valores de energia de solvatação do RB5, P1 e P2.

Figura 28 - Diagrama de energia potencial para as propriedades termodinâmicas do intermediário e produtos da quebra C-N (Caminho 1).

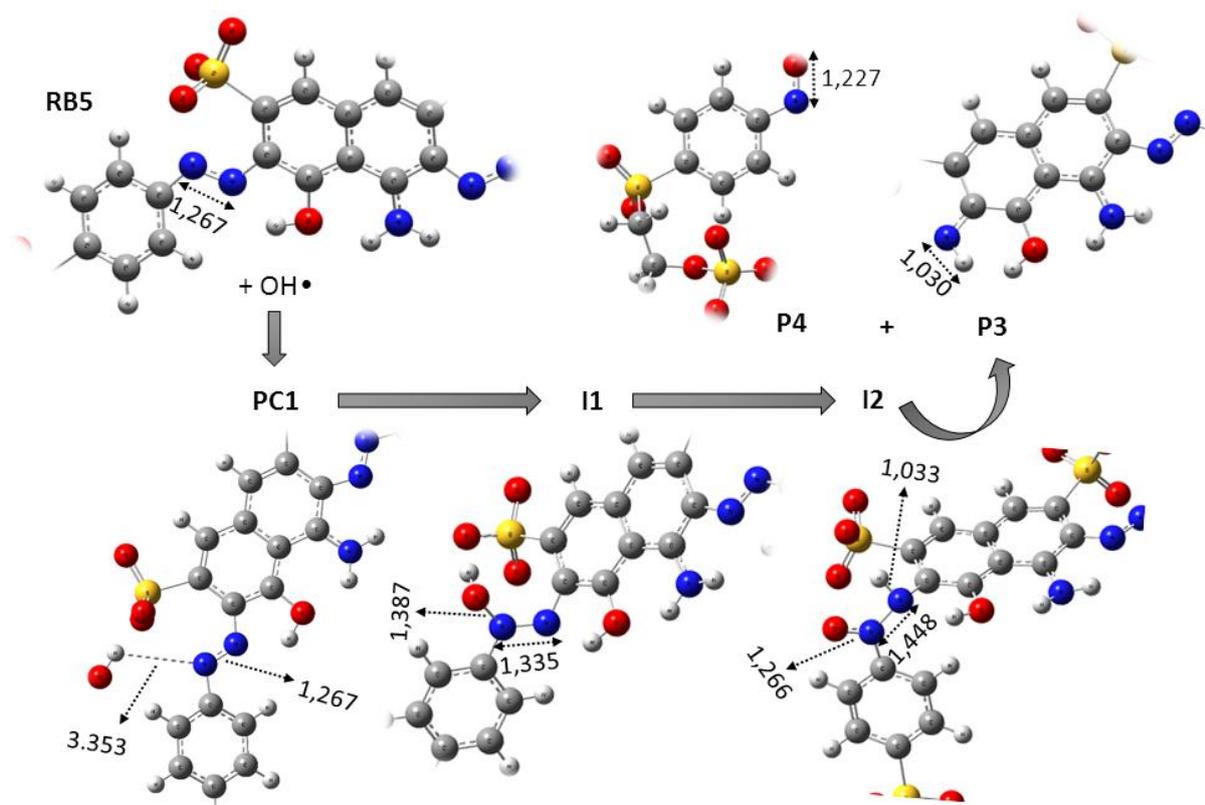


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Através da análise do diagrama da Figura 28, observa-se um aumento de energia em todas as propriedades termodinâmicas analisadas quando se considera a influência do solvente (curva pontilhada). Esse aumento fica mais acentuado através da brusca perda de estabilidade termodinâmica dos produtos P1 e P2 (de -106,86 para 46,38 kcal mol⁻¹). Esse fato é explicado através dos valores de energia de solvatação apresentados na tabela em inserto na Figura 28. O corante RB5 é altamente solvatado (-366,47 kcal mol⁻¹) quando comparado aos produtos P1 (-253,62 kcal mol⁻¹) e P2 (-55,26 kcal mol⁻¹), de modo que sua energia em água cai mais fortemente do que para os produtos. De fato, a molécula de RB5 e os produtos são compostos aniônicos, que não seriam efetivamente estáveis no vácuo, de modo que os valores de energia que têm significado químico e termodinâmico são aqueles obtidos em solução. Além disso, observam-se no diagrama apenas estruturas de ponto de mínimo, com energia menor do que os reagentes, tendo em vista que ainda não foram encontrados pontos estacionários de máximo, característicos de estados de transição. A estrutura obtida para o intermediário I, é oriunda da entrada do radical hidroxila, estabelecendo a ligação O-C, e apresenta maior estabilidade termodinâmica do que os reagentes (1,29 kcal mol⁻¹ mais estável do que os reagentes solvatados). Considerando o valor de energia livre de Gibbs obtido em água, os produtos formados pela quebra C-N pelo caminho 1 são 46,38 kcal termodinamicamente mais estáveis do que os reagentes.

De acordo com trabalhos anteriores (ÖZEN; AVIYENTE; KLEIN, 2003; ÖZEN *et al.*, 2005), pode ocorrer a formação de um pré-complexo reacional, referente à aproximação dos radicais hidroxila da ligação N-N através de interação de hidrogênio. Além disso, o mecanismo de quebra N-N pode apresentar três estados de transição, e a formação de dois produtos, sendo um contendo o grupamento nitrosil (N=O) e um radicalar contendo NH•. Com os cálculos de frequência não foi possível encontrar dentre as estruturas propostas alguma que se caracteriza como estado de transição do processo. Dentro desse contexto, os resultados apresentados referem-se a otimização de geometria e cálculo de frequência para RB5 e radicais hidroxila como reagentes, dois intermediários de reação radicalares (I1 e I2) com carga -4, um produto P3 radicalar com carga -3 e um produto P4 com carga -1 (Figura 29). Similar à abordagem realizada para a quebra C-N, a Figura 29 ilustra uma visão das regiões da estrutura molecular com os grupos químicos de interesse.

Figura 29 - Regiões de interesse das estruturas otimizadas do corante RB5 do pré-complexo reacional PC1, intermediários de reação I1 e I2 e dos produtos P3 e P4, para a quebra entre N-N através de caminho 2.



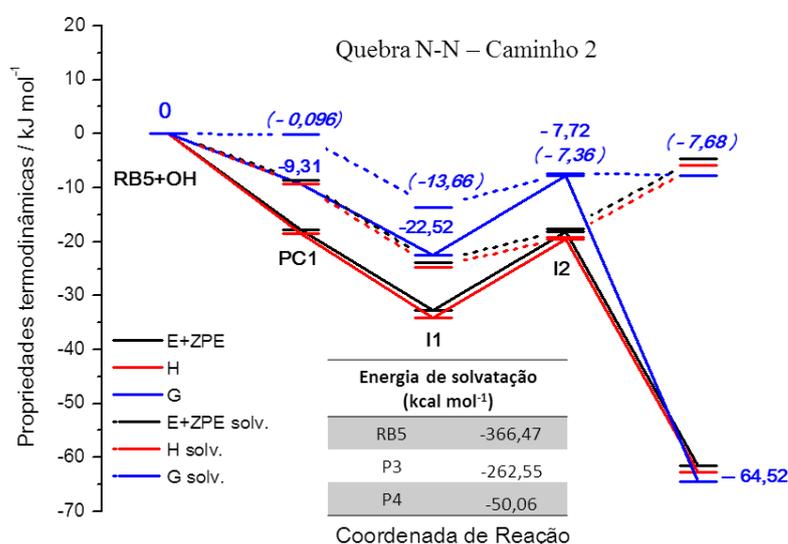
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As informações estruturais relacionadas às distâncias de ligação contidas na Figura 29, demonstram o mesmo comprimento de ligação N-N (1,267 Å) da estrutura de RB5 para PC1, que, por sua vez, apresenta uma distância entre H-N devido à interação de hidrogênio de 3,353 Å. É possível observar um aumento na ligação N-N para 1,335 Å em I1. Ainda em I1, a ligação O-N começa a se formar com a entrada do radical hidroxila e apresenta distância de 1,387 Å. Tal ligação diminui em I2 (1,266 Å), onde ocorre a transferência do hidrogênio da hidroxila para N27, com distância de ligação H-N de 1,033 Å. Em I2 a ligação N-N aumenta ainda mais (1,448 Å) em relação à observada em I1. Após a formação efetiva dos produtos, a ligação H-N em P3 é de 1,030 Å, enquanto a ligação O-N em P4 é de 1,227 Å.

Aspectos cinéticos do mecanismo de reação para a quebra N-N também não puderam ser avaliados porque não foram encontrados estados de transição em potencial. As propriedades termodinâmicas foram avaliadas de maneira similar àquela discutida para a quebra C-N2. De forma análoga ao observado na quebra C-N, as estruturas propostas para a quebra N-

N correspondem a pontos de mínimo na curva de potencial (Figura 30). Como dito anteriormente, durante a realização dos cálculos não foram encontradas estruturas referentes a estados de transição. A partir dos cálculos de frequência vibracional, foi possível obter informações sobre as propriedades termodinâmicas do sistema, e o diagrama de energia potencial para a quebra N-N está representado na Figura 30 e contém os patamares de energia relacionados à E+ZPE, H e G para PC1, I1, I2, e P3 + P4, considerando como referência, em zero de energia, os reagentes RB5 + OH•. As linhas preenchidas correspondem aos valores de energia obtidos no vácuo, com nível de teoria uB3LYP/ 6-31G(d), enquanto as linhas pontilhadas se referem à cálculos envolvendo a água como solvente, obtidos através de cálculos *single point*, utilizando o método IEFPCM para observar a influência do solvente.

Figura 30 - Diagrama de energia potencial para as propriedades termodinâmicas do intermediário e produtos da quebra N-N (Caminho 2).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

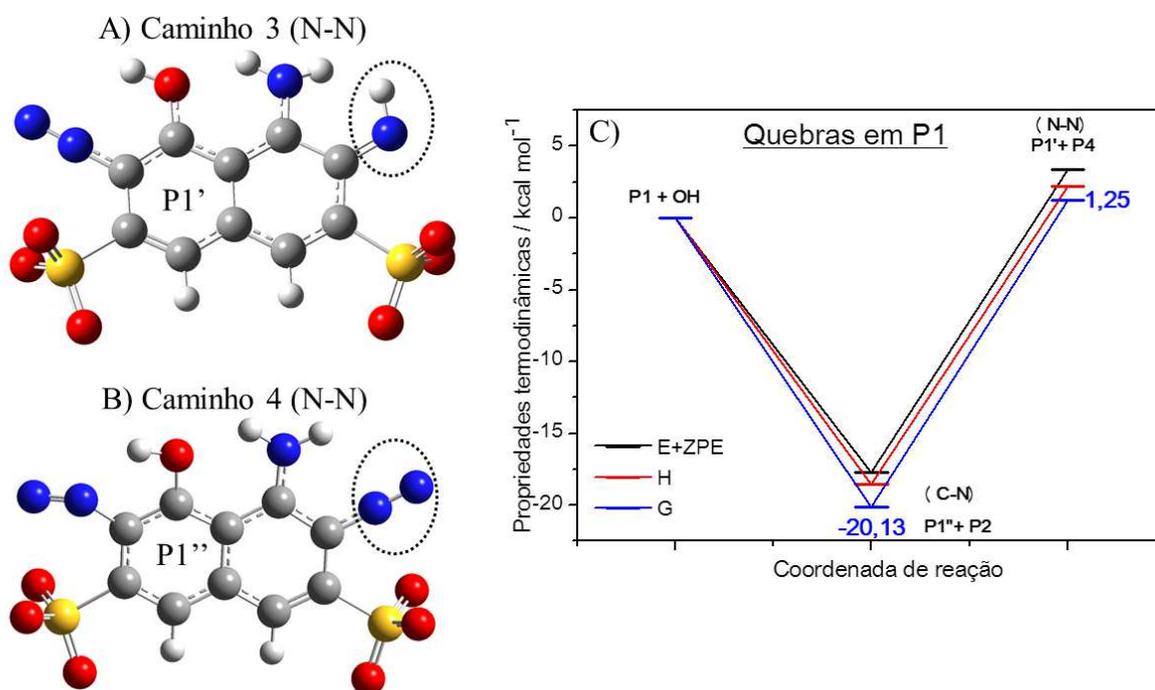
É possível observar na Figura 30 que, similar ao ocorrido no diagrama de energia para a quebra C-N, houve um aumento de energia em todas as propriedades termodinâmicas analisadas quando se considera a influência do solvente (curva pontilhada). O grande aumento na energia dos produtos P3 e P4 em relação aos reagentes (de -64,52 para -7,68 kcal mol⁻¹) também é explicado através dos valores de energia de solvatação apresentados na tabela em inserto na Figura 30. A energia de solvatação do corante RB5 (-366,47 kcal mol⁻¹) é consideravelmente menor que a dos produtos P3 (-262,5 kcal mol⁻¹) e P4 (-50,06 kcal mol⁻¹).

Novamente, pelo fato das espécies estudadas serem compostos aniônicos, os valores de energia que têm significado químico e termodinâmico são aqueles obtidos em solução. É possível observar que ambos os intermediários formados, I1 e I2, são termodinamicamente mais estáveis do que os reagentes, sendo I1 mais estável que I2. Porém, considerando a influência do solvente, I1 se torna cerca de 9 kcal mol⁻¹ menos estável do que na fase gasosa, enquanto para I2 esse valor foi de apenas 0,36 kcal mol⁻¹.

Avaliando os valores de energia livre de Gibbs encontrados para os produtos obtidos através das duas quebras propostas, é possível notar que a quebra C-N é termodinamicamente mais favorável do que a quebra N-N, tendo em vista que apresentou energia livre de Gibbs em solução aquosa 38,7 kcal mol⁻¹ menor que a quebra N-N. Dessa forma, durante o processo de fotodegradação do corante RB5, espera-se que a quebra C-N ocorra preferencialmente em relação à quebra N-N. Considerando que a quebra C-N se demonstrou termodinamicamente mais favorável, foram propostas quebras na estrutura de P1 através dos caminhos 3 (quebra N-N) e 4 (quebra C-N), como demonstrado na Figura 26. Até o momento não foram propostos intermediários de reação ou estados de transição para os caminhos 3 e 4, e os resultados serão avaliados apenas com relação à estabilidade termodinâmica dos mesmos. A partir da quebra N-N pelo caminho 3, foram gerados P' e P4, também gerado na quebra N-N do caminho 2. Através do caminho 4, a quebra C-N gerou P1'' e P2, também gerado na quebra C-N pelo caminho 1. Na Figura 31 estão representadas as estruturas otimizadas para P1' (Figura 31A) e P1'' (Figura 31B), bem como o diagrama de energias para as quebras em P1 (Figura 31C).

Como é possível observar na Figura 31, a principal diferença nas estruturas de P1' e P1'' é que P1' possui grupo radicalar N-H• e em P1'' o radical é N=N•. Porém existem diferenças pronunciadas em relação à estabilidade termodinâmica dos produtos formados. Através do diagrama da Figura 31C, nota-se que a quebra realizada na ligação C-N (caminho 4) gerou produtos 20,13 kcal mol⁻¹ termodinamicamente mais estáveis do que os compostos de partida. Por outro lado, os produtos obtidos através da quebra N-N (caminho 3) na molécula de P1 apresentaram valor de energia livre de Gibbs positiva em relação aos reagentes. Tal resultado permite concluir que a quebra de N-N em P1 é termodinamicamente desfavorável durante o processo de fotodegradação do corante RB5, enquanto a quebra C-N é termodinamicamente favorecida durante o processo de fotodegradação.

Figura 31 - Estruturas otimizadas para P1' e P'' e diagrama de energia para as quebras N-N e C-N através de P1.

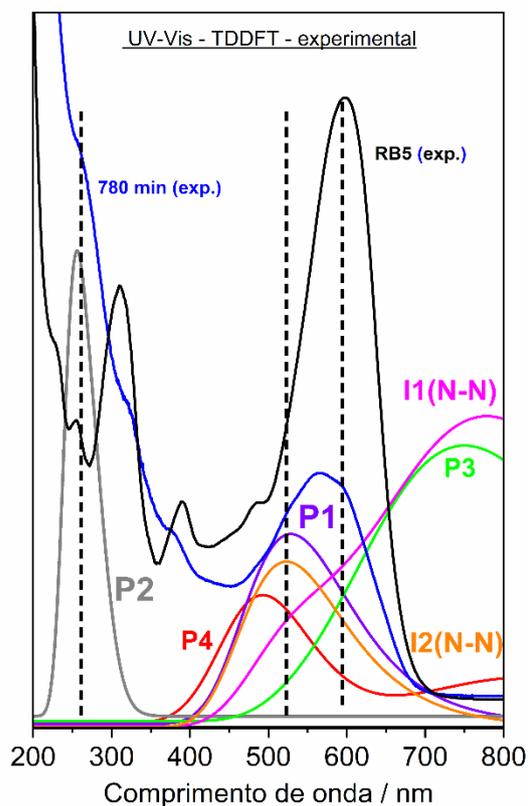


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Estruturas otimizadas para os produtos A) P1' e B) P1'' e C) Diagrama de energia para as quebras em P1.

Utilizando o método TD-DFT, no mesmo nível de teoria utilizado para otimizar geometrias e calcular as frequências das espécies propostas nos mecanismos de quebra através dos caminhos 1 (quebra C-N) e 2 (quebra N-N) (uB3LYP/6-31G(d)) foi possível obter espectros UV-Vis teóricos dos produtos e intermediários de reação. Na Figura 32, estão representados os espectros teóricos obtidos para P1, P2, P3, P4, I1(N-N) e I2(N-N), em comparação com os espectros experimentais do corante RB5 e da alíquota referente ao tempo de irradiação de 780 min. É possível notar que os espectros de P3 e I1(N-N) se distanciam do perfil observado no espectro da alíquota degradada, em azul, enquanto o espectro teórico de P2 concorda com o ombro que aparece na região do ultravioleta, em 263 nm. Os espectros teóricos para P1, P4, e I2(N-N) representam de forma razoável a tendência experimental em ocorrer a formação de espécies com banda de absorção no visível, mais deslocadas para a região do ultravioleta (espécies hipsocrômicas), com a evolução do processo de fotodegradação.

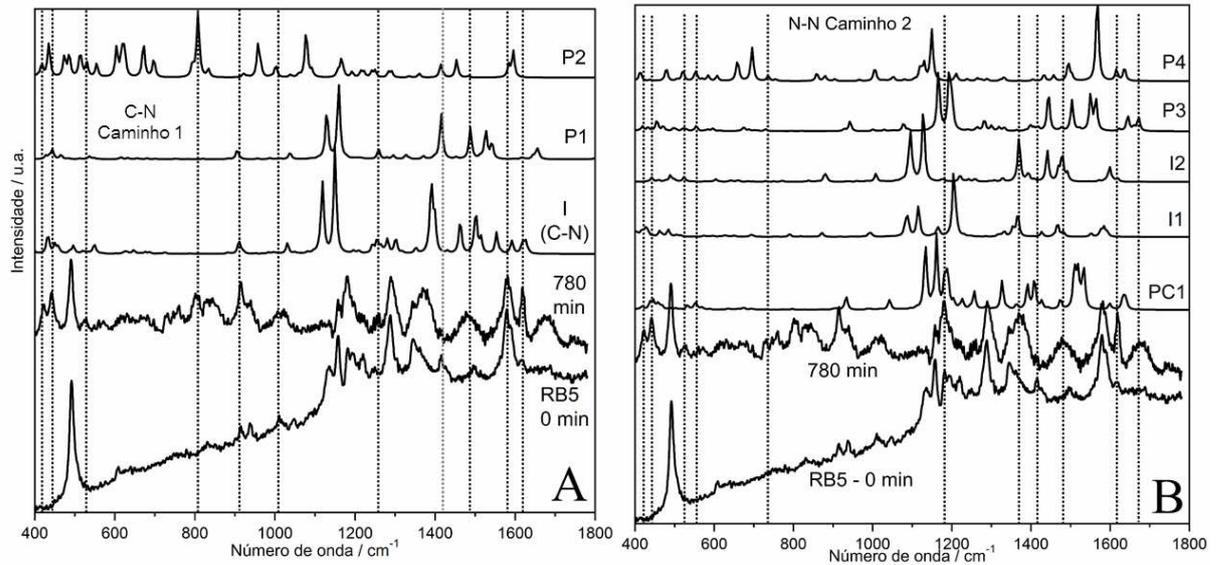
Figura 32 - Comparação entre espectros experimentais da fotodegradação do corante RB5 utilizando o catalisador A28 e espectros teóricos obtidos pelo método TD-DFT.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Como discutido na seção 4.2.2.1.1 (página 86), o processo de fotodegradação do RB5 também foi monitorado por espectroscopia Raman e os resultados experimentais foram apresentados na Figura 25. Dessa forma, a Figura 11 mostra os espectros Raman teóricos obtidos para as estruturas estudadas nas quebras C-N pelo caminho 1 (Figura 33A) e N-N pelo caminho 2 (Figura 33B), com as devidas correções de intensidade e número de onda. Comparando o perfil espectral dos resultados teóricos com os experimentais, é possível inferir certas semelhanças entre os espectros calculados e experimentais em algumas regiões características das alterações espectrais oriundas do processo de fotodegradação e da formação de intermediários e produtos. Na Tabela 5 estão listadas as principais modificações observadas, a atribuição dos modos vibracionais, segundo o cálculo teórico de frequência para cada substância e, conseqüentemente, qual dos produtos ou intermediários podem ter contribuído para determinada banda no espectro experimental da alíquota degradada após 780 minutos de irradiação.

Figura 33 - Espectros Raman Teóricos para intermediários e produtos das quebras C-N e N-N em comparação com os espectros experimentais Raman Ressonante do corante RB5 (0 minutos de irradiação) e SERRS da alíquota degradada após 780 minutos de irradiação.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Espectros Raman experimentais e teóricos para as espécies otimizadas a partir das quebras A) C-N (Caminho 1) e B) N-N (Caminho 2).

Tabela 5 - Modos vibracionais atribuídos às diferenças espectrais oriundas do processo de fotodegradação do corante RB5 e possíveis contribuições das espécies geradas nas quebras C-N e N-N.

Número de onda cm^{-1}			Atribuição	Contribuição
Teórico C-N	Teórico N-N	Experimental		
419	424	423	$\nu\text{-OH} + \tau\text{-naftil}$ ρ naftil	I(C-N) P2
436	442	442	$\tau\text{-CH}_2$ $\tau\text{-naftil} + \tau\text{-fenil}$	P2 PC1
529	523	526	ρ fenil $\rho\text{-CH}$ (fenil) + $\nu\text{-SO}_3$ $\nu\text{-SO}_3$	P2 I2 P3
-	732	735	βCH (phenyl)	P4
815	-	806	$\beta\text{naftil} + \beta\text{fenil}$ $\rho\text{-CH}$ (fenil)	I(C-N) P2
911	-	913	$\nu\text{-C30-N28}$ naftil $\beta\text{naftil} + \beta\text{fenil}$	I(C-N) P1
1001	-	1013	Respiração fenil	P1
-	1186	1183	$\beta\text{naftil} + \nu\text{-C30-N28}$ naftil δ CH	I1(N-N) I2(N-N) e PC1
1257	-	1257	$\beta\text{naftil} + \beta\text{fenil}$	P1
-	1368	1371	$\beta\text{naftil} + \beta\text{fenil}$ βnaftil	I1(N-N) I2(N-N)
1488	1481	1481	$\nu\text{-C-N} + \nu\text{-N=N}$ β naftil + $\nu\text{-N=N}$	P1 I2(N-N)
1625	1616	1622	βCH (phenyl) + C-NH ₂	I(C-N),
-	1673	1679	νCH (phenyl) + C-NH ₂	P4

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

ν → estiramento; δ → deformação angular no plano; β → deformação angular no plano de compostos aromáticos τ → twist

Analisando os espectros da Figura 33, e comparando os perfis teóricos com as modificações experimentais, pode-se citar o aparecimento das bandas em 423 e 442 cm^{-1} , que podem ser resultados de modos vibracionais atribuídos aos grupos naftil, fenil e OH, oriundo de P2, I(C-N) ou PC1. O aumento de intensidade da banda em 913 cm^{-1} pode ser relacionada às contribuições apenas da quebra C-N, sendo atribuída nos espectros teóricos de I(C-N) (como estiramento entre C-N) e de P1 (deformação angular nos grupos aromáticos naftil e fenil). O surgimento da banda em 1184 cm^{-1} pode ser relacionado às contribuições das estruturas geradas a partir da quebra N-N (I1, I2 e PC1), com modos vibracionais de estiramento entre C-N e deformações angulares do grupo naftil. Outro exemplo de contribuição da quebra N-N no

espectro experimental é o aparecimento de uma banda em 1674 cm^{-1} , que pode ser relacionada ao produto P4, através dos estiramentos -CH e C-NH_2 .

De maneira geral, a comparação dos espectros teóricos UV-VIS e Raman com os dados experimentais indica maior contribuição das espécies geradas pela quebra C-N através do caminho 1, o que concorda com os resultados termodinâmicos, que aderem maior estabilidade a esse mecanismo de quebra.

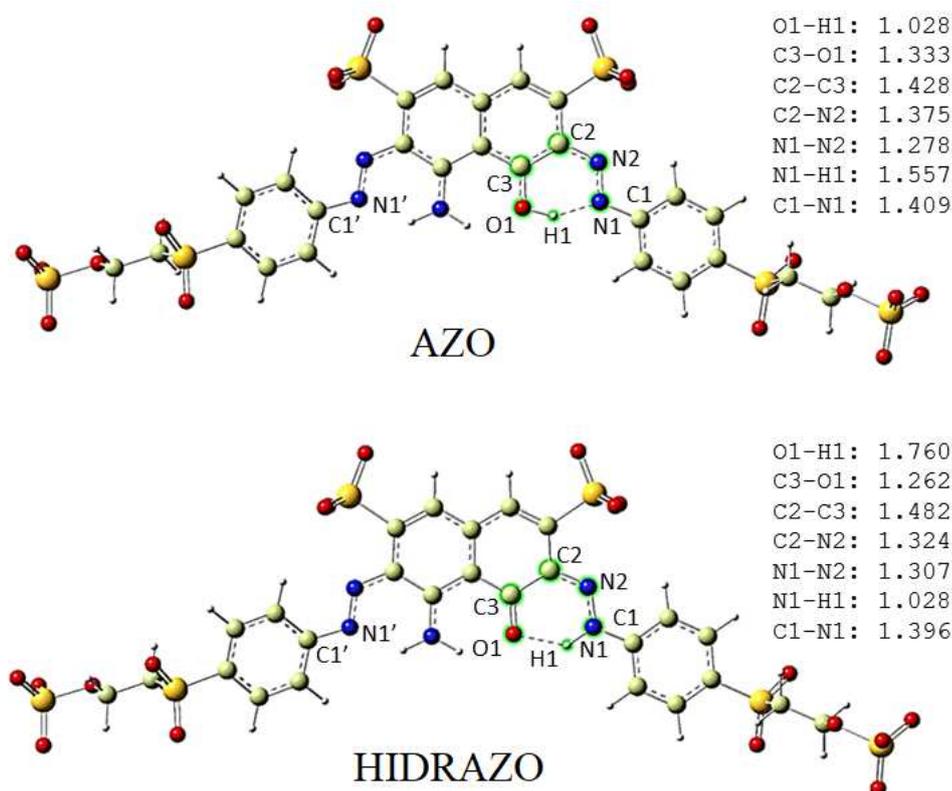
Na próxima seção serão apresentados resultados teóricos obtidos considerando o equilíbrio tautomérico azo-hidrazo do corante RB5.

4.2.2.1.2.2 Mecanismo de fotodegradação do corante RB5: Parte 2 – Equilíbrio Azo-Hidrazo

Devido ao tamanho do sistema e as várias possibilidades de quebra na molécula de RB5, o mecanismo reacional pode ser muito complexo, bem como os estados de transição envolvidos no mesmo. Para obter informações sobre a cinética da reação e as barreiras energéticas envolvidas no processo, cálculos teóricos mais aprofundados se fazem necessários. Além disso, o corante RB5 é um azo corante, e o equilíbrio tautomérico entre as formas azo-hidrazo deve ser levado em conta, tendo em vista que as duas formas apresentam perfis espectrais característicos, que possibilitam determinar qual delas predomina no sistema estudado. Desse modo, foram realizados cálculos para as duas formas do corante, bem como a comparação com os resultados experimentais.

A estrutura otimizada para as formas azo e hidrazo do corante RB5 estão representadas na Figura 34. Devido à grande flexibilidade da molécula, as geometrias foram obtidas após uma análise conformacional sistemática, com o intuito de encontrar a estrutura de mínimo. Os resultados mostraram que a forma hidrazo apresentou energia livre de Gibbs $6,5\text{ kcal mol}^{-1}$ menor do que a forma azo em solução aquosa, indicando a predominância do tautômero azo em solução. Equilíbrios azo-hidrazo similares já foram reportados na literatura para diferentes corantes, apresentando resultados teóricos e experimentais, que indicaram a predominância da espécie hidrazo em solução (SANTOS; OLIVEIRA, 2000; ALMEIDA *et al.*, 2010).

Figura 34 - Estruturas otimizadas para as formas azo e hidrazo do corante RB5 no nível de teoria X3LYP/6-31G(d) e comprimentos de ligação das regiões de interesse em Å.

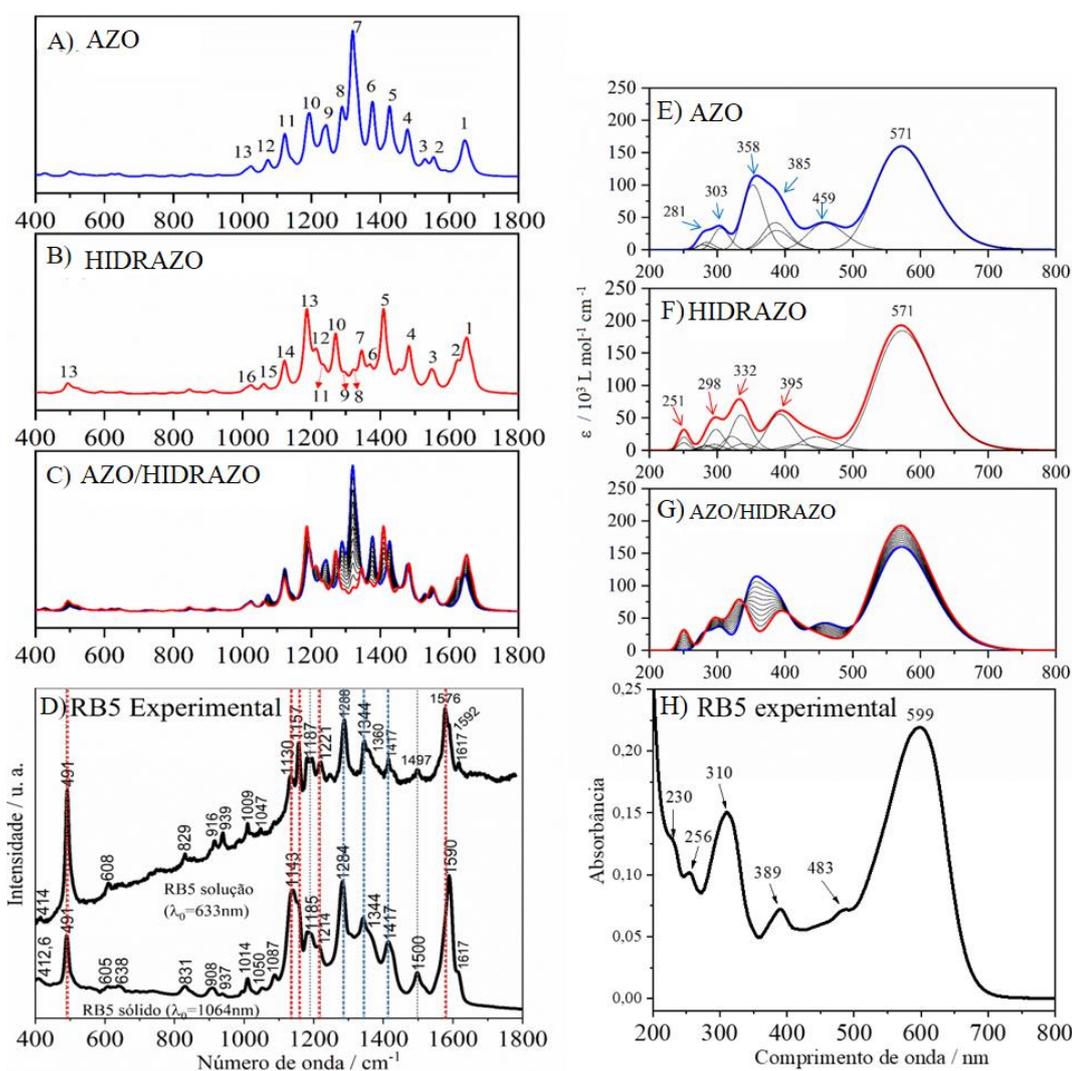


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Na Figura 35A-D estão apresentados os espectros Raman teóricos e experimentais e na Tabela 6 estão as atribuições e diferentes contribuições dos modos vibracionais. As Figura 35A e Figura 35B são referentes aos espectros das formas tautoméricas isoladas, enquanto a Figura 35C representa um espectro considerando diferentes proporções da mistura azo-hidrazo. O perfil espectral na região $1400-1800\text{ cm}^{-1}$ é similar para as duas espécies, apresentando cinco bandas (1-5). A banda em aproximadamente 1650 cm^{-1} (1) é atribuída principalmente ao estiramento ν_{CC} de anéis aromáticos com contribuições da deformação angular δ_{NH_2} . Para a forma azo, a coordenada δ_{COH} também contribui para esse modo, e para a forma hidrazo o modo ν_{CO} contribui para intensificar essa banda. É possível notar na Figura 35C que um aumento na concentração da espécie hidrazo aumenta a intensidade relativa da banda em $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1554 cm^{-1} (2 – azo), atribuída ao modo δ_{COH} , e em 1549 cm^{-1} (3 – hidrazo), atribuída ao modo δ_{NNH} , apresentam grande contribuição para as porções azo-hidrazo, e é um pouco mais intensa no espectro da forma hidrazo. As bandas em torno de 1480 cm^{-1} (4) e 1427 cm^{-1} (5) são atribuídas ao ν_{NN} e, como esperado, possuem contribuições do grupo azo

envolvido no tautomerismo ($\nu_{\text{NN}}(\text{Azo})$) (Figura 35 A). A forma azo também apresenta uma banda em 1377 cm^{-1} (6), com contribuições dos modos ν_{CC} e ν_{NN} . Nessa região as diferenças entre os tautômeros são pequenas, com duas bandas para a forma (5 e 6) e uma para a forma hidrazo em 1409 cm^{-1} (5), atribuída a uma distribuição de energia vibracional complexa (Tabela 6).

Figura 35 - Espectros teóricos Raman e UV-VIS para as formas azo e hidrazo do corante RB5 e comparação com os resultados experimentais. Espectros teóricos Raman e UV-VIS para as formas azo e hidrazo do corante RB5 e comparação com os resultados experimentais.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 6 - Atribuição vibracional para as formas AZO e HIDRAZO do corante RB5 obtidas pelo método DFT e correlação com os resultados experimentais.

C4-AZO ^a			C4-HID ^a			Exp. $\lambda_0 = 633 \text{ nm}^*$		
	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	PED ^b		$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	Exp. $\lambda_0 = 633 \text{ nm}^*$	
1	1645	1665	28% δCOH +21% νCC	1	1650	1666	26% νCC +14% νCO	1617 (HID)
		1653	20% δNH_2 +10% νCC			1652	41% νCC	
		1648	25% νCC			1642	12% νCC +10% δNH_2	
		1642	12% δNH_2					
2	1554	1555	11% δCOH	2	1625	1625	31% νCC	1567 (AZO/HID)
						1620	26% δNH_2 +14% $\nu\text{CN}(\text{NH}_2)$	
3	1529	1529	50% δCCH	3	1549	1556	36% $\delta\text{NNH}(\text{HID})$ +11% δNH_2	1497 (HID)
						1547		
4	1478	1486	19% νNN +12% $\nu\text{CN}(\text{NH}_2)$ +11% νCC	4	1483	1483	26% νNN	
		1478	32% $\nu\text{NN}(\text{Azo})$					
5	1427	1427	17% $\nu\text{NN}(\text{Azo})$	5	1409	1409	18% νNN +13% $\nu\text{CN}(\text{NH}_2)$ +10% δNH_2 +13% δCCH	
6	1377	1378	42% νCC +17% νNN	6	1372	1372	31% νCC	1417 (AZO)
7	1320	1333	20% δCCH +15% νCC			1344	65% δCCH	1288 (AZO)
		1320	16% δCCH +16% δHCO +10% δHCOS	8	1321	1321	20% $\nu\text{NN}(\text{HID})$	
		1319	14% δCCH +14% δHCO +10% δHCOS					
8	1289	1288	35% νCN	9	1298	1298	33% νCN	
9	1242	1244	86% νSO	10	1270	1270	66% νSO +11% δHCO	1221 (AZO/HID)
		1233	14% νCN +11% δCCH			1271		
10	1194	1196	40% δCCH	11	1236	1236	15% δCCH +10% $\nu\text{CN}(\text{HID})$	
11	1123	1188	13% $\nu\text{CN}(\text{Azo})$ +28% δCCH	12	1217	1220	24% δCCH	
		1124	27% νSO +26% νCC +13% νSC			1214		
12	1074			13	1187	1186	26% δCCH +14% νCN	1157 (HID)
13	1025	1120	28% νCC +26% νSO +13% νSC	14	1122	1123	22% νCC +20% νSO +11% νSC	
		1074	18% δHNC +12% νCC			1121	22% νCC +20% νSO +10% νSC	
		1026	100% δCCC					
				15	1062	1062	12% $\delta\text{HCN}(\text{NH}_2)$ +11% νCC	
				16	1027	1026	100% δCCC	
				17	494	493	26% δCCC	491 (HID)

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Os espectros Raman foram obtidos no nível de teoria X3LYP/6-31G(d) em solução aquosa.

^aA notação $\bar{\nu}$ and $\bar{\nu}_i$ se refere à frequência da banda e à frequência das diferentes contribuições dos modos.

^bA distribuição de energia potencial (DEP) foi obtida pelo programa VEDA. DEP é dividida em estiramento (ν), deformação no plano (δ) e deformação fora do plano (τ).

A impressão digital de cada tautômero se encontra na reação entre 1200-1400 cm^{-1} . No espectro da forma azo há uma banda intensa em 1320 cm^{-1} (**7**) atribuída majoritariamente ao modo δCCH dos anéis aromáticos. Nessa mesma região o espectro da forma hidrazo apresenta uma banda fraca em 1321 cm^{-1} (**8**), atribuída ao modo $\nu\text{NN}(\text{Hid})$. Pela Figura 35C é possível notar que a banda em 1320 cm^{-1} é característica da forma azo, enquanto a banda em 1270 cm^{-1} (**10**) é observada apenas para a forma hidrazo. A banda em 1187 cm^{-1} (**13**), devido à vibração δCCH é mais intensa e característica da forma hidrazo, aparecendo com baixa intensidade relativa no espectro da forma azo (banda **10**). Na região de menores números de onda, abaixo de 1200 cm^{-1} , os espectros das duas formas são muito similares, se diferenciando

basicamente por uma banda de baixa intensidade em 494 cm^{-1} (17) no espectro da forma hidrazo.

Em resumo, a predominância da forma azo pode ser identificada pela presença de um banda forte em 1320 cm^{-1} (7 na Figura 35A), enquanto a predominância da forma hidrazo pode ser notada através de três bandas relativamente intensas em 1187 , 1409 and 1650 cm^{-1} (13, 5, 1 na Figura 35B). É válido ressaltar que as bandas relacionadas à impressão digital de cada tautômero não são oriundas isoladamente de cada forma, mas sim modos comuns à ambos, com intensidades diferentes. Dessa forma, a comparação com dados experimentais deve levar em conta o perfil geral do espectro. Além disso, as frequências calculadas podem estar superestimadas com relação às experimentais. Os espectros experimentais para o RB5, no estado sólido ($\lambda_0 = 1064\text{ nm}$) e em solução ($\lambda_0 = 633\text{ nm}$) estão apresentados Figura 35D.

O espectro do RB5 sólido obtido em 633 nm apresenta intenso fundo de fluorescência prejudicando a visualização das bandas. Desse modo o espectro foi obtido com excitação em 1064 nm . A partir da análise dos espectros experimentais da Figura 35D nota-se que os perfis espectrais do corante sólido e em solução são muito similares, com pequenas mudanças de intensidade relativa e números de onda. Os números de onda experimentais também estão listados na Tabela 6.

A comparação entre o perfil espectral experimental e os obtidos teoricamente indica que o RB5 apresenta uma mistura das duas formas tautoméricas em solução, tendo em vista que o perfil espectral experimental se assemelha ao espectro calculado para a mistura azo/hidrazo (Figura 35C). Para facilitar a visualização das semelhanças espectrais com as duas formas, foram adicionadas linhas vermelhas e azuis, referentes às bandas características das formas hidrazo e azo, respectivamente. Dentre as evidências da forma azo estão uma banda intensa em 1288 cm^{-1} para o espectro Raman ressonante em solução (1284 cm^{-1} - estado sólido; 1320 cm^{-1} - calculado), atribuída ao modo δCCH de anéis aromáticos; a uma banda de intensidade média em 1417 cm^{-1} (1480 e 1427 cm^{-1} - calculado) atribuída ao estiramento νNN do grupo azo; e uma banda em 1344 cm^{-1} (1377 cm^{-1} - calculado) atribuída aos modos νCC e νNN . Já a forma hidrazo é caracterizada pelas intensas bandas em 1576 cm^{-1} (1590 cm^{-1} - sólido; 1650 cm^{-1} - calculado) atribuída ao modo $\nu\text{CC} + \delta\text{NH}_2$; 1221 cm^{-1} (1214 cm^{-1} - sólido; 1270 cm^{-1} - calculado) e em 1157 cm^{-1} (1143 cm^{-1} - sólido; 1187 cm^{-1} - calculado) devido à δCCH . Finalmente, a banda em 491 cm^{-1} , prevista apenas para a forma hidrazo (414 cm^{-1}), é muito intensa principalmente no espectro do RB5 em solução. As atribuições das bandas Raman juntamente com o perfil espectral da Figura 35D sugerem que o RB5 apresenta uma mistura dos

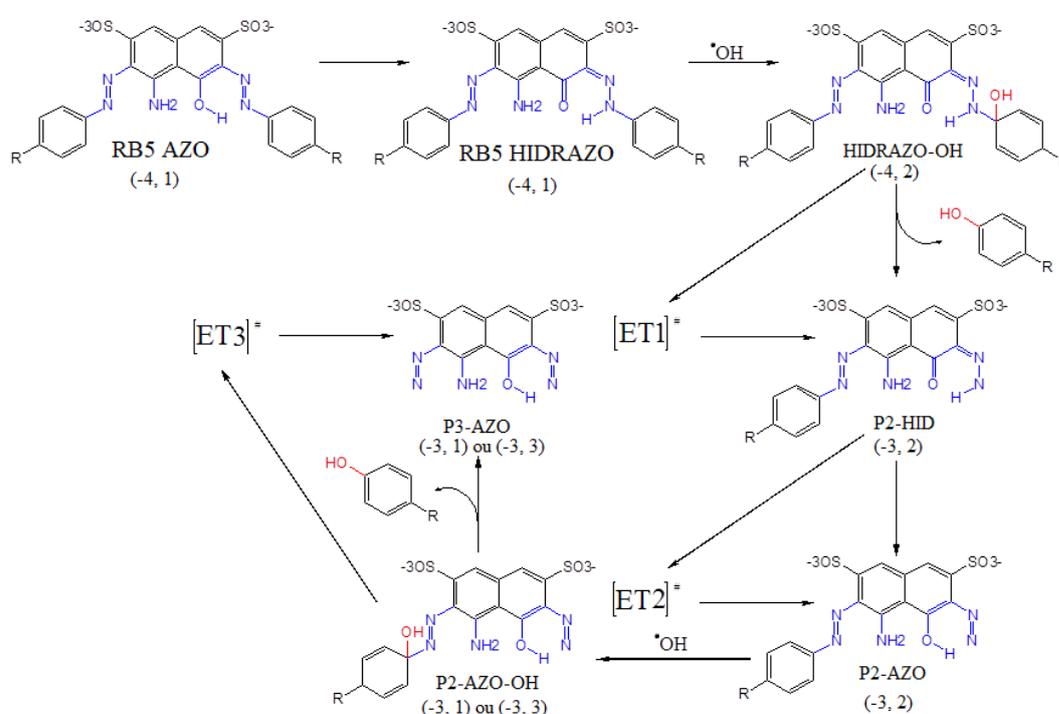
tautômeros, com predominância da forma hidrazo, como previsto pela avaliação termodinâmica das estruturas otimizadas. Estudos reportados na literatura de outros corantes, como Sudan II e E124, demonstraram a tendência na predominância da forma hidrazo tanto na forma condensada quanto em solução (ALMEIDA *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2013; LUO *et al.*, 2017; SANTOS,; OLIVEIRA, 2000).

Os espectros UV-VIS teóricos e experimental estão representados na Figura 35E-H. A representação dos orbitais e das principais transições eletrônicas envolvidas estão na Figura A2, no Apêndice 2. Os espectros UV-VIS teóricos foram analisados para os tautômeros individualmente (Figura 35E e Figura 35F) e para misturas azo/hidrazo (Figura 35G). Ambos os tautômeros apresentam uma banda intensa em 571 nm que tem intensidade um pouco maior para a forma hidrazo. Dessa forma, um aumento na concentração desse tautômero acarreta a intensificação da banda, como pode ser observado na Figura 35G. A região abaixo de 400 nm é mais característica do equilíbrio azo-hidrazo. A forma azo apresenta três bandas sobrepostas, resultando em uma banda em 358 nm e um ombro em 385 nm. Para a espécie hidrazo, o perfil spectral é diferente, com duas bandas previstas, sendo uma em 395 nm e outra em 332 nm, e ainda uma banda de baixa intensidade em 251 nm. As mudanças do perfil spectral com a concentração relativa dos dois tautômeros fica clara devido à banda em 358 nm, característica da espécie azo. Similar ao que foi mencionado para as frequências vibracionais calculadas, os comprimentos de onda calculados através da TD-DFT também podem estar deslocados com relação ao experimental, sendo que o perfil spectral como um todo deve ser considerado para possíveis atribuições.

Os resultados experimentais, apresentados na Figura 35H, indicam a predominância da forma hidrazo do corante RB5 em solução, com uma pequena quantidade do tautômero azo. A banda mais intensa observada em 599 nm está presente em ambos espectros teóricos em 571 nm e é atribuída a transições eletrônicas no extenso sistema π -conjugado do corante. A banda fraca em 483 nm é atribuída principalmente à forma azo, que apresenta uma banda característica calculada em 459 nm (Figura 35E). Já a banda em 389 nm é oriunda principalmente da forma hidrazo, que possui uma banda em 395 nm, com uma pequena contribuição da espécie azo, com a banda em 385 nm. Contudo, é notável a ausência da banda em torno de 358 nm, o que é uma evidência da baixa concentração da espécie azo. A região ultravioleta do espectro é usualmente atribuída a transições eletrônicas em grupos fenil e naftil. Experimentalmente, três bandas aparecem nessa região, em 310, 256 e 230 nm, e podem ser correlacionadas com o perfil spectral teórico do tautômero hidrazo, com as bandas em 332, 298 e 251 nm.

Com o intuito de elucidar o mecanismo de fotodegradação do corante RB5, foi proposto um mecanismo de ataque dos radicais hidroxila na molécula de corante, considerando o equilíbrio tautomérico. Na primeira parte dos cálculos realizados nessa tese, a quebra C-N demonstrou ser energeticamente mais favorável, formando os produtos mais estáveis. Desse modo, a molécula de RB5 poderia sofrer o ataque radicalar a em duas regiões C-N, como pode ser observado na Figura 34, C1 e C1'. Como a carga atômica do carbono C1 (+0.37e) foi mais positiva do que de C' (+0.29e), o ataque ocorreria preferencialmente no sítio C1. O mecanismo está representado na Figura 36. Tendo em vista que os resultados espectroscópicos teórico-experimentais indicaram a predominância da forma hidrazo do corante em solução, o ataque se iniciou nesse tautômero. A primeira etapa do mecanismo proposto consiste no ataque nucleofílico do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) no carbono C1 levando à formação de um intermediário HIRAZO-OH, e foi exergônica por $-3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. O comprimento da ligação C1-N1 aumentou de $1,396 \text{ \AA}$ para $1,506 \text{ \AA}$, favorecendo sua quebra através do primeiro estado de transição (ET1), e formando o produto P2-HID. A barreira de energia livre foi de $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e a energia livre de reação foi $-22 \text{ kcal mol}^{-1}$. O equilíbrio azo-hidrazo foi estabelecido no produto P2 (energia livre de ativação de $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, menor do que kT), com o tautômero P2-AZO sendo favorecido por $-11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Figura 36 – Mecanismo proposto para o ataque dos radicais hidroxila na molécula de RB5.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

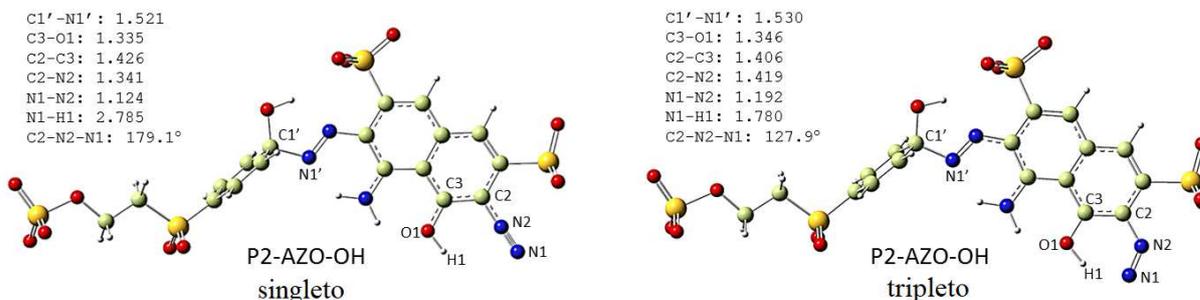
O segundo ataque do radical hidroxila ocorre no carbono C1' em P2-AZO. Nessa etapa a reação poderia seguir por dois caminhos distintos, que dependem do estado eletrônico do intermediário P2-AZO-OH. O perfil de energia livre está apresentado na Figura 37, onde se encontram as curvas tanto para o estado singlete (em azul), quanto para o tripleto (em verde). É possível notar que a formação de P2-AZO-OH foi desfavorecida no estado singlete por 9.5 kcal mol⁻¹ e favorável no estado tripleto por -6.8 kcal mol⁻¹. As estruturas para os estados singlete e tripleto do intermediário P2-AZO-OH estão na Figura 38, e apresentam diferenças no ângulo C2-N2-N1, sendo de 179.1° para o estado singlete e 127.9° para o tripleto. A ligação C1'-N1' é maior no estado eletrônico tripleto, contribuindo para a quebra da ligação no passo seguinte. Como é possível ver na Figura 37, a barreira de energia livre para a última etapa de reação foi de 6.6 kcal mol⁻¹ (singlete) e 1.3 kcal mol⁻¹ (tripleto), e o processo foi mais favorável através do estado tripleto do que via singlete, tendo em vista que os valores de energia livre de reação foram de -35.7 e -17.5 kcal mol⁻¹, respectivamente. Avaliando o perfil da curva de energia potencial da Figura 37, a etapa determinante da velocidade da reação é a quebra da ligação C1-N1, que apresenta uma barreira pequena, de 5.3 kcal mol⁻¹ resultando em uma reação espontânea, com energia livre de -79.6 kcal mol⁻¹.

Figura 37 - Curva de energia potencial com as mudanças de entalpia e energia livre para o mecanismo de fotodegradação do corante RB5.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 38 - Estruturas otimizadas para o intermediário P2-AZO-OH nos estados eletrônicos singlete e tripleto, utilizando nível de teoria X3LYP/6-31G(d) e distâncias de ligação em Å.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

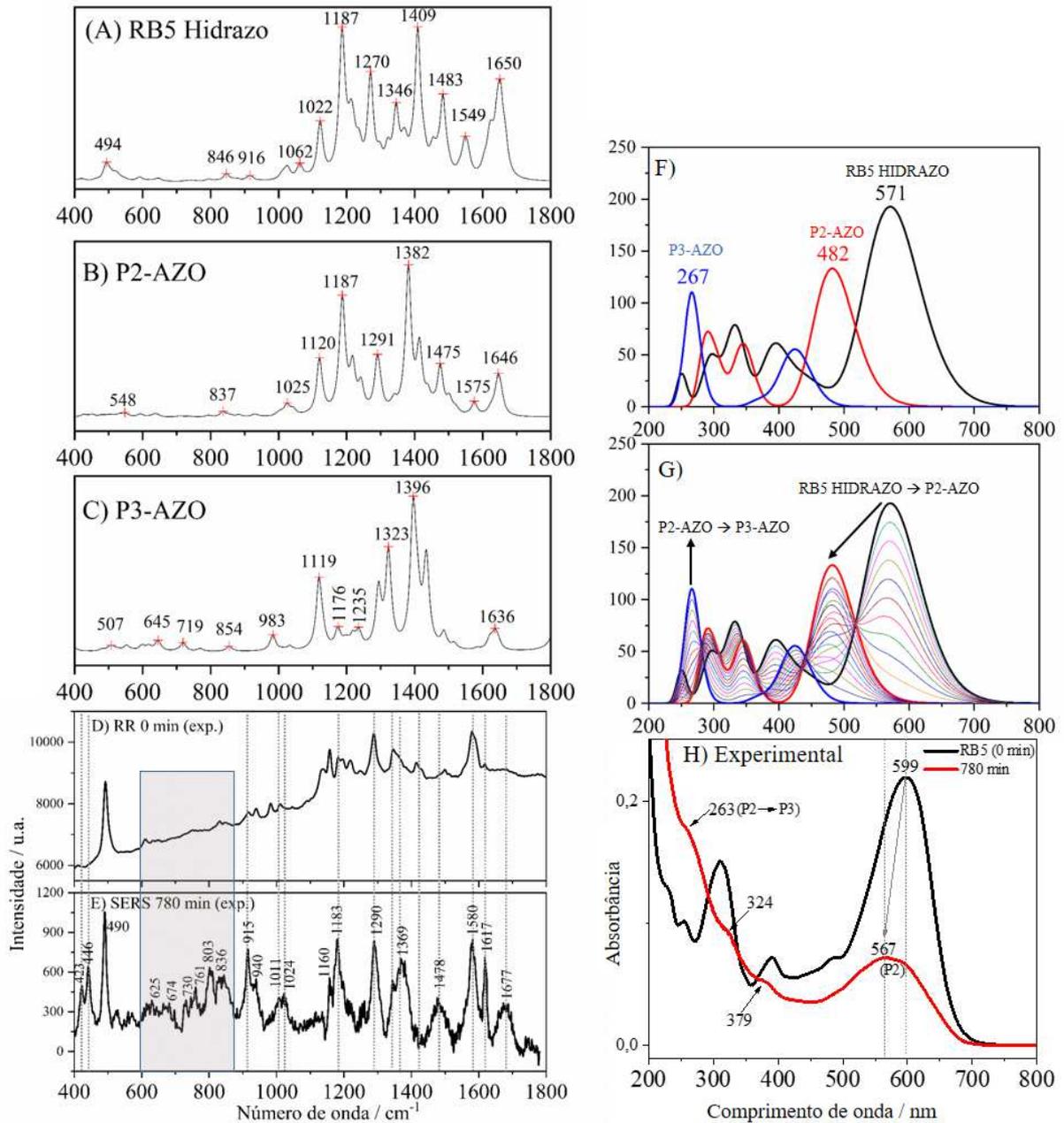
De maneira similar a resultados reportados previamente na literatura, tais resultados demonstram predominância da forma hidrazo em solução aquosa, mas com uma pequena barreira de energia entre as duas formas. Além disso, o ataque nucleofílico dos radicais hidroxila ocorrem preferencialmente no átomo de carbono adjacente ao átomo de nitrogênio do grupo azo/hidrazo, como previsto na primeira parte dos cálculos e em trabalhos anteriores (CHENG *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2017; WAHAB *et al.*, 2018).

Como discutido na seção 4.2.2.1, a fotodegradação do corante RB5 na presença do catalisador híbrido Ag/ZnO A28 foi monitorada via espectroscopia Raman e UV-VIS. Com o intuito de comparar o perfil espectral da alíquota fotodegradada com os espectros dos possíveis produtos formados, foram realizados cálculos DFT e TD-DFT para os produtos P2-AZO e P3-AZO, no mesmo nível de teoria utilizado no estudo do equilíbrio tautomérico. Os resultados experimentais de espectroscopia Raman para as alíquotas de 0 e 780 minutos de fotodegradação, bem como os espectros teóricos para RB5 hidrazo, P2 e P3 estão apresentados na Figura 39. Considerando o progresso da reação de RB5 hidrazo (Figura 39A) para P3-AZO (Figura 39C), pode-se observar queda na intensidade da banda em 1650 cm^{-1} , atribuída ao modo ν_{CC} . Além disso, a banda observada em 1187 cm^{-1} no espectro Raman calculado para RB5 hidrazo e P2-AZO, atribuída ao estiramento ν_{CN} , não está presente no espectro do produto P3-AZO. hidrazo e P2-AZO, atribuída ao estiramento ν_{CN} , não está presente no espectro do produto P3-AZO.

O espectro experimental Raman ressonante para o RB5 antes da incidência de radiação (0 minutos) está representado na Figura 39D, enquanto o espectro SERRS da alíquota após 780 minutos de irradiação é mostrado na Figura 39E. Como foi discutido na parte

experimental de monitoramento do processo de fotodegradação, cerca de 70% das moléculas de RB5 foram fotodecompostas ao fim do processo; desse modo, ainda restaram moléculas do corante no meio, que contribuíram para o sinal SERRS da alíquota de 780 minutos. Porém, importantes modificações podem ser notadas no perfil espectral, como já discutido. As mudanças podem ser associadas à formação dos produtos P2 e P3 propostos teoricamente. De maneira geral, os resultados experimentais demonstraram queda na intensidade do espectro como um todo, além da formação de espécies fluorescentes, que dificultaram a visualização do perfil espectral. Apenas com a utilização das nanopartículas de prata, através do efeito SERRS, foi possível notar as bandas Raman.

Figura 39 - Espectros Raman e UV-VIS teóricos para os possíveis produtos P2 e P3 formados pelo mecanismo reacional proposto, e comparação com os espectros experimentais da fotodegradação do corante RB5.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Comparando os espectros da alíquota experimental após 780 minutos com os espectros teóricos dos possíveis produtos é possível fazer algumas associações e semelhanças. Uma nova banda apareceu em 1617 cm^{-1} , que pode estar associada às bandas em 1636 cm^{-1} (P2) e 1646 cm^{-1} (P3) nos espectros calculados. Uma nova banda em 1478 cm^{-1} pode estar

relacionada à banda em 1575 cm^{-1} no espectro de P2. Além disso, ocorreu aumento na intensidade da banda em 1617 cm^{-1} e diminuição na intensidade da banda em 1580 cm^{-1} . Esses resultados concordam com a previsão teórica da diminuição de intensidade da banda em 1650 cm^{-1} com a formação de P3. A banda atribuída ao estiramento ν_{NN} do grupo azo, 1417 cm^{-1} no espectro Raman ressonante do RB5 (Figura 39D), desaparece no espectro SERRS após a fotodegradação, o que concorda com o espectro teórico de P3 e aparece com baixa intensidade no espectro de P2, em 1475 cm^{-1} . Já a banda observada experimentalmente em 1183 cm^{-1} pode ser associada ao espectro de P2. A banda intensa em 1369 cm^{-1} pode ser atribuída às bandas em 1382 cm^{-1} (P2) e 1396 cm^{-1} (P3). Na região entre $550\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ um grupo de bandas apareceu com o processo de degradação e podem ser associadas a bandas na mesma região para P3. Por fim, o aparecimento das bandas 1024 , 1011 and 940 cm^{-1} podem também estar associadas às características dos espectros de P2 e P3.

Os espectros UV-VIS para os produtos propostos no mecanismo de reação também foram calculados, considerando o tautômero majoritário hidrazo, P2-AZO e P3-AZO, no estado tripleto. Os resultados teóricos se encontram na Figura 39F-G e os experimentais estão na Figura 39H. Os dois produtos absorvem na região de comprimentos de onda menores que 500 nm , o que concorda com a observação experimental da fotodegradação monitorada por UV-VIS, com a queda de intensidade da banda em 599 nm e o aparecimento de bandas em menores comprimentos de onda. De fato, comparando o espectro UV-VIS do RB5 antes (0 min) e depois da fotodegradação (780 min) (Figura 39H), nota-se deslocamento da banda em 599 nm para 567 nm , o que pode ser atribuído à formação de P2-AZO. O produto final P3-AZO pode ser detectado pelo aparecimento da banda em 267 nm , que é observada no espectro após 780 minutos de irradiação em 263 nm .

De maneira geral, os resultados teórico-experimentais para a fotodegradação do corante RB5, na presença do catalisador A28, sob lâmpada de filamento de tungstênio, se complementaram e elucidaram um mecanismo possível para o processo. Além disso, o caminho de reação proposto apresentou perfil energético favorável, indicando uma reação de fotodegradação espontânea através do ataque dos radicais hidroxila.

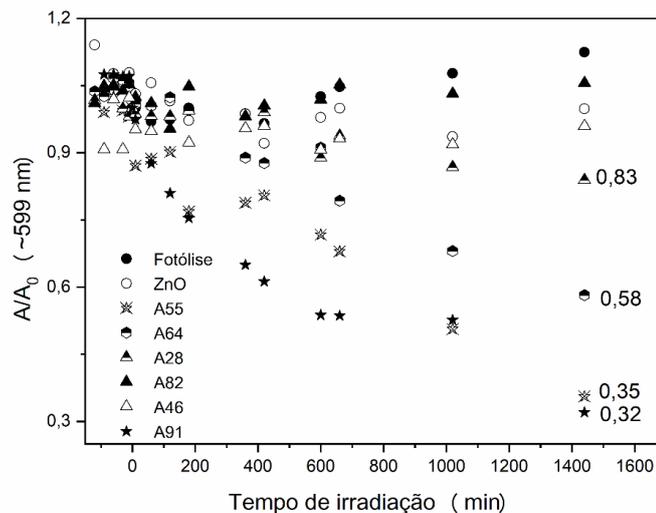
Na próxima seção serão apresentados os resultados para a aplicação de fotocatalisadores Ag/Zno do Tipo A, com diferentes proporções prata/semicondutor, na fotodegradação do RB5, sob lâmpada de LED branca.

4.2.2.2 Lâmpada comercial de LED branca como fonte do visível - catalisadores Ag/ZnO Tipo A: UV-VIS e cinética.

Devido às complicações com o aquecimento gerado pela lâmpada incandescente, como já relatado na seção 4.2.2, os catalisadores Ag/ZnO do tipo A foram aplicados na fotodegradação do corante RB5 utilizando lâmpada de LED. A concentração de todos os catalisadores foi de 0.5 g L^{-1} e do RB5 de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em um volume final de suspensão de 100 mL. Com o intuito de atestar a influência do metal plasmônico nos fotocatalisadores foi realizada a fotodegradação do corante na presença apenas de ZnO como catalisador, nas mesmas condições experimentais já descritas. A fotólise do corante também foi realizada a fim de avaliar sua fotodecomposição, na ausência de catalisadores.

Os processos de fotodegradação monitorados através dos espectros UV-VIS consistiram na medida da absorbância da banda de absorção do corante RB5 em 599 nm das alíquotas em diferentes tempos de irradiação. Os resultados estão na Figura 40. O monitoramento do processo de fotodegradação através da espectroscopia no UV-VIS está exposto da mesma maneira já demonstrada na seção 4.2.2.1, como um gráfico de A/A_0 vs t , sendo t o tempo de irradiação, A é a absorbância do corante no tempo t e A_0 a absorbância inicial do corante (tempo zero).

Figura 40 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação com lâmpada de LED do corante RB5 utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo A, ZnO puro e fotólise.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

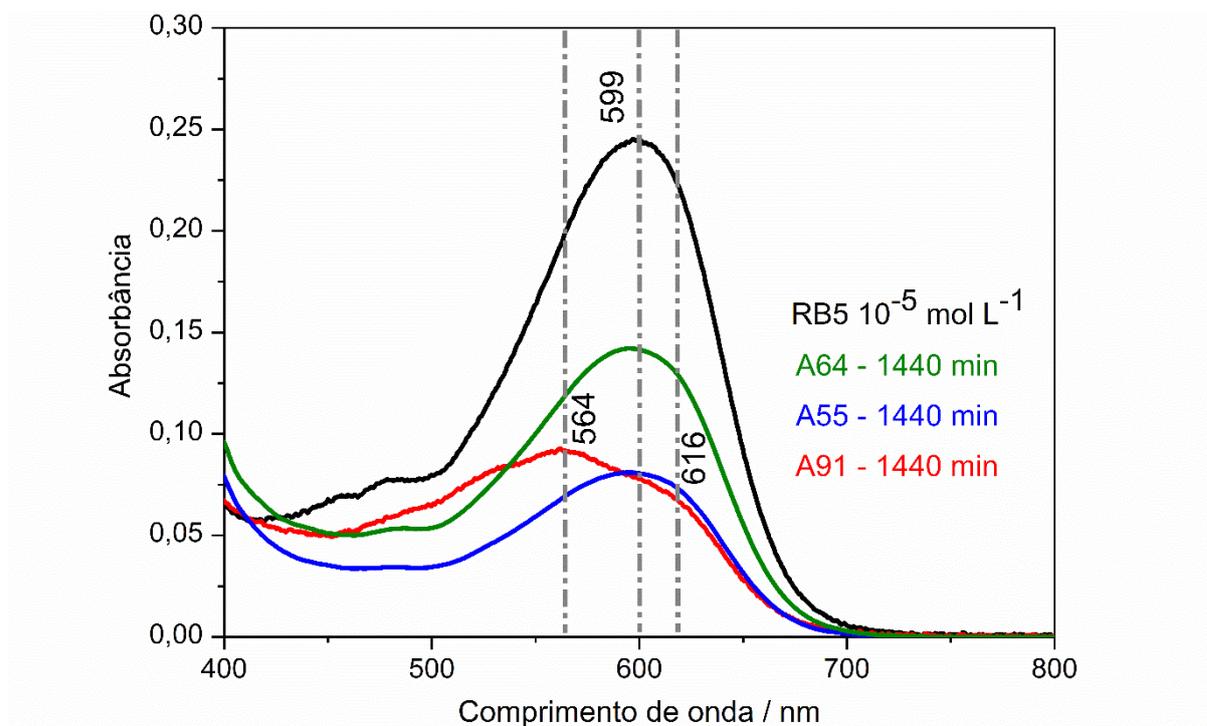
Os resultados expostos na Figura 40 permitem inferir que o corante RB5 não sofre degradação espontânea no visível (círculo preto '●'), tendo em vista que não houve queda na absorvância do mesmo com o tempo de exposição à radiação da lâmpada de LED. O pequeno aumento na absorvância durante a fotólise pode ser explicado pelo leve aquecimento da solução durante a irradiação, o que pode levar a certa evaporação do solvente, aumentando a concentração de RB5 durante o tempo de exposição. Porém essa evaporação é significativamente menor do que a provocada pela lâmpada incandescente. O processo realizado na presença de ZnO puro como fotocatalisador (círculo vazio '○') não demonstrou queda evidente na absorvância do corante, indicando que a presença apenas do semicondutor não foi eficiente na fotodegradação do RB5. Já com a lâmpada incandescente (Seção 4.2.2.1, página 82) ocorreu 50% de degradação das moléculas de RB5 após 780 minutos (13 horas) de incidência de luz, na presença apenas de ZnO. Essa maior eficiência pode ser explicada pelo aquecimento local gerado pela lâmpada, bem como pela maior potência da mesma (110 W) aumentando a eficiência de fotodegradação, tendo em vista que temperatura e potência são variáveis cruciais no desempenho de fotocatalisadores (GNANAPRAKASAM; SIVAKUMAR; THIRUMARIMURUGAN, 2015)

Em relação aos catalisadores plasmônicos híbridos do tipo A, observa-se que A82, A28 e A46 não promoveram queda efetiva na absorvância da banda em 599 nm do corante, enquanto A64, A55 e A91 apresentaram melhor desempenho fotocatalítico na degradação do RB5. O catalisador A64 atingiu uma razão A/A_0 de 0,58, indicando que 42% das moléculas de RB5 foram fotodegradadas no processo. A55 e A91 demonstraram atividade fotocatalítica semelhante entre si, alcançando razões de 0,35 e 0,32, respectivamente. É importante ressaltar que o catalisador A28 não apresentou boa eficiência sob incidência do LED, fotodegradando apenas 17% das moléculas de corante, após 24 horas. Já utilizando a lâmpada incandescente a eficiência foi de 72%. Tal diferença também pode ser explicada pela interferência da temperatura e potência da lâmpada no processo de fotodegradação.

Nota-se que os resultados de desempenho na fotodegradação do RB5 não seguiram uma tendência de acordo com as proporções de AgNP e ZnO em cada catalisador do tipo A. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato das nanopartículas de prata utilizadas nas sínteses terem sido provenientes de quatro sínteses independentes, como citado na seção 4.1.1 (item b), o que acarretou em bandas LSPR distintas (seção 4.2.1, Figura 17). O melhor desempenho fotocatalítico foi observado nos catalisadores A55 e A91, que foram sintetizados utilizando AgNP com maiores graus de agregação, como discutido anteriormente.

Possíveis alterações na estrutura eletrônica do corante podem ocorrer com o processo de fotodegradação, dessa forma é relevante avaliar o perfil do espectro UV-VIS das alíquotas dos catalisadores que apresentaram melhor eficiência. A comparação dos espectros UV-Vis do corante RB5 e das alíquotas obtidas após 24 horas (1440 minutos) de fotodegradação utilizando os catalisadores A64, A55 e A91 está representada na Figura 41. Analisando os espectros UV-VIS da Figura 41, é possível notar diferenças no perfil da banda em 599 nm para cada catalisador utilizado.

Figura 41 - Espectros UV-VIS das alíquotas após 1440 minutos de exposição à radiação para os processos de fotodegradação do corante RB5 na presença dos catalisadores A55, A64 e A91.



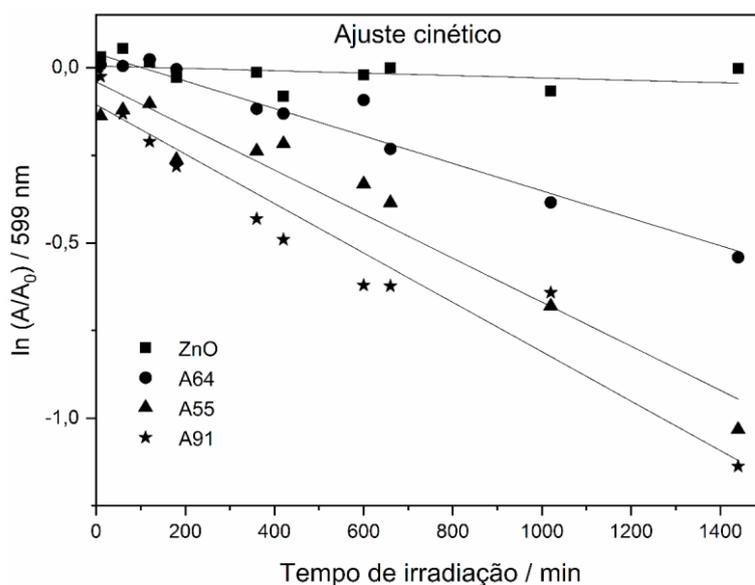
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Enquanto os espectros UV-VIS para as alíquotas após 1440 min de degradação na presença de A64 e A55 apresentam apenas queda na intensidade da banda em 599 nm, o espectro para o processo na presença de CA91 apresenta não só a queda de intensidade, mas também uma tendência no aparecimento de novas bandas. Observa-se um ombro em 616 nm e outro em 564 nm, o que pode ser um indicativo da formação de novas espécies após a fotodegradação parcial do RB5. Utilizou-se a espectroscopia Raman ressonante para tentar observar diferenças espectrais que caracterizassem novas espécies. As medidas foram

realizadas nas alíquotas de 0 e 24 horas para os catalisadores mais eficientes, A55 e A91, porém o perfil espectral se manteve similar ao do RB5, sem alterações significativas. Os espectros estão disponíveis na Figura A3, no Apêndice A.

Tendo em vista trabalhos anteriores e os ajustes feitos na seção 4.2.2.1 da presente tese, os dados experimentais das fotodegradações foram ajustados seguindo a lei de pseudo-primeira ordem para determinação da constante k . Os ajustes cinéticos para os processos de fotodegradação do RB5 na presença dos catalisadores que apresentaram melhor desempenho estão apresentados na Figura 42. O ajuste relacionado ao processo utilizando ZnO puro também é apresentado com o intuito de avaliar a influência do metal plasmônico na fotodegradação do corante. Na Tabela 7 estão expostos os valores de k e o coeficientes de correlação obtidos através dos ajustes da Figura 42.

Figura 42 - Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para os processos de fotodegradação no visível do corante RB5 na presença de ZnO e dos catalisadores plasmônicos A64, A55 e A91.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 7 - Constantes de velocidade de coeficientes de correlação para processos de fotodegradação do RB5 na presença de ZnO, A64, A55 e A91.

	ZnO	A64	A55	A91
$k \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,34	3,9	6,3	7,1
R^2	0,96676	0,96749	0,93468	0,92142

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Todos os ajustes cinéticos da Figura 42 demonstraram correlação razoável entre os pontos experimentais, sendo todos os valores de R^2 maiores que 0,9. Os valores de constante de velocidade encontrados para os processos que ocorreram na presença dos fotocatalisadores plasmônicos foram uma ordem de grandeza maior do que aquele obtido na presença do semicondutor puro. Para o catalisador CA91 o valor de k foi 21 vezes maior do que para o ZnO, seguidos de 18,5 vezes para CA55 e 11,5 vezes para CA64. Dentro desse contexto, a presença das nanopartículas de prata nos catalisadores promoveu maior velocidade de fotodegradação do corante RB5 sob luz visível quando comparado com o processo na presença do ZnO puro. Essa intensificação pode estar relacionada à uma série de mecanismos complexos de transferência de carga entre o metal e o semicondutor. Como se tratam de fotocatalisadores com estruturas heterogêneas, aleatórias e com contato direto entre nanopartículas e semicondutor, o mecanismo de transferência direta de elétrons (TDE) juntamente com o TCR podem ser os responsáveis pela separação efetiva de cargas nos fotocatalisadores.

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Catalisadores plasmônicos híbridos formados entre nanopartículas de prata e óxido de zinco (Ag/ZnO do tipo A) foram sintetizados satisfatoriamente, com diferentes proporções metal/semicondutor. Através das técnicas de caracterização UV-VIS, Refletância difusa, DRX de policristais e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão foi possível caracterizar os fotocatalisadores, identificando a presença tanto do metal plasmônico quanto do ZnO.

O catalisador A28 foi aplicado na fotodegradação no visível do corante RB5, sob incidência de lâmpada incandescente de filamento de tungstênio. O catalisador plasmônico apresentou desempenho fotocatalítico 40% maior do que o óxido semicondutor puro, indicando a influência do metal plasmônico na melhor eficiência da fotodegradação no visível. Os pontos experimentais foram bem ajustados pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, e o processo de fotocatalise plasmônica na presença do catalisador A28 foi 57% mais rápido do que na presença de ZnO. As técnicas UV-VIS e SERRS possibilitaram observar mudanças na estrutura eletrônica e vibracional da molécula de RB5, indicando a formação de novas espécies durante o processo de fotodegradação.

Através da Química computacional, utilizando o método DFT, foi possível avaliar o mecanismo mais viável para o ataque dos radicais hidroxila na molécula de RB5. Na primeira etapa do estudo teórico, foi evidenciada a formação de espécies mais estáveis pelo ataque na

ligação C-N adjacente ao grupo azo. Na segunda abordagem, foi considerado o equilíbrio tautomérico azo-hidrazo, e a comparação de espectros Raman e UV-VIS teórico-experimental indicou mistura das duas espécies em solução aquosa de RB5, com predominância da forma hidrazo. O mecanismo proposto também foi favorecido pelo ataque C-N, na região do equilíbrio azo-hidrazo, originando um perfil de curva de energia favorável termodinamicamente e cineticamente. Além disso, resultados teórico-experimentais de espectroscopia Raman e UV-VIS possibilitam identificar características espectrais dos produtos propostos teoricamente nos espectros experimentais das alíquotas fotodegradadas.

Devido ao aquecimento causado pela lâmpada incandescente e seu atual desuso, utilizou-se lâmpada comercial de LED branca para testar todos os fotocatalisadores do Tipo A na fotodegradação do corante RB5. Não se observou uma tendência na eficiência fotocatalítica relacionada às proporções metal/semicondutor, o que pode ser explicado pela heterogeneidade morfológica das estruturas. Os catalisadores A55, A64 e A91 demonstraram a melhor eficiência fotocatalítica, degradando 65%, 42% e 68% das moléculas de RB5, respectivamente. Através dos ajustes cinéticos, os valores de k encontrados foram maiores do que na presença do semicondutor puro. Para o catalisador CA91 o valor de k foi 21 vezes maior do que para o ZnO, seguidos de 18,5 vezes para CA55 e 11,5 vezes para CA64.

Espectros UV-VIS das alíquotas fotodegradadas demonstraram alterações na estrutura eletrônica do RB5 principalmente na presença do catalisador A91, com maior concentração de prata. Porém, através da espectroscopia Raman não foi possível notar diferenças espectrais conclusivas. A melhor eficiência do catalisador A28 e do ZnO utilizando lâmpada incandescente pode ser explicada pelo aquecimento local gerado pela lâmpada de W e pela maior potência (110 W) quando comparada com a lâmpada de LED (15 W).

Perante os resultados obtidos com os catalisadores do Tipo A, surgiu o interesse em sintetizar fotocatalisadores com estruturas mais organizadas e com morfologia específica, além de buscar aumentar a interação entre metal e semicondutor. Com esse intuito, foram sintetizados os catalisadores Ag/ZnO do tipo B, que serão apresentados no capítulo 5.

5 CATALISADORES HÍBRIDOS Ag/ZnO: TIPO B

Catalisadores plasmônicos híbridos Ag/ZnO do tipo B, similarmente aos do tipo A, são formados por nanopartículas de prata e óxido de zinco, porém utilizou-se metodologia de síntese específica para formação do ZnO *in situ* das nanopartículas. Os catalisadores do Tipo B foram sintetizados utilizando nanopartículas de prata obtidas segundo descrito na seção 4.1.1, item b); porém, o óxido de zinco foi sintetizado na presença das AgNP.

Com o intuito de promover maior interação entre o metal plasmônico e o óxido semiconductor, modificou-se a superfície das nanopartículas de prata com ácido 4-mercaptopbenzoico (4-AMB). A estrutura do 4-AMB possui um grupo –SH, que possui forte afinidade por superfícies de Ag, ligado ao carbono na posição *para* a um grupo ácido carboxílico, em uma das extremidades, que interage fortemente com ZnO (SUN, H. *et al.*, 2013).

O procedimento adotado para obtenção dos catalisadores do tipo B utilizando a modificação das nanopartículas de prata com 4-AMB, e a hidrólise do nitrato de zinco com hexametilenotetramina (HMTA), que é uma base mais fraca do que o NaOH utilizado na síntese dos catalisadores do tipo A, teve como objetivo proporcionar diminuição na taxa de hidrólise e, conseqüentemente, uma interação mais eficiente do ZnO com as AgNP. Além disso, a fim de eliminar a heterogeneidade das nanopartículas plasmônicas obtidas de diversas sínteses, buscou-se utilizar a mesma síntese de AgNPs para obter catalisadores com diferentes concentrações de prata.

Foram obtidas duas classes de catalisadores do Tipo B: B1 e B2. A diferença básica entre eles está na quantidade de material formada, e na concentração de ZnO formado no meio das nanopartículas. B2 foi sintetizado com concentração maior de semiconductor e sem processos de centrifugação pós-síntese, como será explicado na seção 5.1.1.

Dentre os fatores que influenciam a eficácia de um processo de fotodegradação, está a interação entre o catalisador e a molécula de prova (GNANAPRAKASAM; SIVAKUMAR; THIRUMARIMURUGAN, 2015). Quanto maior for essa interação, mais eficiente o transporte de carga e mais rápidas as reações de oxi-redução que degradam a molécula. Dentro desse contexto, nas próximas seções serão descritas a metodologia de síntese, a caracterização, e a aplicação dos catalisadores Tipo B (B1 e B2) na fotodegradação dos corantes RB5, azul de metileno e cristal violeta. Diferentemente da discussão realizada no capítulo 4, aqui será discutida a interação eletrostática catalisador-corante, considerando a carga superficial dos fotocatalisadores e a carga dos corantes utilizados, demonstrando como esse

aspecto influencia na eficiência da fotodegradação. Além disso, também será abordada a influência da concentração das nanopartículas de prata na eficiência da fotodegradação.

Por fim, resultados oriundos das técnicas UV-VIS e SERS/SERRS para as alíquotas fotodegradadas serão apresentados para identificar a formação de possíveis intermediários e produtos de reação de fotodegradação.

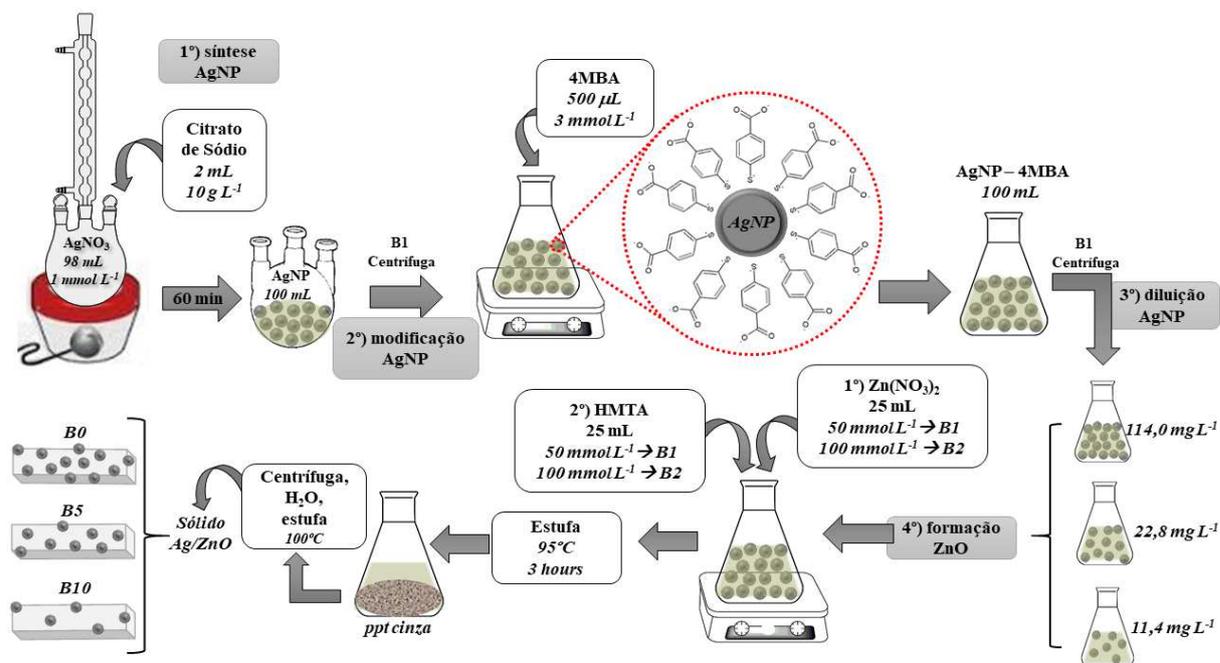
5.1 METODOLOGIA

A metodologia para os catalisadores híbridos Ag/ZnO do tipo B está dividida em síntese e caracterização (5.1.1) e fotodegradação (5.1.2). Na seção 5.1.1 serão apresentados a metodologia de síntese e as técnicas de caracterização realizadas nos materiais obtidos. Na seção 5.1.2 será apresentada a metodologia adotada na realização dos testes de fotodegradação utilizando esses catalisadores, descrevendo as concentrações de fotocatalisador e dos corantes utilizados, bem como o monitoramento aplicado.

5.1.1 Síntese e caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo B

A metodologia de síntese dos catalisadores do Tipo B se deu de acordo com o esquema representado na Figura 43, sendo que para B1 ocorreram etapas de centrifugação entre os passos 1-2, e 2-3. A primeira etapa de síntese consistiu na obtenção das nanopartículas de prata, que foram sintetizadas seguindo o mesmo procedimento descrito para os catalisadores do Tipo A. Para B(1) as AgNP foram centrifugadas a 8000 rpm e redispersas para remover o excesso de citrato.

Figura 43 - Etapas de síntese para as catalisadores Ag/ZnO do tipo B.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

O segundo passo foi a modificação da superfície das AgNP com 4AMB. Esse procedimento foi realizado com o intuito de promover maior interação entre as nanopartículas metálicas e o ZnO. Devido à baixa solubilidade do 4AMB em água, primeiramente, modificou-se as AgNP com solução etanólica de 4AMB ($3,0 \text{ mmol L}^{-1}$) para a síntese de B1. Porém, altas quantidades de base ou álcool modificam bruscamente o ambiente ao redor das nanopartículas, acarretando agregação, o que não seria desejado para obtenção dos catalisadores. Desse modo as AgNPs utilizadas na síntese de B2 foram modificadas com solução mista de 4AMB. Para preparar a solução de $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$, quantidade adequada do ácido foi dissolvida em uma mistura de solventes, contendo 6 % de KOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), 2% de etanol PA e 92 % de água deionizada. Desse modo, para a modificação da superfície das nanopartículas, inicialmente, em 100 mL de AgNP (LEE; MEISEL, 1982), com concentração inicial aproximada de 114 mg L^{-1} foram adicionados $500 \mu\text{L}$ de 4AMB 3 mmol L^{-1} , sob agitação (para obtenção de B1 a suspensão resultante foi centrifugada e redispersa novamente).

O terceiro passo da síntese consiste na diluição das nanopartículas, para obter fotocatalisadores com diferentes concentrações de AgNPs. Foram preparadas três concentrações distintas, com volume final igual a 50,0 mL, antes da formação do ZnO. Utilizou-se 50 mL das AgNP modificadas com 4-AMB sem diluir, B(0); diluindo 5 vezes B(5); e 10 vezes, B(10), sempre com água deionizada, sendo as concentrações finais de 114 mg L^{-1} , $22,8$

mg L⁻¹ e 11,4 mg L⁻¹, respectivamente, sem considerar as perdas de AgNP devido à centrifugação.

A última etapa de síntese foi a hidrólise do Zn²⁺ com HMTA para a formação do ZnO *in situ* às AgNP modificadas e diluídas. Em cada uma das três proporções foram adicionados, sob agitação, 25,0 mL de solução de nitrato de zinco 50 mmol L⁻¹. Após cinco minutos, foram adicionados 25,0 mL de solução de HMTA 50 mmol L⁻¹. Após quinze minutos, as suspensões resultantes foram levadas à estufa a 95 °C por 3 h e mantidas em repouso para decantação do sólido *overnight* (~20 h). A concentração estimada de ZnO formado, considerando a concentração de sal precursor adicionando, foi de 2 g L⁻¹. O sobrenadante foi retirado e o precipitado mantido em estufa a 120 °C até secagem (~3 h). A concentração final de ZnO nos catalisadores foi de 1 g L⁻¹. O sólido resultante foi recolhido, lavado com água deionizada, centrifugado (8000 rpm, 10 min) e redisperso em água. Esse processo foi realizado três vezes. O sólido foi seco em estufa a 90 °C por 3 h e caracterizado por UV-VIS, Raman e DRX. Tais catalisadores foram denominados de Tipo B.

O catalisador denominado B2 foi sintetizado de maneira similar ao descrito para B1, porém, com o intuito de evitar a perda de material devido aos processos de centrifugação, as nanopartículas de prata foram modificadas com 4-AMB e utilizadas na síntese dos catalisadores sem centrifugação prévia. Além disso, para que se obtivesse maior quantidade de catalisador e maior concentração de ZnO formado, utilizaram-se soluções de Zn(NO₃)₂ e HMTA com concentração de 100 mmol L⁻¹. A concentração final de ZnO nos catalisadores B(2) foi de 2 g L⁻¹.

Também foi sintetizado ZnO puro, através da hidrólise do sal de zinco com HMTA. O procedimento adotado foi similar ao descrito anteriormente para a síntese dos catalisadores B1 e B2, utilizando as mesmas concentrações de sal de zinco e de HMTA já descritas, porém sem a etapa de adição do sal de zinco à suspensão de AgNP. Ao material obtido através da hidrólise com HMTA deu-se o nome de ZnO(1) (1 g L⁻¹), ZnO(2) e ZnO(2') (2 g L⁻¹).

Tendo em vista a grande perda de material durante os processos de centrifugação para obtenção dos catalisadores B1, não foi possível estimar a concentração de nanopartículas de prata nos mesmos. Porém, como não houve centrifugação na síntese de B2, é possível considerar a concentração inicial estimada para as AgNPs, ZnO (2 g L⁻¹) e as diluições apropriadas. Dessa forma as concentrações de nanopartículas de prata em cada fotocatalisador do Tipo B2, bem como a razão final em massa m_{ZnO}/m_{Ag} estão representadas na Tabela 8. A nomenclatura adotada para os catalisadores do Tipo B é B1 ou B2 segundo a síntese realizada e entre parênteses a diluição realizada nas nanopartículas, (0) para sem diluição, (5) para 5 vezes

diluídas e (10) para dez vezes diluídas. Por exemplo, o catalisador denominado B2(0) se refere ao catalisador obtidos sem centrifugação e com maior concentração de ZnO (B2) e sem efetuar nenhuma diluição nas nanopartículas de prata (0).

Tabela 8 - Concentração de nanopartículas de prata no fotocatalisadores plasmônicos híbridos do Tipo B(2) e as respectivas razões m_{ZnO}/m_{Ag} .

Photocatalisador	[AgNP] / mg L ⁻¹	m_{ZnO}/m_{Ag} .
B2(0)	114,0	35,61
B2(5)	22,8	178,01
B2(10)	11,4	356,14

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

5.1.2 Fotodegradação utilizando os catalisadores Ag/ZnO: Tipo B

Os processos de fotodegradação no visível utilizando os catalisadores do tipo B se deram de acordo com o procedimento de fotodegradação descrito na seção 3.3 da metodologia geral, utilizando o reator *labmade* da

Figura 15. Porém, existem algumas diferenças entre os processos realizados para os catalisadores B1 e B2. Tendo em vista a grande perda de material devido às centrifugações durante a síntese das amostras B, utilizou-se a concentração de 2,0 g L⁻¹ para os catalisadores, em um volume final de 50 mL de suspensão. O corante utilizado como molécula de prova foi o AM, com concentração inicial de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Inicialmente, a lâmpada de LED utilizada era de 15 W e 1250 lumens. Porém, a mesma queimou durante o processo de fotodegradação e, tendo em vista que não foi encontrada outra lâmpada similar, utilizou-se LED de 15W, mas 1350 lumens, do mesmo fabricante, para continuar os processos de fotodegradação. Como será discutido mais adiante, o número de lumens pode afetar a eficiência dos processos de fotodegradação, sendo necessário utilizar lâmpada com as mesmas características para que os processos sejam comparáveis.

Dentro desse contexto, e levando em conta a pequena quantidade de material originada a partir da síntese dos catalisadores B1, os catalisadores B2 foram aplicados na fotodegradação do corante AM, porém utilizando LED de 1350 lumens em todos os processos. Além disso, a concentração dos catalisadores foi de 0,5 g L⁻¹ e do corante $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em um volume final de 30 mL. O volume final foi reduzido em relação aos primeiros testes de

fotodegradação com o intuito de utilizar quantidade menor de catalisador e reduzir o volume de suspensão descartada no fim do processo.

Como será apresentado mais adiante, devido à peculiaridade dos resultados obtidos com o corante AM, fez-se necessária a utilização de outros corantes como molécula prova. Desse modo, os catalisadores B2 também foram aplicados na fotodegradação dos corantes RB5 (aniônico) e CV (catiônico, como o AM). As condições experimentais foram as mesmas para o AM, a concentração dos catalisadores foi de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para os corantes, em um volume final de 30 mL.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES: Ag/ZnO: TIPO B

Nas próximas seções serão apresentados os resultados de caracterização para os catalisadores B1 e B2, bem como para três amostras diferentes de óxido de Zinco, ZnO(1), ZnO(2) e ZnO(2') (Seção 5.2.1, página 123). Na seção 5.2.2 (página 135) serão apresentados os resultados da fotodegradação do corante Azul de Metileno na presença dos catalisadores B1 e ZnO(1). Já na seção 5.2.3 (página 139) se encontram os resultados obtidos para a fotodegradação dos corantes AM, RB5 e CV, na presença dos catalisadores B2 e ZnO(2').

5.2.1 Caracterização dos catalisadores Ag/ZnO: Tipo B

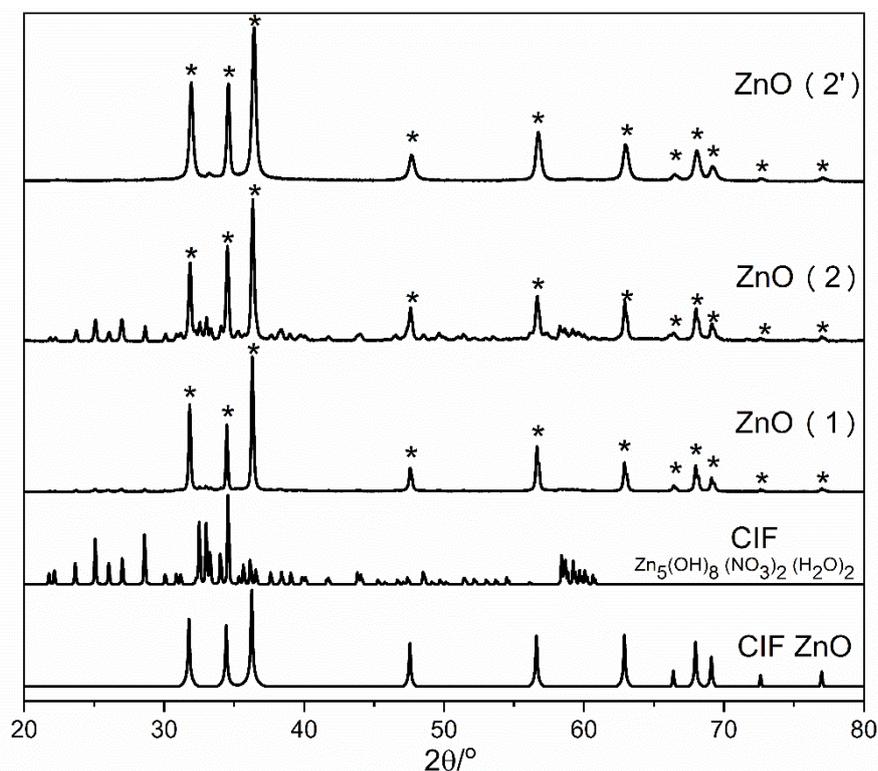
Catalisadores do tipo B foram sintetizados a partir da mesma síntese de AgNP, com o intuito de evitar diferenças nas nanoestruturas híbridas obtidas, como ocorreu para os catalisadores do Tipo A. O ZnO foi formado no meio das AgNP utilizando HMTA como base para promover a hidrólise do sal de zinco. Além disso, as AgNP utilizadas na síntese foram modificadas com 4AMB para promover maior interação das mesmas com o óxido semicondutor.

Antes de iniciar a discussão sobre os resultados da caracterização dos catalisadores plasmônicos do Tipo B, será apresentada a caracterização das amostras de óxido de zinco sintetizadas. Foram utilizadas as técnicas de DRX de policristais e espectroscopia Raman. As três amostras de ZnO foram sintetizadas a partir da mesma rota de síntese, com as mesmas condições experimentais, através da hidrólise do nitrato de zinco com a base fraca HMTA. A diferença entre as amostras está apenas na concentração inicial dos reagentes que foi de 50 mmol L^{-1} para ZnO(1) e 100 mmol L^{-1} para ZnO(2) e ZnO(2'). Dessa forma, as amostras deveriam ser qualitativamente semelhantes, com similaridades no perfil espectral,

predominando a estrutura termodinamicamente mais favorável do ZnO (hexagonal wurtzita). Porém, resultados intrigantes na caracterização da amostra de ZnO(2), levaram à necessidade de sintetizar mais uma amostra, ZnO(2'), nas mesmas condições experimentais. Tais peculiaridades serão apresentadas adiante.

Os difratogramas de Raios X obtidos para as amostras estão apresentados na Figura 44. É possível notar que os picos mais intensos no difratograma da amostra de ZnO(1) são atribuídos à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO (assinalados com '*'), como pode ser confirmado pelo difratograma simulado (CIF ZnO). É possível notar a presença de alguns picos de baixa intensidade entre 20° e 30°, que podem estar relacionados a impurezas ou outras fases cristalinas atribuídas ao zinco. Por outro lado, no difratograma da amostra de ZnO(2), apesar dos picos mais intensos serem atribuídos à estrutura wurtzita do óxido, existem picos com intensidade pronunciada, indicando outras fases cristalinas na amostra com quantidade relevante. Através de pesquisas nos bancos de dados cristalográficos, foi possível identificar uma espécie cujo difratograma simulado se assemelha muito aos picos presentes na amostra de ZnO(2) e, com menor intensidade, na amostra de ZnO(1). É o composto de fórmula $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$, um hidróxido nitrato de Zinco, em sua estrutura monoclinica (STÄHLIN; OSWALD, 1970). Desse modo, a amostra de ZnO(2) apresentou estrutura cristalina de outras espécies de zinco, indicando impurezas na amostra ou que a hidrólise não foi completa. No presente trabalho buscou-se a obtenção de amostras onde predominassem o óxido metálico ZnO, em sua estrutura cristalina mais estável, que é adequada para boa eficiência fotocatalítica. Assim, nova amostra de ZnO(2) foi sintetizada, e o difratograma apresentou apenas os picos atribuídos à estrutura hexagonal wurtzita do óxido, sem evidência cristalográfica de impurezas.

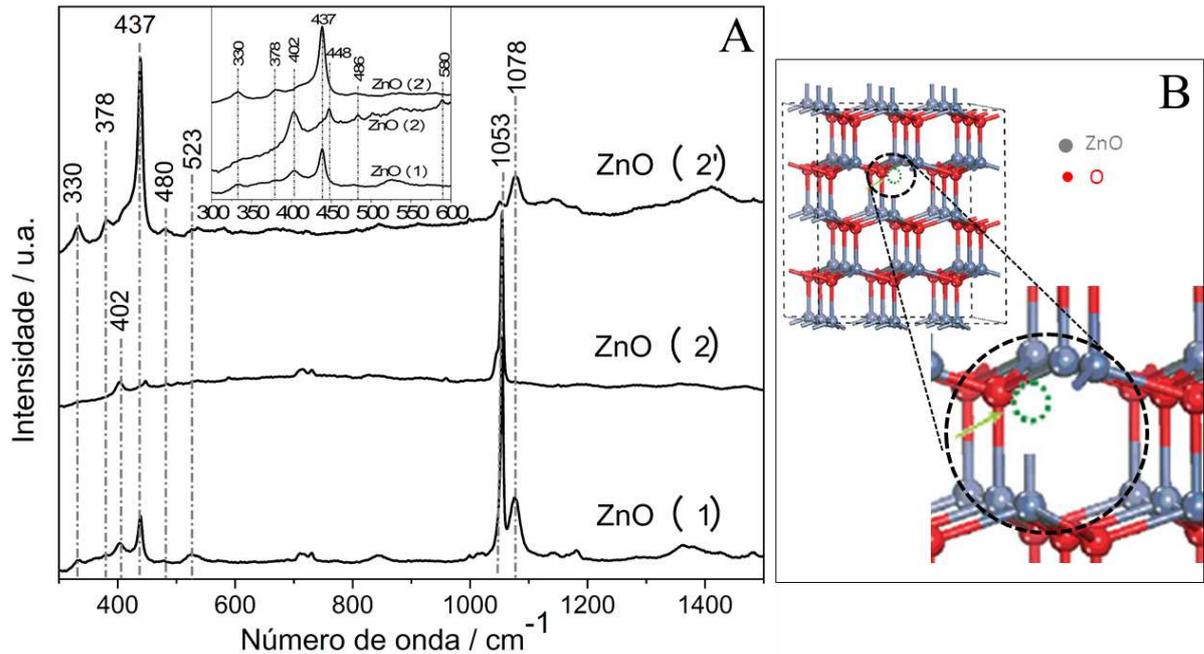
Figura 44 - DRX das amostras de ZnO puro, CIF para estrutura hexagonal wurtzita do ZnO e para $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$ monoclinico.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A espectroscopia Raman também foi utilizada na caracterização das amostras de ZnO, auxiliando na visualização das diferentes fases cristalinas, além de defeitos e vacâncias de oxigênio. Os espectros obtidos para as 3 amostras estão apresentados na Figura 45A. Na Figura 45B está uma representação esquemática da estrutura hexagonal do ZnO com possíveis vacâncias de oxigênio (adaptada de LV *et al.*, 2013).

Figura 45 - Espectros Raman para as amostras de óxido de Zinco com linha de excitação em 633 nm.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

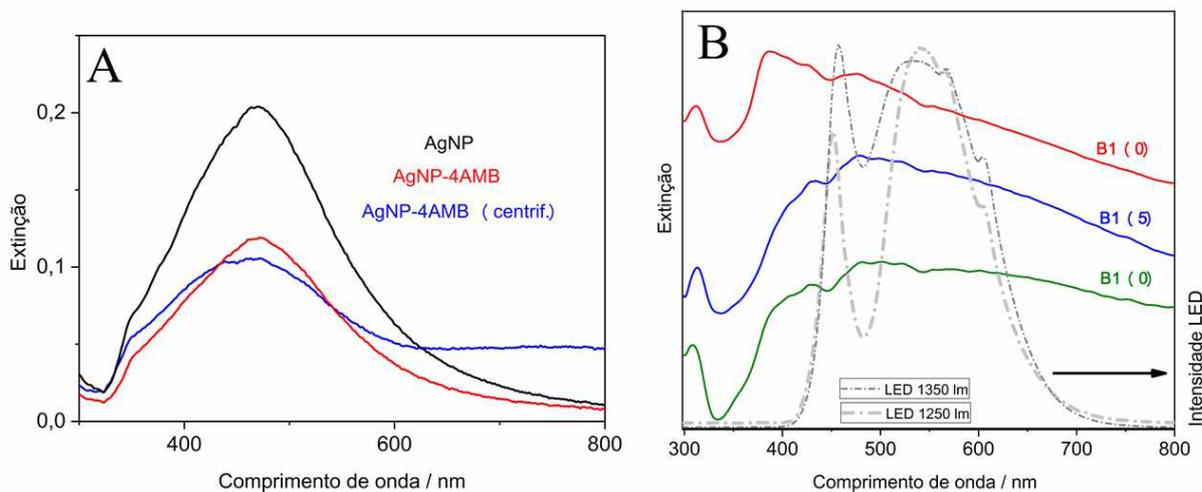
A) Espectros Raman das amostras de ZnO(1), ZnO(2) e ZnO(2'); B) Representação esquemática da estrutural hexagonal wurtzita do ZnO e de vacância de oxigênio. Adaptado de LV *et al.* (2013).

A estrutura wurtzita do ZnO possui quatro átomos por célula unitária, pertence ao grupo de simetria C_{6v} e apresenta um total de 12 modos de fônons (relacionados à vibração de um retículo cristalino rígido), sendo 6 modos ativos no Raman (KUMAR *et al.*, 2012). Considerando a possível sobreposição de bandas, nos espectros Raman apresentados na Figura 14 foram observadas 5 bandas referentes ao ZnO para as três amostras. A banda em 330 cm^{-1} é atribuída a fônons de segunda ordem. As bandas em 402 cm^{-1} (378 cm^{-1} para ZnO(2')) pode ser atribuída ao modo E_1 óptico transversal (OT), que está relacionado às vacâncias de oxigênio presentes na amostra; a banda em 437 cm^{-1} (deslocada para 448 cm^{-1} no espectro de ZnO(2)) é atribuída ao modo E_{2h} , característico da estrutura cristalina wurtzita; em 480 cm^{-1} (ZnO(2)) e 486 cm^{-1} têm-se bandas atribuída a possíveis defeitos e vacâncias de oxigênio na estrutura, enquanto a banda em 580 cm^{-1} é atribuída ao modo A_1 óptico longitudinal (OL) e também está relacionada às vacâncias de oxigênio na estrutura do ZnO (WANG, L. *et al.*, 2011). As bandas finas na região de 1050 a 1200 cm^{-1} são atribuídas a fônons de segunda ordem, de defeitos na estrutura do óxido (WANG, Junpeng *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2011).

Há diferenças significativas no perfil espectral das três amostras de ZnO. Observando os espectros da Figura 14 e a expansão na região entre 300 e 600 cm^{-1} (inserto), nota-se que a intensidade das bandas de segunda ordem atribuídas a defeitos na estrutura cristalina, entre 1050 e 1020 cm^{-1} , são mais intensas do que as bandas de primeira ordem atribuídas à própria estrutura cristalina do ZnO, entre 300 e 600 cm^{-1} , nas amostras de ZnO(1) e ZnO(2). Porém, em ZnO(2) essa diferença de intensidade é ainda mais pronunciada. Esse comportamento permite inferir que ZnO(2) possui mais defeitos na estrutura cristalina do que ZnO(1) e ZnO (2'), o que pode estar relacionado à presença de outras espécies cristalinas de zinco, como observado nos resultados de DRX. Além disso, a banda em 437 cm^{-1} , característica da estrutura cristalina wurtzita, aparece deslocada no espectro da amostra ZnO(2), para 448 cm^{-1} , e a banda em 402 cm^{-1} é mais intensa do que a mesma, o que também é indicativo de alterações e defeitos na cristalinidade do óxido. As bandas em 486 e 580 cm^{-1} , intrinsecamente ligadas a defeitos e vacâncias de oxigênio (LV *et al.*, 2013), estão presentes apenas no espectro de ZnO(2), sendo mais um indício do maior número de vacâncias e defeitos nessa última amostra. Por outro lado, para a amostra de ZnO(2') a banda característica da estrutura wurtzita do ZnO, em 437 cm^{-1} é a mais intensa do espectro, confirmando predominância dessa fase do óxido em relação às bandas de defeitos e vacâncias.

Na Figura 46A estão os espectros de extinção no UV-VIS das AgNP utilizadas na síntese dos catalisadores B1 (espectro em preto). As AgNP foram centrifugadas, redispersas em água, modificadas com solução etanólica de 4AMB (espectro em vermelho), centrifugadas e redispersas em água novamente (espectro em azul). Nota-se queda na intensidade da banda LSPR das nanopartículas após centrifugação, devido à grande perda de material, que fica aderido às paredes do frasco tipo-ependorf utilizado, muitas vezes em forma de espelho de prata. Além disso, observa-se agregação devido ao alargamento da banda LSPR e ao aumento da extinção em maiores comprimentos de onda, devido à centrifugação e à adição de solução etanólica de 4AMB. Porém, o máximo de absorção em 470 nm, característico de nanoesferas de prata, permanece mesmo após a modificação e centrifugação das nanoestruturas.

Figura 46 – Espectros UV-VIS dos catalisadores plasmônicos do Tipo B1 e espectro de emissão das lâmpadas LED utilizadas nos processos de fotodegradação.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

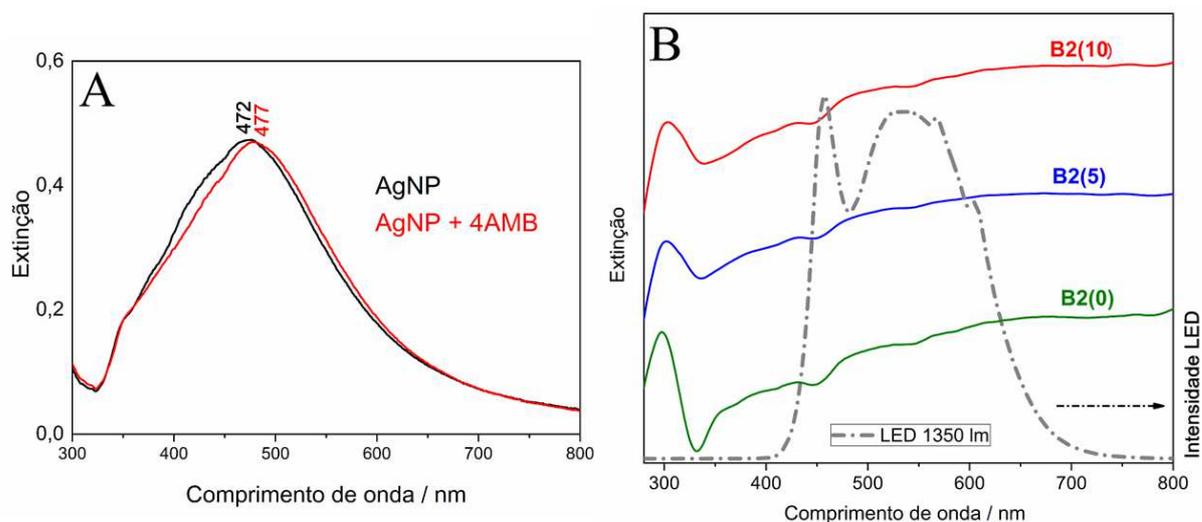
- A) Espectros de extinção para AgNP e AgNP modificadas com 4-AMB antes e após centrifugação; B) Espectros de extinção para os catalisadores B1(0), B1(5) e B1(10) e das lâmpadas de LED de 1250 e 1350 lm.

Os espectros no UV-VIS obtidos após a formação do ZnO na suspensão de AgNP estão representados na Figura 46B. Tendo em vista que as amostras são insolúveis em água e os espectros foram obtidos em suspensão aquosa, observa-se um fundo de espalhamento nos espectros de todas as amostras, como discutido anteriormente para os catalisadores do tipo A.

A banda na região do ultravioleta, em 310 nm, é atribuída à presença do óxido de zinco nos catalisadores sintetizados, enquanto os ombros observados na região do visível são atribuídos à banda LSPR de AgNP. Os espectros de emissão das lâmpadas de LED utilizadas nos processos de fotodegradação são apresentados na Figura 46B para comparar a intensidade de emissão das mesmas com o máximo de extinção dos espectros do fotocatalisadores híbridos. Nota-se que os espectros das lâmpadas são similares, porém a lâmpada com maior número de lumens (1350 lm) apresenta menor queda de intensidade na região entre 450 e 500 nm. Comparando os espectros de extinção dos catalisadores B1 com o espectro de emissão das lâmpadas LED, observa-se que os catalisadores B1(0) e B1(5) apresentam extinção mais intensa na região onde a intensidade de emissão da lâmpada é máximo (500-650 nm). Por outro lado, o máximo de extinção dos catalisadores se encontra exatamente na região onde as lâmpadas apresentam queda na intensidade de emissão. Quando se compara a intensidade relativa das bandas relacionadas ao óxido e ao metal plasmônico, observa-se que em B1(5) e B1(0) o espalhamento devido ao fenômeno LSPR é mais pronunciado do que em B1(10).

Os espectros UV-VIS para as nanopartículas utilizadas na síntese dos catalisadores B2 estão apresentados na Figura 47A. Como discutido anteriormente, as nanopartículas não foram centrifugadas durante o processo de modificação superficial com 4AMB, de modo que, como não ocorreu perda brusca de material, não se observa queda na intensidade da banda LSPR após a adição da solução de 4AMB. Também não foram observados sinais de agregação das nanopartículas com a adição do ácido, ao contrário do que ocorreu na modificação das AgNP utilizadas para sintetizar os catalisadores B1. A solução de 4AMB utilizada na modificação das nanopartículas utilizadas em B2 continha 92% de água, e não afetou significativamente o meio, a ponto de ocasionar agregação. Por outro lado, é observado um deslocamento de 5 nm para maiores comprimentos de onda no máximo de extinção, devido à presença do 4-AMB, que modifica o ambiente ao redor das nanopartículas, modificando o índice de refração do meio, acarretando no deslocamento da banda LSPR (ANEMA *et al.*, 2011; KELLY *et al.*, 2003).

Figura 47 - Espectros UV-VIS dos catalisadores plasmônicos do Tipo B2 e espectro de emissão da lâmpada LED utilizada nos processos de fotodegradação.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

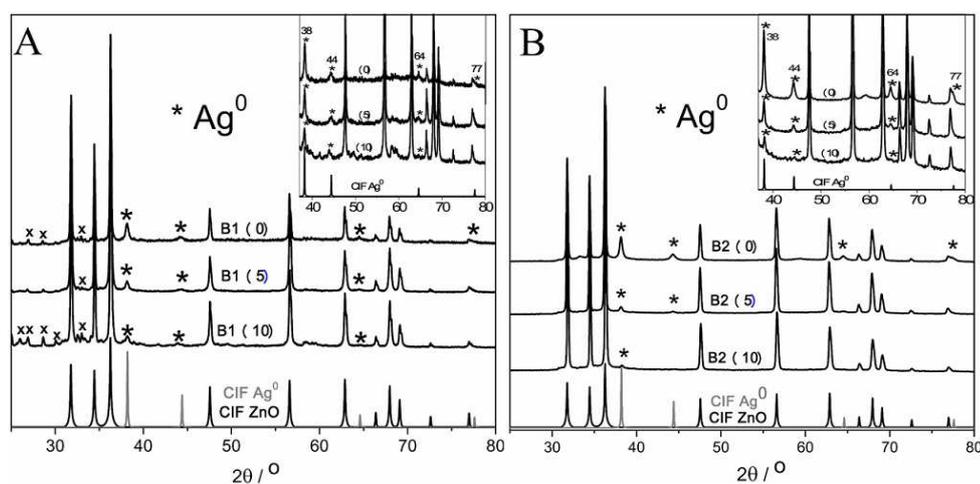
A) Espectros de extinção de AgNP e AgNP modificadas com 4-AMB; B) Espectros de extinção dos catalisadores B2(0), B2(5) e B2(10) e lâmpada de LED (1350 lm).

Nos espectros de extinção para os catalisadores híbridos B2 (Figura 47B) é possível observar a banda atribuída à presença de ZnO, em aproximadamente 310 nm, em todas as amostras analisadas. Além disso, de maneira análoga ao discutido para os catalisadores B1, tem-se um fundo de extinção que engloba toda a região do visível, relacionado à presença de

nanopartículas de prata. Tal fundo é similar em todos os espectros, porém, considerando a intensidade relativa à banda atribuída ao ZnO, o fundo é mais pronunciado na amostra de B2(5). Comparando os espectros dos catalisadores B2 com a intensidade de emissão da lâmpada de LED, também se nota que o máximo de extinção coincide com a região de queda de intensidade do LED. Porém, tem-se também alta intensidade de extinção que coincide com regiões de alta emissão da lâmpada.

Na Figura 48 estão representados os difratogramas de Raios X obtidos para os catalisadores tipo B1 (Figura 48A) e B2 (Figura 48B). Os resultados da Figura 48 permitiram uma interpretação similar ao que foi discutido para os resultados apresentados para os catalisadores do tipo A. Comparando os difratogramas experimentais com os obtidos através dos arquivos CIF, observa-se que os picos atribuídos à estrutura hexagonal wurtzita de ZnO, e aqueles marcados com ‘*’ (37°, 44°, 64° e 77°), relacionados à presença de prata metálica em fase cúbica, estão presentes nos difratogramas de todos os catalisadores. Vale ressaltar que o pico em 37° está presente em todos os catalisadores, aumentando de intensidade com à medida que a concentração de Ag aumenta; os demais picos referentes à prata metálica são observáveis e também aumentam de intensidade à medida que a concentração do metal aumenta. Os picos atribuídos à Ag metálica podem ser visualizados com mais detalhes nos insertos das figuras. Dentro desse contexto, tais picos são mais evidentes nos catalisadores B1(0) e B2(0), já que o coloide foi utilizado sem diluição no processo de síntese, apresentando maior concentração de nanopartículas de prata do que os demais.

Figura 48 – Difratogramas de Raios X dos catalisadores plasmônicos do Tipo B e Difratogramas simulados para ZnO (hexagonal Wurtzita) e Ag metálica (cúbica).



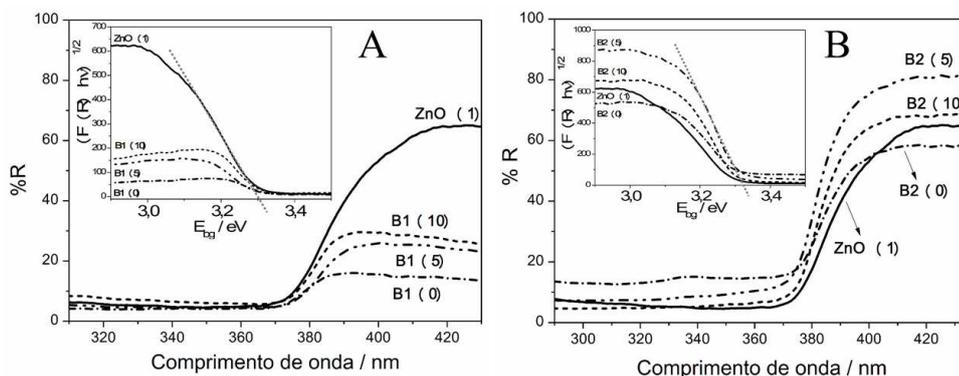
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Difratogramas de raios X para os catalisadores A) B1 e B) B2.

Nos difratogramas dos catalisadores B1 (Figura 48A) é possível notar a presença de picos de baixa intensidade (assinalados com 'x'), principalmente na região entre 25° e 30°, e 30° e 35°, que não foram atribuídos a nenhuma fase cristalina de ZnO ou Ag metálica. Esses picos podem estar relacionados a fases cristalinas de impurezas, como outras espécies de zinco, formadas durante o processo de hidrólise, por exemplo. A etapa de centrifugação das nanopartículas, levou à a gregação das AgNPs, o que pode ter tornado o processo de hidrólise do óxido menos eficientes, originando tais picos. Por outro lado, não há picos como os citados acima evidentes nos difratogramas dos catalisadores B2, predominando fortemente picos atribuídos ao ZnO e às AgNP, indicando maior pureza nessas amostras. A maior concentração de sais precursores de ZnO e o o fato das AgNPs não terem sido centrifugadas na síntese de B2 pode ter contribuído para uma hidrólise mais efetiva do óxido.

Os espectros de refletância difusa no UV-VIS obtidos para os catalisadores B1 e B2 estão representados na Figura 49, bem como as curvas obtidas com o ajuste da função de Kubelka-Munk e de E_{bg} em eV (insertos). Através da extrapolação da reta tangente à essas curvas, determinaram-se os valores aproximados de E_{bg} para as amostras, que estão apresentados na Tabela 9 (LAM; QUEK; SIN, 2018). Os valores obtidos para os catalisadores plasmônicos foram comparados com aqueles obtidos para o ZnO(1), que apresentou predominância da fase termodinamicamente mais estável do óxido (wurtzita).

Figura 49 - Espectros de refletância difusa dos catalisadores do Tipo CB e ZnO puro e determinação dos valores de band gap com a função de Kubelka-Munk (inserto).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Espectros de refletância difusa ajuste linear nas curvas $(F(R)hv)^{1/2}$ vs E_g no inserto para A) B1(0), B1(5), B1(10) e ZnO(1) e B) B2(0), B2(5), B2(10) e ZnO(1).

Tabela 9 - Valores de energia de band gap (E_{bg}) para os catalisadores B1, B2 e ZnO(1) puro

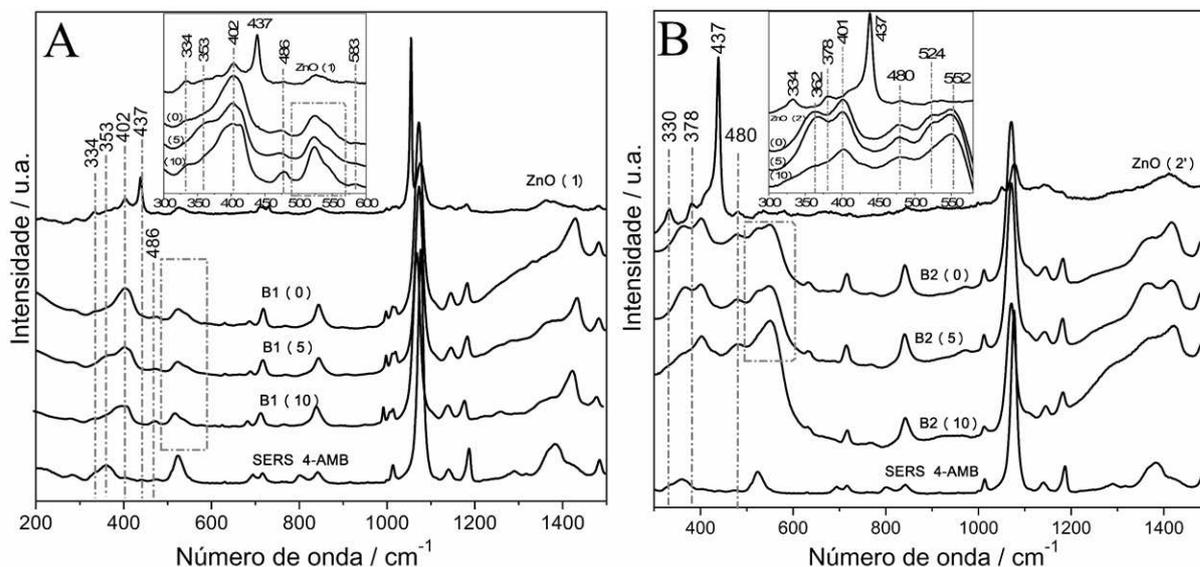
Catalisador	ZnO(1)	B1(0)	B1(5)	B1(10)	B2(0)	B2(5)	B2(10)
E_{bg}/eV	3,30	3,34	3,30	3,31	3,32	3,31	3,31

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

De maneira similar ao comportamento observado para os catalisadores do tipo A, os valores de *band gap* dos catalisadores do tipo B foram próximos entre si, não demonstrando uma tendência de modificação devido às alterações nas concentrações de AgNP. Os valores também se aproximam do valor de E_{bg} encontrado para ZnO puro. Tal comportamento permite inferir que a presença do metal plasmônico não interfere significativamente na energia de *band gap* do semiconductor. Para os catalisadores B1, os valores de E_{bg} não apresentaram tendência clara do valor do *band gap* do ZnO com a variação da concentração de prata metálica. Por outro lado, mesmo considerando as pequenas modificações entre os valores, para os catalisadores B2 o aumento na concentração de prata levou ao aumento de E_{bg} . Esse comportamento permite inferir que a presença do metal plasmônico promoveu um pequeno aumento no *band gap* do ZnO, porém não de forma drástica, devido à proximidade entre os valores.

Os espectros Raman para os catalisadores B1 e B2 estão apresentados na Figura 50. As nanopartículas utilizadas na síntese dos catalisadores B foram modificadas superficialmente com 4-AMB, para promover maior interação das mesmas com o óxido semiconductor. Dentro desse contexto, observa-se que o perfil espectral dos catalisadores B1 (Figura 50A) se assemelha ao espectro SERS do 4-AMB (HO; LEE, 2015), indicando que as moléculas do ácido estão realmente adsorvidas na superfície das AgNP, como proposto no procedimento experimental. O mesmo comportamento é observado nos espectros para os catalisadores B2 (Figura 50B), contudo, no espectro de CB2(0) observa-se menor intensidade relativa das bandas de 4-AMB quando comparado com as bandas na região entre 300 e 600 cm^{-1} , que são atribuídas ao óxido de zinco. Para melhor visualização, foi adicionado um inserto dos espectros na região de menor número de onda, onde se encontram as bandas atribuídas ao ZnO propriamente dito. Para os catalisadores B1 utilizou-se o espectro de ZnO(1) para comparação, já que o mesmo foi sintetizado nas mesmas condições que o ZnO *in situ* às nanopartículas, além de ter sido utilizado nos testes de fotodegradação, que serão discutidos mais adiante (seção 5.2.2). Pelo mesmo motivo, para os catalisadores B2 foi utilizado o espectro de ZnO(2').

Figura 50 - Espectros Raman dos catalisadores do Tipo B, ZnO puro e SERS do 4-AMB. $\lambda_0 = 633$ nm.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

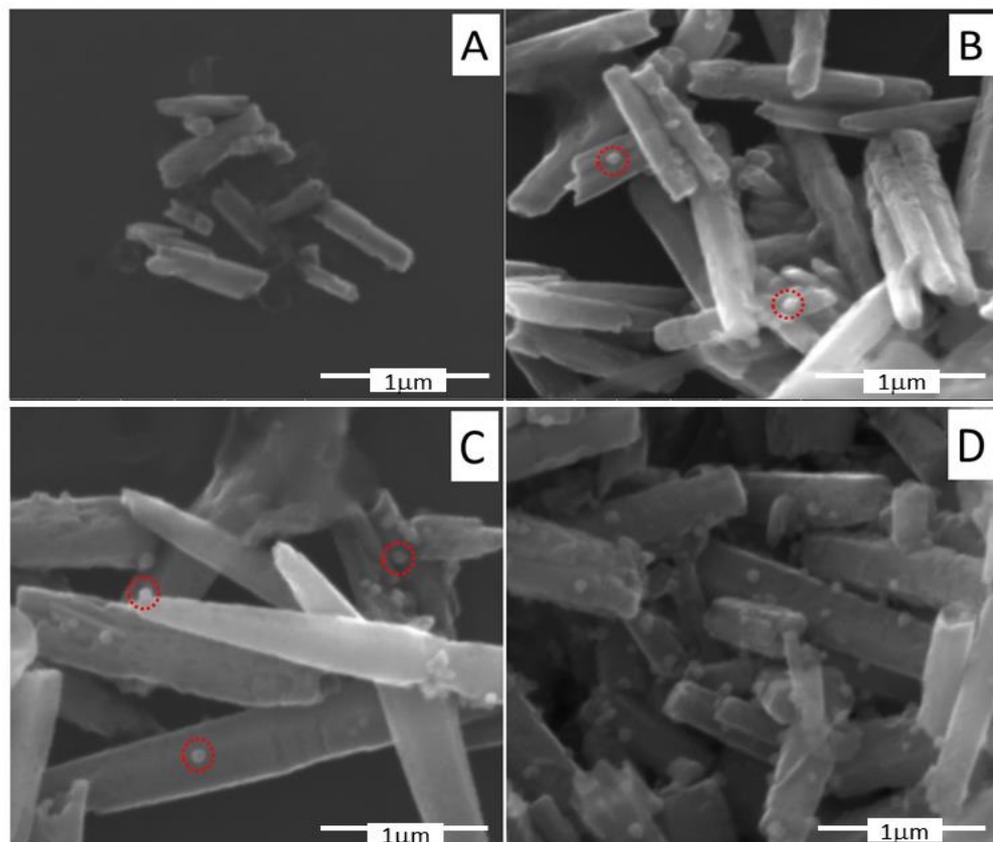
Espectro SERS do 4-AMB e espectros Raman para A) catalisadores B1(0), B1(5), B1(10) e ZnO(1); e B) catalisadores B2(0), B2(5), B2(10) e ZnO(2).

Nos espectros Raman dos catalisadores B1 e B2 é possível notar a presença de bandas nas regiões entre 350 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , características de ZnO com defeitos e vacâncias de oxigênio. Esse comportamento é característico de amostras dopadas, como no caso dos catalisadores híbridos entre nanopartículas de prata e ZnO (WANG, Junpeng. *et al.*, 2012; ZEFERINO *et al.*, 2011). A banda característica da estrutura wurtzita do ZnO, em 437 cm^{-1} , não aparece no espectro Raman dos catalisadores plasmônicos, o que é um forte indício da predominância de defeitos e vacâncias de oxigênio nas amostras. Em B1 as bandas atribuídas aos defeitos e vacâncias de oxigênio estão presentes nos espectros dos três catalisadores de maneira similar, predominando em intensidade as bandas atribuídas ao 4-AMB adsorvido nas nanopartículas de prata. Pelo inserto da Figura 50A nota-se que as bandas em 334 cm^{-1} e 583 cm^{-1} são mais evidentes no espectro de B1(0), enquanto a banda em 353 cm^{-1} possui maior intensidade no espectro de B1(5). Nos espectros dos catalisadores B2 observa-se maior intensidade relativa das bandas em 362 cm^{-1} , 402 cm^{-1} e na região entre 500 e 600 cm^{-1} , todas atribuídas a defeitos e vacâncias de oxigênio. Por exemplo, no espectro referente à B2(0), que possui maior concentração de AgNP dentre os B2, a intensidade das bandas atribuídas ao ZnO é significativamente maior do que aquelas observadas para o 4-AMB. Dentro desse contexto, catalisadores B2 possuem estrutura cristalina de ZnO com maior número de defeitos e sítios ocupados por nanopartículas de prata. De fato, tais catalisadores foram sintetizados com maior

concentração de prata e o dobro de concentração de ZnO do que B1, o que pode ter ocasionado tais diferenças de perfil espectral. Pelo inserto na Figura 50B notam-se cinco bandas atribuídas a defeitos e vacâncias de oxigênio aparecem nos espectros de todos os catalisadores B2 (362, 401, 480, 524 e 552 cm^{-1}), tornando-se mais pronunciados à medida que a concentração de AgNPs aumenta. De maneira geral, os resultados Raman para os catalisadores plasmônicos B1 e B2 indicam que a presença da nanoestrutura plasmônica provoca defeitos na estrutura cristalina do ZnO, aderindo vacâncias de oxigênio e defeitos, capazes de intensificar processos de fotodegradação no visível.

Devido à pequena quantidade de amostra dos catalisadores B1, apenas os catalisadores B2, bem com ZnO (2') puro foram caracterizados através de MEV (Figura 51). Porém, devido à similaridade nos processos de síntese, acredita-se que as imagens obtidas também são representativas da morfologia e tamanho dos catalisadores B1.

Figura 51 - Imagens MEV para os catalisadores B2 e ZnO(2') puro.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) ZnO(2') puro; B) B2(10); C) B2(5); D) B2(0)

Na Figura 51A está apresentada uma imagem MEV para ZnO(2'), sintetizado através da hidrólise com HMTA. Nota-se a formação de bastões de ZnO, com comprimento longitudinal entre 500 nm e 1µm, e transversal de, aproximadamente, 100 nm. De fato, seria esperado que a síntese realizada utilizando HMTA promovesse a formação preferencial de bastões de ZnO (FENG *et al.*, 2016), podendo ocorrer ainda a formação de prismas hexagonais (SHE *et al.*, 2017). Dentro desse contexto, conclui-se que a síntese de óxido de zinco utilizando HMTA no presente trabalho promoveu a formação de estruturas com morfologia específica, com crescimento orientado, predominando a formação de bastões. É válido ressaltar que a síntese de ZnO através da hidrólise com NaOH (Figura 21, página 78), não promoveu crescimento ordenado do óxido semicondutor, gerando estrutura porosa, sem morfologia específica. A micrografia na Figura 51B é referente a amostra do catalisador B2(10). Nota-se a presença de bastões similares ao da imagem para o ZnO puro, porém, é possível observar também a presença de algumas nanoesferas decorando os bastões de ZnO. As imagens das Figuras 51C e D, referentes aos catalisadores B2(5) e B2(0), respectivamente, possibilitam observar que quanto maior a concentração de nanopartículas de prata no catalisador, maior o número de nanoesferas decorando os bastões. Esse comportamento permite inferir que os catalisadores do tipo B consistem em bastões de ZnO, decorados com nanopartículas de prata, com diâmetro entre 70-90 nm, similares aquelas observadas na Figura 21B (página 80).

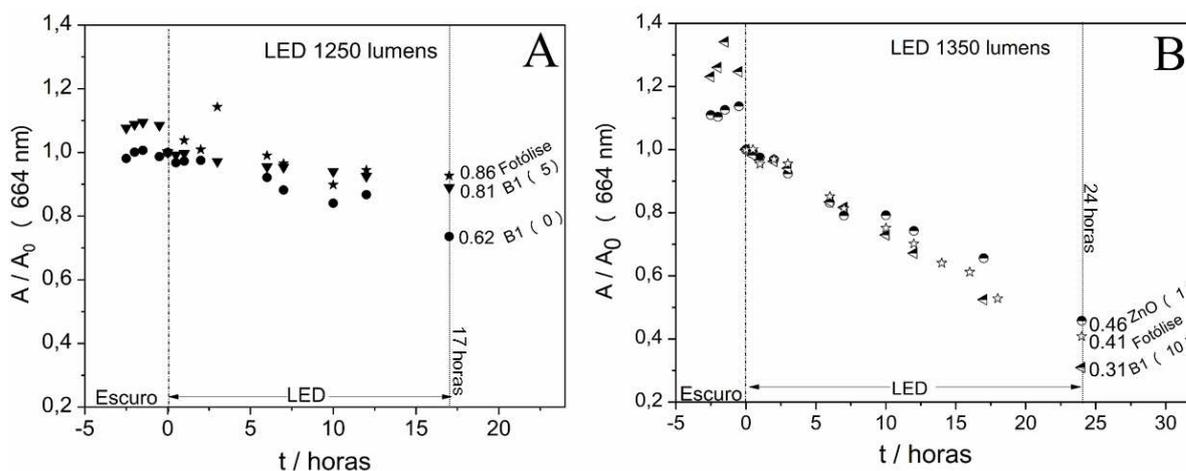
O pH para suspensões aquosas dos fotocatalisadores B2 e ZnO(2') foi próximo de 7 e para obter informações sobre a carga superficial das amostras foram realizadas medidas do potencial- ξ das mesmas. Para ZnO(2') o valor obtido foi de -8,85 mV, enquanto que para os catalisadores plasmônicos os valores foram de -22,2 mV para B2(0); -22,4 mV para B2(5) e -21,0 mV para B2(10). Esses resultados mostram que tanto o semicondutor puro quanto as amostras de fotocatalisadores plasmônicos apresentam carga superficial negativa. Além disso, a presença do metal plasmônico torna os valores mais negativos, mais próximos de -30 mV e mais distantes do ponto isoelétrico, aderindo maior estabilidade às suspensões coloidais em água (PARK *et al.*, 2010)

5.2.2 Fotodegradação do corante AM utilizando os catalisadores Ag/ZnO Tipo B: B1.

Os catalisadores do Tipo B1 foram utilizados na fotodegradação do corante AM. A concentração inicial de AM foi de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ enquanto a concentração dos catalisadores B1 foi de 0,2 g L⁻¹. Com o intuito de comparar a atividade catalítica dos catalisadores plasmônicos, realizaram-se processos de fotodegradação na presença de ZnO(1) puro, bem

como na ausência de catalisadores (fotólise). As curvas da razão A/A_0 em função do tempo de irradiação em minutos estão apresentadas na Figura 52.

Figura 52 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação do corante AM utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo B1, ZnO(1) puro e fotólise.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) Fotólise e Fotodegradação (B1(0) e B1(5)) utilizando lâmpada de LED de 1250 lumens; B) Fotólise e Fotodegradação (ZnO(1) e B1(10)) utilizando lâmpada de LED de 1350 lumens.

Para os resultados da Figura 52, tem-se que um dos processos de fotólise e degradação na presença de B1(0) (até 22 horas de irradiação) e B1(5) foram realizados utilizando lâmpada de LED de 15W e 1250 lumens (Figura 52A). Porém, a lâmpada queimou durante o processo para B1(0) como catalisador. Como não foi encontrada lâmpada similar, foi utilizada lâmpada com mesma potência e mesmo fabricante, porém com 1350 lumens de incidência luminosa. Quanto maior o número de lumens de uma fonte luminosa, maior a quantidade de luz emitida em todas as direções. Dessa forma os resultados foram divididos de forma que pudessem ser comparáveis. Na Figura 52A têm-se os processos sob incidência da lâmpada de 1250 lumens, até 17 horas de irradiação (antes da lâmpada queimar): Fotólise, B1(0) e B1(5). Já na Figura 52B estão os processos sob incidência da lâmpada de 1350 lumens, até 24 horas de irradiação: Fotólise, B1(10) e ZnO(1).

Através dos resultados expostos na Figura 52, nota-se que o corante AM apresentou 59% de fotodecomposição na ausência de fotocatalisador, sob incidência da lâmpada de 1350 lumens (Figura 52B), contra apenas 14% para a de 1250 lumens (Figura 52A). Esse comportamento é permeado por duas questões. Primeiramente, a maior quantidade de lumens influenciou na taxa de fotodecomposição do corante, tendo em vista que, quanto maior foi a

quantidade de luz emitida, maior foi a porcentagem de moléculas fotodecompostas. Outra questão crucial são fatores fotoquímicos relacionados ao corante que podem estar interferindo na avaliação da atividade fotocatalítica. Ocorrem transições eletrônicas do próprio corante devido à incidência de irradiação que, juntamente com oxigênio dissolvido no meio, acarreta na redução da [AM], gerando a espécie incolor leuco-azul de metileno (NICOLAI, *et al.*, 2002)(BOERIGTER *et al.*, 2016). Essa fotoabsorção do corante gerou dúvidas na comunidade científica a respeito da sua utilização em processo de fotodegradação (YAN *et al.*, 2006), tornando-o potencial molécula fotossensibilizadora em processos fotoquímicos no visível (NADEEM; SAEED, 2017). Contudo, o comportamento fotoquímico do AM na presença de diferentes catalisadores plasmônicos, pode indicar como o metal plasmônico influencia nas transferências de carga e na atividade fotocatalítica. Desse modo, é válido discutir comparativamente os resultados obtidos para cada fotocatalisador, respeitando os parâmetros experimentais.

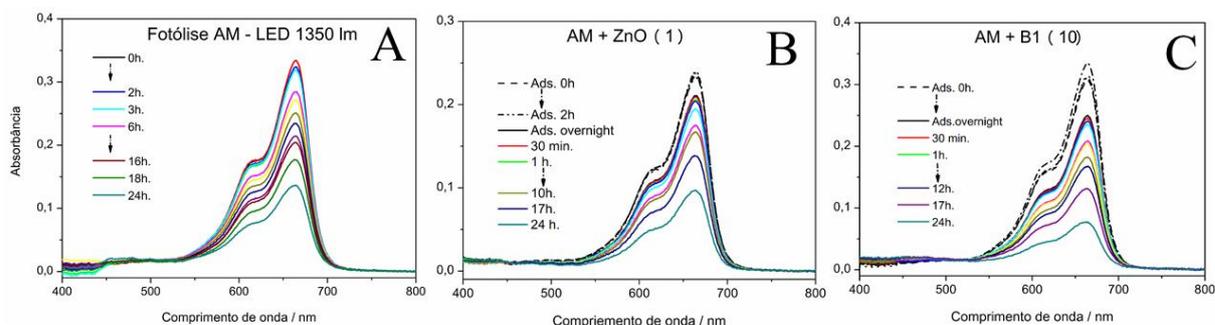
De maneira similar ao ocorrido para a fotólise do corante, a utilização de lâmpada com maior número de lumens pode ter contribuído para maior eficiência catalítica observada para ZnO(1) e para o catalisador plasmônico B1(10), quando comparado com os processos da Figura 21A. Tendo em vista a pequena quantidade de amostra obtida na síntese dos catalisadores B1, não foi possível realizar novos testes de fotodegradação com a mesma lâmpada. Porém, considerando os processos que podem ser comparados, nota-se que, sob incidência da lâmpada de 1250 lumens os catalisadores plasmônicos apresentaram taxa de fotodegradação mais pronunciada do que a fotólise do corante. O catalisador com maior concentração de nanopartículas de prata fotodegradou cerca de 38% das moléculas de AM após 17 horas de irradiação, apresentando desempenho 2 vezes maior do que o catalisador plasmônico B1(5), que fotodegradou 19% das moléculas.

Avaliando os resultados para os processos sob incidência do LED de 1350 lumens, nota-se que a fotólise foi mais pronunciada do que o processo na presença de ZnO(1). Esse fato pode ter ocorrido devido à absorção de luz pelo semiconductor devido aos defeitos e vacâncias de oxigênio, tornando a fotoabsorção do próprio AM menos eficiente. Por outro lado, na presença do catalisador B1(10) o processo de fotodegradação atingiu o valor de 0,31 para a razão A/A_0 , indicando que cerca de 69% das moléculas de AM foram fotodegradadas. Nesse caso, a presença da prata metálica intensificou a fotodegradação do corante sob incidência de luz visível, quando comparado com o processo na presença apenas do semiconductor. A nanopartícula plasmônica pode ter auxiliado de forma efetiva na separação de cargas do fotocatalisador como um todo, promovendo geração efetiva de espécies reativas, responsáveis

pelas reações de oxidação e redução do corante, fotodegradando 10% de moléculas a mais do que a fotólise.

Tendo em vista que os processos sob incidência do LED de 1350 lumens foram mais eficientes, os espectros UV-VIS das alíquotas dos processos de fotólise e fotodegradação estão apresentados na Figura 53. Os espectros obtidos das alíquotas do AM degradado utilizando a lâmpada de 1250 lumens estão disponíveis na Figura B1, do Apêndice B. Os espectros das alíquotas para os três processos da Figura 53 apresentam queda nas bandas em 664 e 613 nm (atribuídas às transições eletrônicas em monômero e dímero, respectivamente), porém não apresentam alterações no perfil espectral que possibilitem identificar mudanças na estrutura eletrônica devido à formação de possíveis produtos e intermediários. Para os espectros na Figura B1, do Apêndice B, nota-se a sutil queda dessas bandas, devido à baixa eficiência de fotodegradação sob incidência do LED de 1250 lumens.

Figura 53 - Espectros UV-VIS para as alíquotas da fotólise e fotodegradação do corante AM na presença de ZnO(1) e B1(10).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) Fotólise sob LED de 1350 lumens; B) Fotodegradação na presença de ZnO(1); C) Fotodegradação na presença do catalisador plasmônico B1(10).

Levando em consideração os obstáculos experimentais com a fonte de radiação, a pequena quantidade de amostra e a ausência de alteração no perfil espectral UV-VIS das alíquotas, não foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para o monitoramento dos processos. Além disso, as peculiaridades da fotoquímica do corante AM trazem à tona a necessidade de utilizar outros corantes como molécula de prova, que não apresentem fotólise pronunciada, a fim de avaliar a real eficiência dos fotocatalisadores. Em decorrência dos problemas com a lâmpada e a pouca quantidade de amostra dos catalisadores B1, não foi possível realizar novos processos de fotodegradação, com outros corantes. Um estudo mais aprofundado, com diferentes corantes, mesma fonte de irradiação e quantidade adequada de

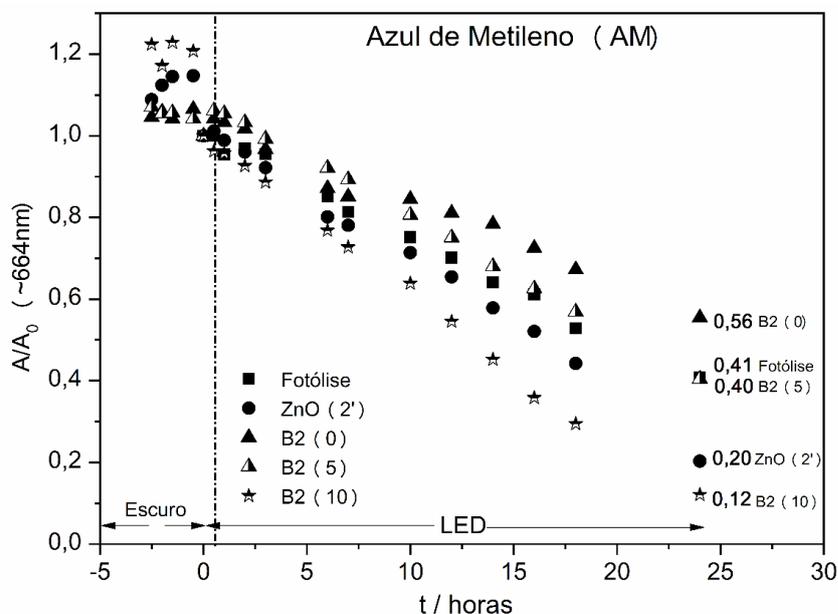
catalisadores com diferentes concentrações de prata se fez necessária para melhor avaliação e monitoramento da atividade catalítica. Dentro desse contexto, os resultados para o catalisador B2 serão apresentados e discutidos na seção 5.2.3.

5.2.3 Fotodegradação do corante RB5, MB e CV utilizando os catalisadores Ag/ZnO Tipo B: B2.

Alguns aspectos fotoquímicos do corante AM, como a formação da espécie reduzida incolor leuco-azul de metileno (NICOLAI, *et al.*, 2002) podem interferir na avaliação dos resultados de fotodegradação, devido à fotossensibilidade do corante. Dentro desse contexto, os catalisador B2 e ZnO(2') foram aplicados na fotodegradação do AM, dentro das mesmas condições experimentais para todos os processos, com o intuito de avaliar o desempenho dos catalisadores e a fotoquímica do corante.

Os processos de fotodegradação foram realizados a partir de 30 mL de suspensão, contendo $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do corante AM e 0,5 g L⁻¹ dos catalisadores, sob incidência da lâmpada de LED de 15W e 1350 lumens. As alíquotas foram retiradas de tempos em tempos, por um período de 24 horas. Os sobrenadantes foram analisados por UV-VIS e o monitoramento se deu pelo decaimento de intensidade da banda em 664 nm. Os espectros UV-VIS das alíquotas para todos os processos estão na Figura B2, no Apêndice B. Na Figura 54 está o gráfico A/A_0 vs. t (horas) para todos os processos estudados. Como discutido na seção 5.2.2 (Figura 52B), o corante AM apresentou fotólise significativa sob incidência do LED de 1350 lumens, com cerca 59% de moléculas fotodegradadas na ausência de nenhum catalisador. A fotodecomposição do corante foi mais pronunciada do que a fotodegradação na presença do catalisador plasmônico B2(0) e muito próxima do valor obtido para B2(5). A explicação para a fotólise pronunciada do AM, como discutido anteriormente, pode estar na transferência de carga das transições eletrônicas do corante, que absorve na região do visível. O AM é um corante auto-sensibilizador (NADEEM; SAEED, 2017) que, sob luz visível, produz elétrons excitados no nível LUMO, que podem ser transferidos para a banda de condução do semiconductor, promovendo a separação de cargas e a formação de espécies reativas. O fato da fotólise ter sido mais pronunciada do que a fotodegradação plasmônica com B2(0) e B2(5) pode estar relacionada à presença das nanopartículas de prata, que espalham e absorvem no visível, tornando as transições eletrônicas e a auto-sensibilidade do AM menos eficientes.

Figura 54 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação do corante AM utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo B2, ZnO(2') puro e fotólise.



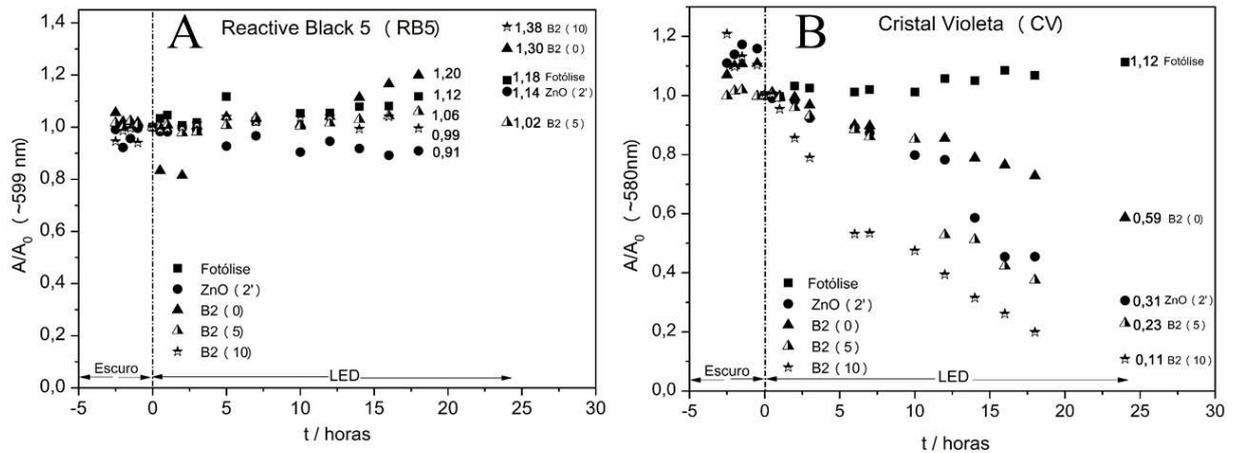
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Por outro lado, na presença de ZnO(2') puro, cerca de 80% das moléculas de AM foram degradadas, com A/A_0 menor do que para a fotólise. Apesar das peculiaridades fotoquímicas do corante, vacâncias de oxigênio e defeitos na estrutura do ZnO(2') contribuíram para a performance catalítica (WANG, Junpeng *et al.*, 2012). O catalisador plasmônico que continha a menor concentração de nanopartículas de prata, B2(10), apresentou a melhor resposta fotocatalítica, com A/A_0 igual a 0,12, indicando que cerca de 88% das moléculas foram degradadas.

Buscando eliminar a interferência da fotosensibilidade do corante AM, optou-se por aplicar os catalisadores plasmônicos B2 na fotodegradação de outros corantes. Além disso, um dos fatores que influenciam a eficiência de processos fotocatalíticos é a interação corante-catalisador. Através dos resultados de potencial- ξ , concluiu-se que os catalisadores B2 e ZnO(2') possuem superfície carregada negativamente. Assim, com o intuito de estudar a dependência entre atividade fotocatalítica e a carga do corante, os catalisadores plasmônicos foram aplicados na fotodegradação do corante aniônico RB5, já estudado anteriormente (Capítulo 4), e do corante catiônico CV, que possui estrutura semelhante ao AM, e vem sendo aplicado em testes de fotodegradação (ABDEL-KHALEK; MAHMOUD; ZAKI, 2018; WEYERMANN *et al.*, 2009). Os resultados obtidos também foram avaliados através da razão

A/A_0 e estão apresentados na Figura 55A para o RB5 e Figura 55B para o CV. Os espectros UV-VIS para cada alíquota estão nas Figuras B3 e B4, do Apêndice B.

Figura 55 - Gráficos de A/A_0 vs t para o monitoramento do processo de fotodegradação dos corantes RB5 e CV utilizando os catalisadores plasmônicos do tipo B2, ZnO(2') puro e fotólise.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A/A_0 para a fotodegradação sob LED de 1350 lumens na presença dos catalisadores plasmônicos B2, ZnO(2') e fotólise para os corantes A) RB5 e B) CV.

A fotodegradação do corante RB5 foi monitorada pelo decaimento na banda em 599 nm, atribuída às transições eletrônicas do grupo cromofórico da molécula. Avaliando os resultados da Figura 55A, em geral, todos os processos de irradiação apresentaram um aumento na razão A/A_0 após 24 horas de irradiação. Esses resultados indicam que o RB5 não sofre fotólise, mas também mostram que todos os catalisadores testados foram ineficientes na fotodegradação do corante. As interações RB5-B2 e RB5-ZnO(2') são muito fracas devido à repulsão eletrostática (cargas negativas para ambos) (GNANAPRAKASAM; SIVAKUMAR; THIRUMARIMURUGAN, 2015), o que justifica a ineficiência do processo. Além disso, dois fatores podem estar relacionados com o aumento na razão A/A_0 . Primeiramente, mesmo o pequeno aquecimento gerado pela lâmpada de LED pode estar resultando na evaporação de quantidade significativa de água, levando a um aumento na concentração de corante em solução à medida que o tempo de exposição à irradiação aumenta. Em segundo lugar, tendo em vista a baixa interação entre corante e fotocatalisador, a adsorção das moléculas de RB5 na superfície dos catalisadores é fraca, aumentando a tendência de processo de dessorção com o aumento da temperatura, que também contribui para o aparente aumento da concentração de corante na suspensão.

A fotodegradação do corante catiônico CV gerou resultados diferentes daqueles observados para o aniônico RB5 e o catiônico AM. Ao contrário do que foi observado para o AM, os resultados apresentados na Figura 55B para os pontos experimentais da fotólise mostram que o CV não sofre fotodecomposição na ausência de catalisadores. O aumento de 12% na razão A/A_0 após 24 horas de irradiação pode ser explicado pelo pequeno aquecimento causado pela lâmpada. Na presença de ZnO(2') puro, a razão A/A_0 atingiu o valor de 0,31, indicando que 69 % das moléculas do corante foram fotodegradadas. Tipicamente, semicondutores são inativos sob luz visível devido à ampla energia de band gap, na região do UV ($\sim 3,30$ eV para o ZnO). Porém, como já discutido anteriormente, vacância de oxigênio e defeitos na estrutura do ZnO podem promover a separação de cargas, originando espécies reativa e possibilitando atividade catalítica no visível (WANG, Junpeng *et al.*, 2012).

Com relação aos fotocatalisadores plasmônicos B2, o catalisador B2(0), com maior concentração de AgNPs, apresentou a menor eficiência, com A/A_0 igual a 0,59 após 24 horas de irradiação, seguido do catalisador B2(5), com 0,23. O catalisador com menor concentração de nanopartículas de prata, B2(10), apresentou a melhor eficiência catalítica, que resultou em cerca de 89% das moléculas de CV fotodegradadas. Os catalisadores plasmônicos B2(5) e B2(10) foram 8 % e 30 % mais eficientes do que ZnO(2') puro, respectivamente. Esse resultado mostra que a presença do metal plasmônico contribuiu para intensificar os processos de fotodegradação do corante CV no visível.

Em resumo, o catalisador plasmônico com menor concentração de prata apresentou a melhor performance catalítica tanto para o AM quanto para o CV. Existe uma série de discussões na literatura acerca dos mecanismos que governam a fotocatalise plasmônica (BROOKS *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2016). Como os valores de E_{bg} para os fotocatalisadores plasmônicos foram próximos ao valor do ZnO(2') puro, esse fato não explica a intensificação dos processos de fotocatalise plasmônica. Além disso, altas concentrações de nanopartículas podem tornar o catalisador menos eficiente, como foi o caso de B2(0), o que pode ser devido à um confinamento de carga pelas nanoestruturas, tornando a separação de cargas menos eficiente. Tal ineficiência também pode estar associada a uma diminuição na penetração da luz na solução, reduzindo a quantidade de luz disponível para a fotodegradação. Dentre os mecanismos que governam a intensificação dos processos de fotocatalise está a transferência direta de elétrons entre nanopartícula plasmônica e semicondutor (TDE), que auxilia na separação de cargas do fotocatalisador. Porém, outros mecanismos vêm sendo explorados. Um deles demonstra através de simulações computacionais e experimentos que a intensificação de campo eletromagnético causado pelo fenômeno LSPR das nanopartículas plasmônicas é o

principal responsável por intensificar a separação de cargas sob luz visível (SOUZA; SANTOS; CORIO, 2018).

Tendo em vista que os catalisadores plasmônicos do tipo B2 apresentaram atividade catalítica na fotodegradação dos corantes catiônicos, AM e CV, ajustes cinéticos foram realizados com o intuito de determinar a constante de velocidade das reações de fotodegradação. A grande maioria dos estudos envolvendo os corantes AM e CV, através de modelos de isotermas de adsorção, consideram que a fotodegradação heterogênea dos mesmos obedece o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, sendo descritos por uma lei cinética de pseudo-primeira ordem (CHIU *et al.*, 2019; JI *et al.*, 2018; WEYERMANN *et al.*, 2009). Porém, a fim de verificar se a lei de pseudo primeiro ordem é a que melhor se ajusta aos dados experimentais, outras leis cinéticas foram aplicadas para os processos na presença dos dois catalisadores mais eficientes para ambos os corantes, ZnO(2') e B2(10). Além da lei de pseudo 1ª ordem, foram utilizados ajustes das leis e pseudo 2ª ordem, ordem zero e ordem ½. As equações ajustadas e os respectivos valores do coeficiente de correlação obtido em casa caso estão apresentados na Tabela 10 para os processos com o AM, e na Tabela 11, para o CV. Os gráficos com as retas ajustadas estão no Apêndice B, nas Figuras B5 (CV) e B6 (AM).

Tabela 10 - Equações do ajuste linear de diferentes leis cinéticas e os respectivos coeficientes de correlação para os dados experimentais da fotodegradação do Azul de Metileno.

MB	Expressão	Fotocat.	Equação Ajustada	R ²
Pseudo 1ª Ordem	$\ln(A/A_0) \text{ vs } t$	ZnO	$Y = 0.1090 - 0.0562x$	0.9076
		Ag/ZnO(l)	$Y = 0.1334 - 0.0776x$	0.9307
Pseudo 2ª Ordem	$(1/A)-(1/A_0) \text{ vs } t$	ZnO	$Y = -1.4772 + 0.4618x$	0,7149
		Ag/ZnO(l)	$Y = -3.8815 + 1.144x$	0,7024
Ordem ½	$2(A^{1/2} - A_0^{1/2}) \text{ vs } t$	ZnO	$Y = 0.0052 - 0.0082x$	0.9939
		Ag/ZnO(l)	$Y = -0.0012 - 0.0071x$	0.9962
Ordem Zero	A vs t	ZnO	$Y = 0.2587 - 0.0082x$	0.9944
		Ag/ZnO(l)	$Y = 0.1880 - 0.0071x$	0.9962

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 11 - Equações do ajuste linear de diferentes leis cinéticas e os respectivos coeficientes de correlação para os dados experimentais da fotodegradação do corante Cristal Violeta.

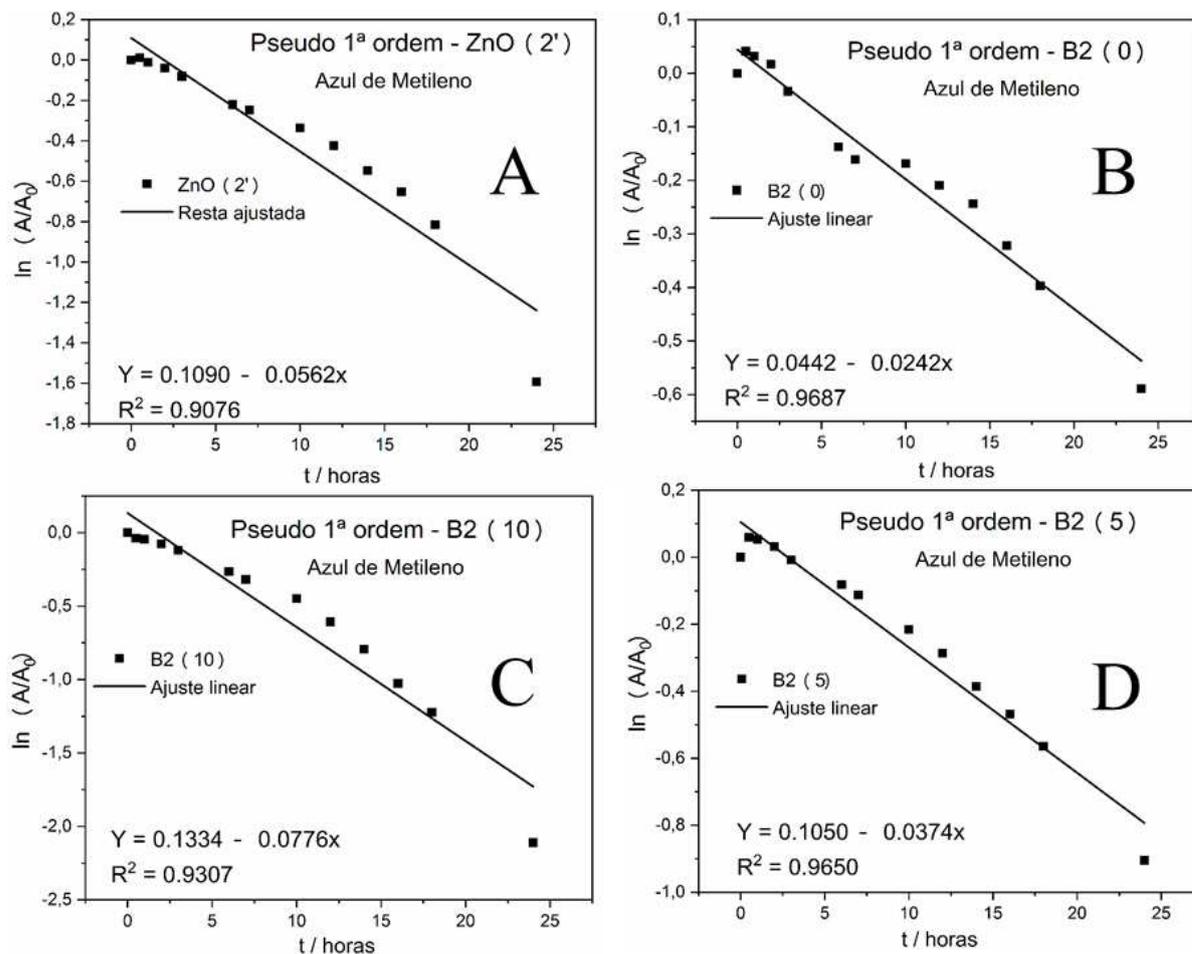
CV	Expressão	Fotocat.	Equação ajustada	R ²
Pseudo 1ª Ordem	$\ln(A/A_0) \text{ vs } t$	ZnO	$Y = 0.1015 - 0.0480x$	0.9156
		Ag/ZnO(l)	$Y = 0.0370 - 0.0897x$	0.9888
Pseudo 2ª Ordem	$(1/A)-(1/A_0) \text{ vs } t$	ZnO	$Y = -0.9179 + 0.3194x$	0.8467
		Ag/ZnO(l)	$Y = -2.6134 + 1,0196x$	0.8374
Ordem ½	$2(A^{1/2} - A_0^{1/2}) \text{ vs } t$	ZnO	$Y = 0.0103 - 0.0079x$	0.9503
		Ag/ZnO(l)	$Y = -0.0218 - 0.0108x$	0,9293
Ordem zero	$A \text{ vs } t$	ZnO	$Y = 0.2688 - 0.0079x$	0.9503
		Ag/ZnO(l)	$Y = 0.2487 - 0.0108x$	0,9293

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Para o AM, a lei de ordem zero apresentou o melhor ajuste linear aos pontos experimentais, tanto na presença de ZnO(2') ($R^2 = 0,9944$), quanto de B2(10) ($R^2 = 0,9962$). Esse resultado pode ser explicado pela fotoquímica peculiar do corante AM, como discutido anteriormente, levando a uma lei cinética independente da concentração ou das interações corante-catalisador. Já para o corante Cristal Violeta, na presença do catalisador plasmônico B2(10), o melhor ajuste foi o de pseudo 1ª ordem ($R^2 = 0,9888$), contudo, na presença e ZnO(2'), os ajustes de ordem zero e ordem ½ apresentaram os melhores ajustes ($R^2 = 0,9503$ para ambos os casos). A grande maioria dos trabalhos reportam a predominância da lei de pseudo 1ª ordem nos processos fotocatalíticos heterogêneos envolvendo corantes, Considerando o transporte de massa das moléculas do corante, a influência de sua adsorção e das espécies reativas na superfície do catalisador, a lei de pseudo 1ª ordem possui maior significado químico e cinético do que as demais ordens avaliadas. Desse modo, levando em conta as abordagens da literatura e critérios de comparação entre os resultados obtidos, as constantes de velocidade para todos os processos aqui estudados foram obtidas através de ajustes cinéticos de pseudo 1ª ordem.

Os gráficos dos ajustes para os processos de fotodegradação dos AM e CV estão apresentados na Figura 56 e Figura 57, respectivamente. Os resultados demonstram que todos os ajustes cinéticos de pseudo 1ª ordem apresentaram boa correlação entre os pontos experimentais, com valores de R^2 maiores do que 0,9.

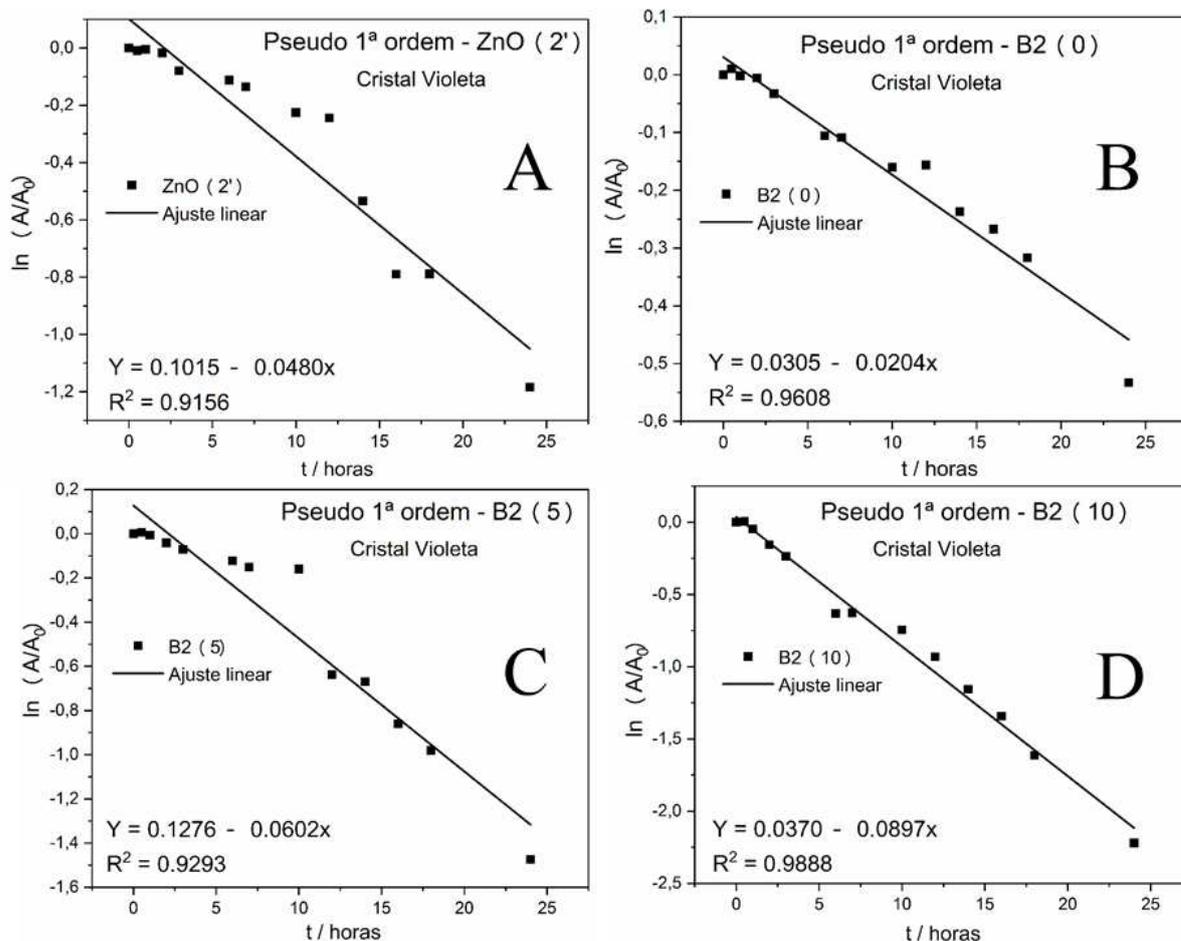
Figura 56 - Ajuste linear para cinética de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do corante Azul de Metileno na presença dos catalisadores B2 e ZnO(2'), sob incidência da lâmpada de LED de 1350 lumens.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Reta ajustada aos pontos experimentais para a fotodegradação de AM na presença de: A) ZnO(2'); B) B2(0); C) B2(5); D) B2(10).

Figura 57 - Ajuste linear para cinética de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do corante Cristal Violeta na presença dos catalisadores B2 e ZnO(2'), sob incidência da lâmpada de LED de 1350 lumens.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Reta ajustada aos pontos experimentais para a fotodegradação de CV na presença de: A) ZnO(2'); B) B2(0); C) B2(5); D) B2(10).

Para a fotodegradação de ambos os corantes, o maior valor da constante de velocidade, k , foi obtido na presença dos fotocatalisador plasmônico B2(10), seguido pelo ZnO(2') puro. No caso do AM, o valor de k encontrado na presença de B2(10) ($0,0776 \text{ h}^{-1}$) foi 38% maior do que aquele encontrado na presença de ZnO(2') ($0,0562 \text{ h}^{-1}$). Na fotodegradação do CV, a performance do catalisador plasmônico foi ainda mais melhor, onde o valor de k ($0,0897 \text{ h}^{-1}$) foi 87% maior do que aquele encontrado na presença apenas do semiconductor ($0,0480 \text{ h}^{-1}$). Esses resultados indicam uma velocidade de fotodegradação maior para os dois corantes utilizando o catalisador plasmônico com a menor concentração de nanopartículas de prata ($11,4 \text{ mg L}^{-1}$).

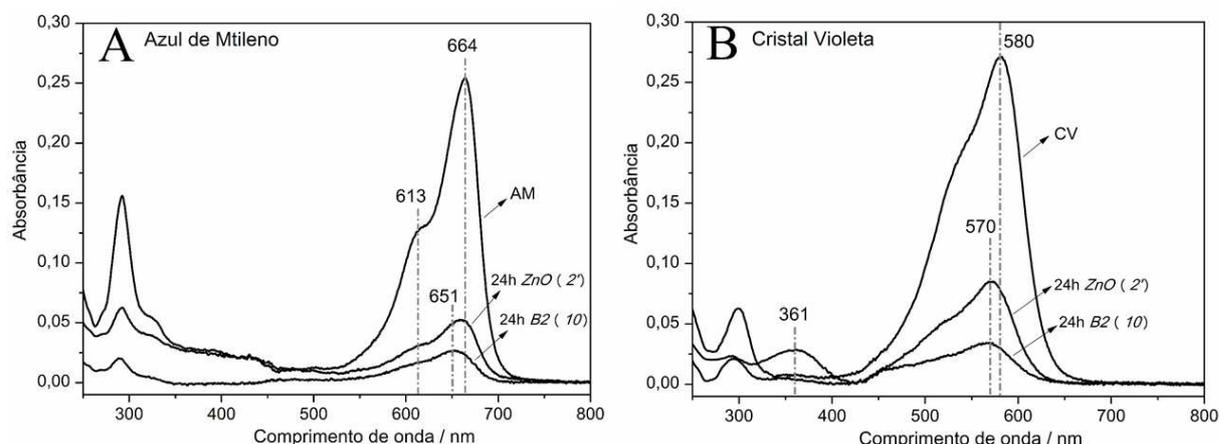
Até o momento, foram obtidas informações a respeito da eficiência dos catalisadores plasmônicos B2 e de ZnO(2') puro na fotodegradação dos corantes catiônicos AM e CV, bem como observar a influência do metal plasmônico na atividade catalítica. Porém, a obtenção de informações acerca das mudanças estruturais que ocorrem com as moléculas de corante durante o processo de fotodegradação são de extrema relevância, tendo em vista que permitem observar a formação de novas espécies. Na próxima seção serão avaliados o perfil espectral UV-VIS e SERRS das alíquotas fotodegradadas, com o intuito de enriquecer as informações do monitoramento dos processos de fotodegradação.

5.2.3.1 Monitoramento do processo de fotodegradação dos corantes AM e CV por UV-VIS e SERRS: estudo eletrônico e vibracional.

Espectroscopias eletrônica e vibracional são ferramentas muito úteis no monitoramento dos processos de fotodegradação, auxiliando na identificação da formação de intermediários e/ou produtos de fotodegradação. Dentro desse contexto, os processos mais eficientes, na presença de ZnO(2') e B2(10), para AM e CV, foram analisados através de mudanças no perfil espectral eletrônico e vibracional. Alíquotas antes da irradiação e após 24 horas de incidência do LED foram analisadas por UV-VIS e SERRS. Na Figura 58 estão apresentados os espectros UV-VIS das alíquotas obtidas na fotodegradação do AM (Figura 58A) e do CV (Figura 58B).

No espectro UV-VIS do corante AM (Figura 58A) antes da irradiação, há uma banda na região do visível em 664 nm (atribuída à transições eletrônicas em monômeros da molécula de corante) e um ombro em 613 nm (atribuído à dímeros), sendo ambas transições eletrônicas responsáveis pela coloração do corante. Na presença de ZnO(2') como catalisador, após 24 horas de irradiação, ocorreu apenas a queda na intensidade das bandas na região do visível, sem nenhuma modificação no perfil espectral. Por outro lado, na presença do catalisador plasmônico, além da redução na intensidade da banda em 664 nm, ocorre um deslocamento para menores comprimentos de onda de 13 nm. Além disso, o decaimento na intensidade da banda atribuída aos dímeros de AM é mais pronunciado no que o observado no espectro da alíquota de ZnO(2'). Esse comportamento indica mudanças na estrutura eletrônica do corante e uma possível ruptura das estruturas dimerizadas durante o processo de fotodegradação plasmônica.

Figura 58 - Análise espectroscópica no UV-VIS das alíquotas antes e após 24 horas de irradiação na presença de ZnO(2') e B2(10).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

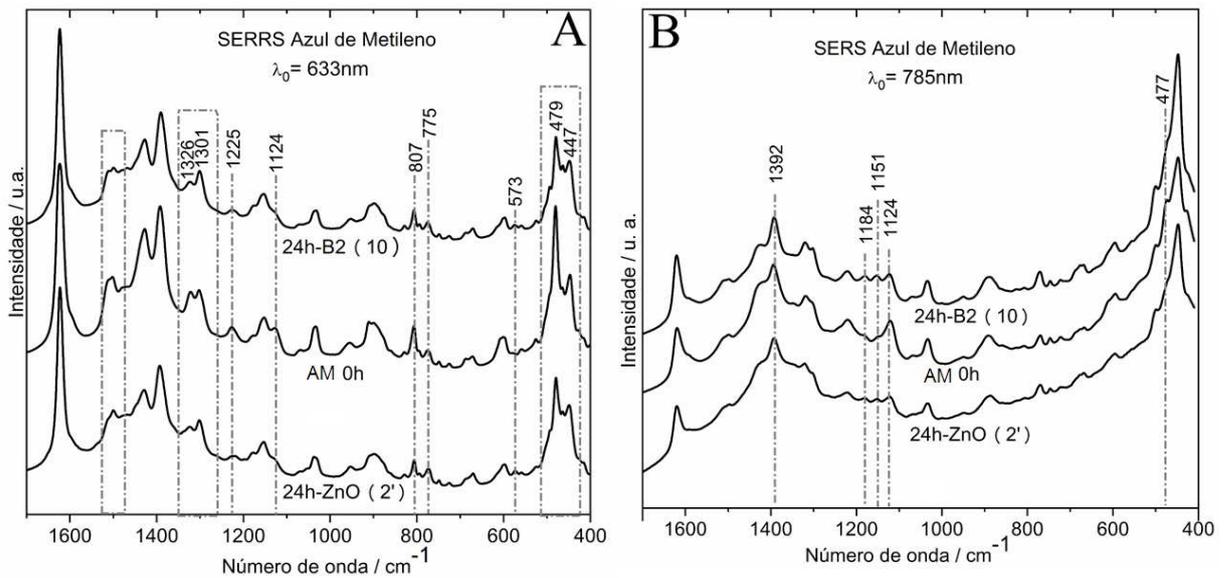
Espectros UV-VIS para A) Azul de Metileno e B) Cristal Violeta

Na Figura 58B estão apresentados os espectros referentes ao corante CV. O espectro UV-VIS antes da irradiação apresenta banda de absorção máxima em 580 nm, atribuída ao grupo cromofórico do corante, relacionado à deslocalização eletrônica do sistema π -conjugado entre anéis aromáticos, e o ombro em 550 nm atribuído à dimerização das moléculas de CV (ABDEL-KHALEK; MAHMOUD; ZAKI, 2018; WEYERMANN *et al.*, 2009). Após 24 de irradiação, na presença de ZnO(2') como fotocatalisador, ocorre queda na intensidade das bandas no visível e um deslocamento de 10 nm para menores comprimentos de onda. Esses resultados, bem como para o AM, indicam a fotodegradação do corante através da quebra do sistema π -conjugado, mas não deixa explícito o aparecimento de espécies com estrutura eletrônica diferente da molécula de partida. Por outro lado, na presença do fotocatalisador plasmônico, além da queda de intensidade da banda em 580 nm, o ombro em 550 nm desaparece, indicando a ruptura dos dímeros, e uma nova banda aparece em 361 nm, que pode estar atribuída à formação de espécies aromáticas com estrutura mais simples. Esse resultado indica que a fotodegradação plasmônica do CV na presença de B2(10) deu origem a espécies com estrutura eletrônica diferentes da molécula de CV.

Na Figura 59 e na Figura 60 estão apresentados os resultados do monitoramento da fotodegradação dos corantes AM e CV, respectivamente, via espectroscopia Raman. Os espectros da Figura 59A e Figura 60A foram obtidos usando nanopartículas de prata e com comprimento de onda de excitação em 633 nm, o que estabelece uma condição pré-ressonante com a banda do AM, em 664 nm e do CV, em 580 nm. Nesse sentido, tais espectros foram

obtidos através da técnica SERRS e o sinal Raman é intensificado devido à duas fontes: o fenômeno LSPR das nanopartículas, e a condição pré-ressonante entre o corante e a linha laser (SALA, 2008). Com o intuito de observar bandas Raman de espécies com estrutura eletrônica sem ressonância com a linha laser utilizada, como possíveis produtos e intermediários de fotodegradação, também foram obtidos espectros utilizando laser com comprimento de onda em 785 nm e nanopartículas de prata. Dessa forma os espectros da Figura 59B e Figura 60B foram obtidos através da espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy), com intensificação do sinal Raman oriunda apenas do fenômeno LSPR das nanopartículas. Dentro desse contexto, nota-se que os espectros SERRS apresentam bandas mais bem definidas e melhor relação sinal-ruído (LONG, 2003) do que aqueles obtidos fora da condição de ressonância.

Figura 59– Espectros Raman das alíquotas antes e após 24 horas de irradiação para a fotodegradação do corante AM na presença dos catalisadores ZnO(2') e B2(10).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Espectros Raman: A) SERRS ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) e B) SERS ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$).

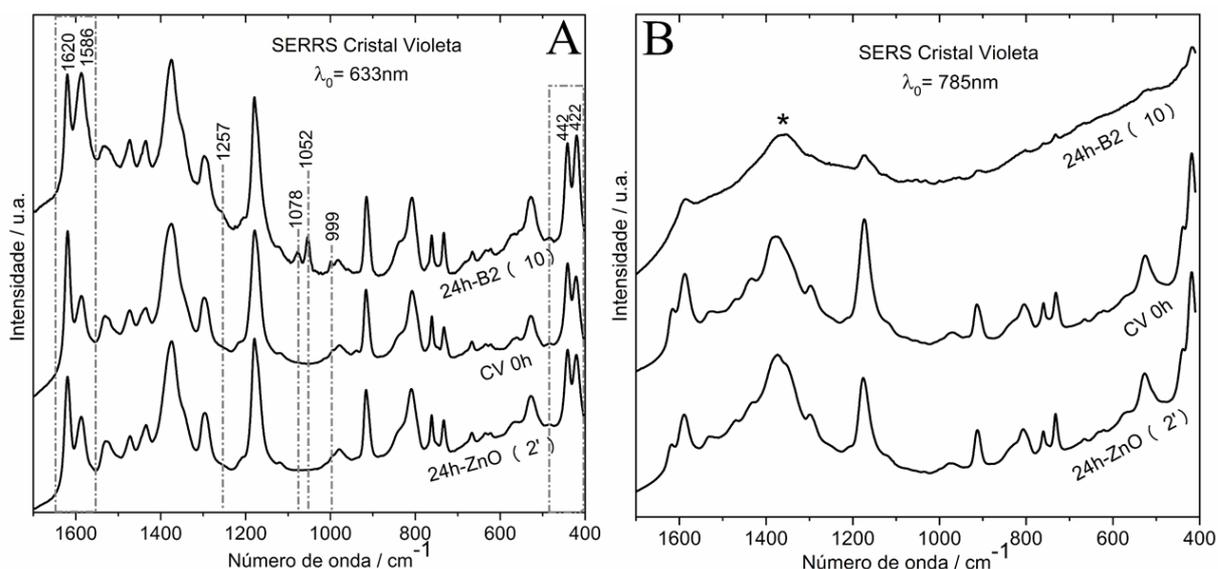
Os espectros referentes aos corantes antes da irradiação (0h) foram obtidos a partir da última alíquota após o processo de adsorção, no escuro, na presença tanto de ZnO(2'), quanto de B2(10). Como os espectros foram idênticos e com bandas características do corante, para facilitar a visualização, apenas um deles (na presença de B2(10)), está apresentado na Figura 59. Para os resultados referentes ao AM, o espectro obtido antes da irradiação (AM 0h) contém

bandas Raman atribuídas aos modos vibracionais do corante, como já reportado anteriormente na literatura (NICOLAI; RUBIM, 2003; XIAO; MAN, 2007). O perfil espectral das alíquotas após 24 horas de irradiação, tanto na presença de ZnO(2') quanto de B2(10), é similar àquele observado no espectro AM 0h, para ambas radiações utilizadas. Mais especificamente em 633 nm, o sinal SERRS das moléculas de corante remanescentes se mantém intenso devido às duas contribuições de intensificação do sinal Raman. Porém, é possível identificar sutis, mas importantes, modificações espectrais que indicam a evolução do processo de fotodegradação. Para os espectros SERRS (Figura 59A) Na região de 1500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico entre carbonos ($v_{\text{ass}}\text{ C-C}$), existe uma banda nos espectros AM-0h e 24h-ZnO(2'), enquanto duas bandas apareceram no espectro 24h-B2(10). A intensidade relativa das bandas em 1326 e 1301 cm^{-1} (deformação no plano C-H do anel) se modifica, sendo 1301 cm^{-1} mais intensa nos espectros das alíquotas fotodegradadas tanto na presença do semicondutor puro, quanto do catalisador plasmônico. O mesmo comportamento é observado para as bandas em 807 e 755 cm^{-1} (deformação angular C-H no plano) e em 479 e 447 cm^{-1} (deformação do esqueleto C-N-C). Por fim, as bandas em 1225 cm^{-1} e 1124 cm^{-1} são atribuídas à espécie reduzida do AM, Leuco-AM (LAM), e suas intensidades tendem a aumentar com a formação dessa espécie (BOERIGTER *et al.*, 2016; NICOLAI, *et al.*, 2002). Porém, a intensidade dessas duas bandas diminuem nos espectros das alíquotas degradadas quando comparado com o espectro do AM antes da irradiação, evidenciado pela intensificação das bandas em 1184 e 1151 cm^{-1} observada nos espectros SERS da Figura 59B. Esses resultados indicam que, embora ocorra a formação da espécie incolor LAM, as reações de fotodegradação continuam, levando a mudanças estruturais em AM e LAM, originando produtos e intermediários de reação.

Os espectros Raman para o monitoramento do processo de fotodegradação do corante CV estão apresentados na Figura 60. Similar ao que foi discutido para o AM, os espectros SERRS das alíquotas (Figura 60A) apresentam melhor relação sinal-ruído, além de maior número de bandas observadas, devido às duas fontes de intensificação do sinal Raman. O SERRS após 24 horas de irradiação na presença de ZnO(2') apresenta um perfil espectral idêntico àquele antes da incidência de radiação (CV 0h), com bandas atribuídas aos modos vibracionais do corante (CAÑAMARES *et al.*, 2008). Como observado nos resultados para o monitoramento via UV-VIS, as mudanças mais significativas apareceram nos espectros SERRS e SERS para o processo de fotodegradação na presença do catalisador plasmônico B2(10). Dentre as modificações mais aparentes na Figura 60A estão o aumento na intensidade das bandas em 1586 cm^{-1} ($v_{\text{C}_{\text{anel}}\text{N}} + \delta\text{CH}_3$) e em 422 cm^{-1} ($\delta\text{CNC} + \delta\text{CC}_{\text{centro}}\text{C}$). Além disso, aparece um ombro em 1257 cm^{-1} e duas bandas em 1078 e 1052 cm^{-1} , que podem ser atribuídas

ao modo de respiração N-anel. Essas modificações indicam fortemente que o processo de fotodegradação promoveu mudanças na estrutura molecular do CV e novas espécies foram formadas.

Figura 60 - Espectros vibracionais das alíquotas antes e após 24 horas de irradiação para a fotodegradação do corante Cristal Violeta na presença dos catalisadores ZnO(2') e B2(10).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Espectros vibracionais A) SERRS ($\lambda_0 = 633\text{ nm}$) e B) SERS em ($\lambda_0 = 785\text{ nm}$). *artefato observado em espectros obtidos com laser em 785 nm.

Nos resultados para laser em 785 nm observa-se uma banda marcada com '*' é referente a um artefato observado nos espectros Raman quando a intensidade do sinal está baixa, o que prejudica a obtenção de bons espectros, principalmente fora de condições de ressonância e em amostras com baixa concentração, como é o caso. Porém, a maior eficiência do processo de fotocatalise plasmônica foi evidenciado pelos resultados SERS da Figura 60B, demonstrando que após 24 horas de irradiação na presença do catalisador plasmônico, houve queda brusca na intensidade das bandas do corante CV, ficando evidente apenas a banda atribuída a problemas com o laser.

A combinação dos resultados UV-VIS, SERS e SERRRS possibilitou observar as modificações estruturais nas moléculas de AM e CV com os processos de fotodegradação, além de confirmar a maior eficiência dos catalisador plasmônico em promover a fotodegradação e formação de novas espécies, principalmente para o corante CV.

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Catalisadores Ag/ZnO do Tipo B foram sintetizados e caracterizados de maneira satisfatória, atingindo o objetivo de obtenção de catalisadores híbridos, com morfologia específica e diferentes concentrações de metal plasmônico. Catalisadores B1 foram aplicados na fotodegradação do corante AM. A pequena quantidade de amostra e problemas com a lâmpada utilizada, impossibilitaram a comparação adequada entre os catalisadores plasmônicos. Porém, para os processos que ocorreram nas mesmas condições experimentais, o catalisador com maior concentração de prata se mostrou mais eficiente do que B1(5) e do que a fotólise do corante, sob incidência do LED de 1250 lumens. Já utilizando o LED de 1350 lumens, a fotólise do AM foi mais pronunciada do que a degradação na presença do semicondutor puro, sendo que o catalisador com menor concentração de prata demonstrou maior eficiência. Tendo em vista os problemas com a lâmpada, a quantidade de amostra e as peculiaridades com a fotoquímica do corante AM, os catalisadores B2 foram sintetizados e aplicados na fotodegradação dos corantes CV e RB5, bem como do AM. Além disso, influência da interação catalisador-corante no desempenho fotocatalítico foi avaliada. A carga superficial negativa dos catalisadores fez com que não fossem eficientes na fotodegradação do corante aniônico RB5. Tendo em vista as aplicações do corante AM como fotossensibilizador, tem-se como perspectiva futura imediata realizar testes de fotodegradação do corante RB5, fotoassistida pelo AM, na presença dos catalisadores B2, sob luz visível.

Por outro lado, os fotocatalisadores preparados demonstraram bom desempenho catalítico na fotodegradação dos corantes catiônicos AM e CV, evidenciando a intensificação dos processos de fotodegradação no visível utilizando o catalisador plasmônico B2(10), com menor concentração de prata. As técnicas de UV-VIS, SERS e SERRS foram eficientes no monitoramento dos processos de fotodegradação e da formação de novas espécies. Devido à fotoquímica complexa do corante AM, as mudanças estruturais mais significativas foram observadas nos processos envolvendo o corante CV.

6 CATALISADORES HÍBRIDOS Au@Ag/ZnO e Au@Ag/Nb₂O₅

Os resultados apresentados até o momento avaliaram a influência da concentração de nanoestruturas plasmônicas na eficiência de processos de fotodegradação no visível. Porém o tamanho das nanopartículas também pode alterar o papel das mesmas nesses processos, tendo em vista que modifica suas propriedades plasmônicas (KELLY *et al.*, 2003). Com o intuito de avaliar como o tamanho de nanopartículas de prata interferem na resposta de catalisadores sob luz visível, foi proposta síntese de nanoestruturas bimetálicas Au@Ag, com tamanho controlado, como será discutido na seção 6.1.1. Também foram testadas sínteses para a formação de catalisadores híbridos entre as Au@Ag e os semicondutores ZnO e Nb₂O₅, que serão abordadas nas seções 6.1.2 e 6.1.3, respectivamente.

É válido ressaltar que os resultados apresentados nesse capítulo são resultados preliminares, que ainda estão em fase de aprimoramento. Dessa forma, ainda não foram realizados testes de fotodegradação dos catalisadores Au@Ag/ZnO e Au@Ag/Nb₂O₅, sendo este capítulo dedicado à síntese e caracterização preliminar.

6.1 METODOLOGIA

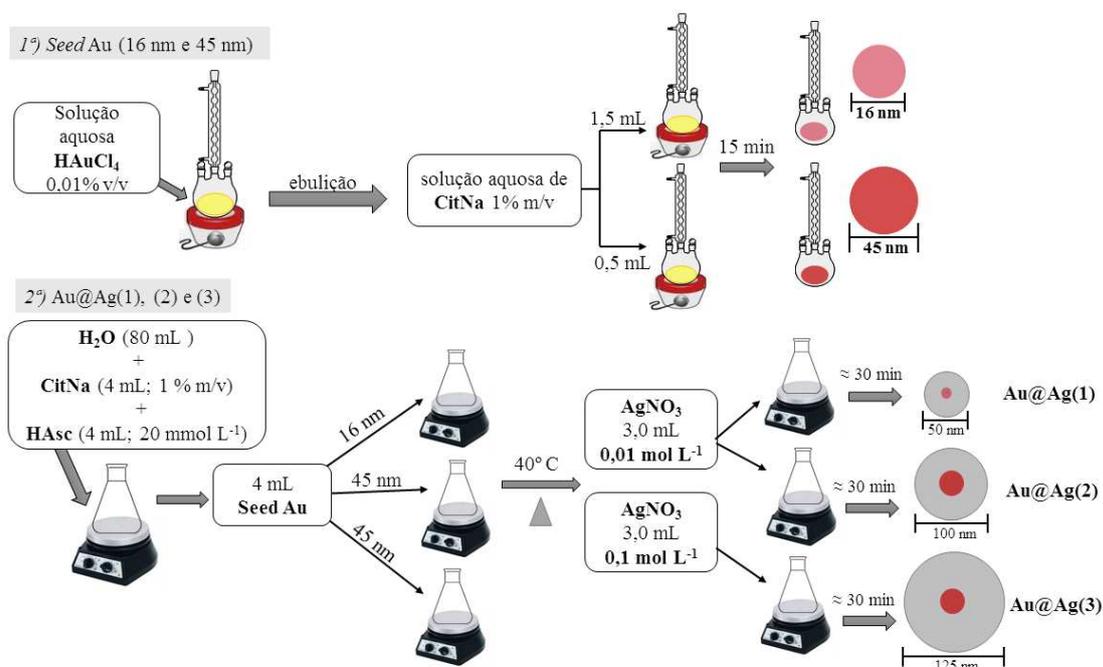
A metodologia do Capítulo 6 abrange a síntese e caracterização para as nanopartículas bimetálicas Au@Ag, seguida da síntese do catalisador plasmônico híbrido Au@Ag/ZnO. Em seguida será apresentada a síntese do catalisador Au@Ag/Nb₂O₅, que contém os procedimentos de síntese adotados tanto para a obtenção do semicondutor Nb₂O₅ quanto do catalisador híbrido Au@Ag/Nb₂O₅.

6.1.1 Síntese e caracterização das nanopartículas bimetálicas Au@Ag

A síntese das nanopartículas bimetálicas Au@Ag foi realizada segundo procedimento reportado previamente na literatura (ZHAO, Yang *et al.*, 2016), com adaptações, de modo que a rota de síntese utilizada está no esquema da Figura 61. A primeira etapa da síntese consistiu na obtenção do *seed* de ouro, que são nanopartículas que desempenham a função de centros de nucleação para o crescimento das nanoestruturas de prata. Foram sintetizados dois tamanhos de *seed* de Au, sendo um com partículas de aproximadamente 16 nm, e outro de 45 nm. Em um balão de três bocas, 50,0 mL de solução aquosa de ácido tetracloroáurico 0,010 % v/v foi aquecida até a ebulição, sob refluxo. Em seguida, foram adicionados rapidamente 1,5 mL de solução aquosa de citrato trissódico 1,0 % m/v para

formação do *seed* com 16 nm. Para o *seed* de 45 nm adicionou-se 0,5 mL de citrato. Após aproximadamente 5 min, ocorreu mudança de coloração de incolor para vermelho-vinho (16 nm) e vinho (45 nm). A ebulição foi mantida por 15 minutos. Os colóides resultantes foram analisados através de espectroscopia no UV-VIS.

Figura 61 - Esquema com as etapas de síntese para obtenção das nanopartículas bimetálicas Au@Ag com diferentes tamanhos



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A segunda etapa de síntese consistiu na redução de íons Ag(I) ao redor das sementes de ouro, resultando na formação das nanopartículas Au@Ag com tamanhos aproximados de 50 nm (seed 16 nm), 100 ou 125 nm (seed 45 nm). Na Tabela 12 estão as descrições da concentração da solução de nitrato de prata adicionada, o diâmetro aproximado e o *seed* utilizado para cada síntese dos três tipos de Au@Ag NPs.

Tabela 12 - Concentração de AgNO_3 e seed utilizado na síntese das nanopartículas bimetálicas Au@Ag com 50, 100 e 125 nm de diâmetro.

	Au@Ag (1)	Au@Ag (2)	Au@Ag (3)
[AgNO₃] / mol L⁻¹	0,01	0,01	0,1
Seed / nm	16	45	45
Diâmetro / nm	50	100	125

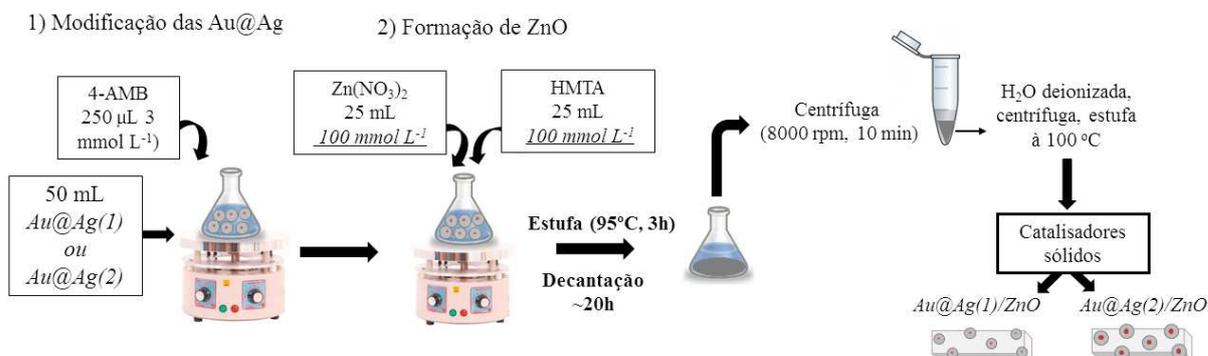
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Para obtenção de nanopartículas Au@Ag com 50 nm de diâmetro ($\text{Au@Ag}(1)$), em um frasco erlenmeyer, sob agitação magnética, foram adicionados 80 mL de água deionizada, 4 mL do *seed* de ouro e 4 mL de solução de citrato trissódico 1,0 % m/v. Em seguida foram adicionados 12 mL de ácido L-ascórbico (HAsc) 20 mmol L⁻¹. A solução resultante foi mantida em agitação por aproximadamente 5 minutos e, então, aquecida a 40 °C, permanecendo sob agitação a essa temperatura por 15 min. Ainda a 40 °C e sob agitação, foram adicionados, gota a gota, 3,0 mL de AgNO_3 10 mmol L⁻¹. A suspensão resultante permaneceu em agitação a 40 °C por 30 min. Para Au@Ag com 100 nm de diâmetro ($\text{Au@Ag}(2)$) o procedimento foi similar, porém utilizou-se o *seed* de 45 nm. Também foi realizada síntese de nanopartículas com aproximadamente 125 nm de diâmetro, a partir do *seed* de 45 nm, porém adicionou-se solução de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹ ($\text{Au@Ag}(3)$). Os colóides resultantes foram analisados através de UV-VIS.

6.1.2 Síntese e caracterização dos catalisadores Au@Ag/ZnO

As nanopartículas bimetálicas obtidas no item 6.1.1 foram modificadas com 4-AMB. A 50,0 mL de suspensão de Au@Ag (1) e (2) foram adicionados 250,0 μL de solução aquosa de 4AMB $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, sob agitação. Para formação do óxido de zinco, o procedimento seguido foi o mesmo descrito para os catalisadores B2 (página 120, Figura 43) e está apresentado no esquema da Figura 62. Foram adicionados, sob agitação magnética, 25 mL de solução de nitrato de zinco 100 mmol L⁻¹. Após cinco minutos, foram adicionados 25 mL de solução de HMTA 100 mmol L⁻¹. Após aproximadamente 15 minutos, as suspensões resultantes foram levadas à estufa a 95 °C por 3 h e depois mantidas em repouso para decantação do sólido *overnight* (~20 h). Os catalisadores foram caracterizados por UV-VIS e espectroscopia Raman.

Figura 62 - Esquema de síntese para obtenção dos catalisadores Au@Ag/ZnO.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

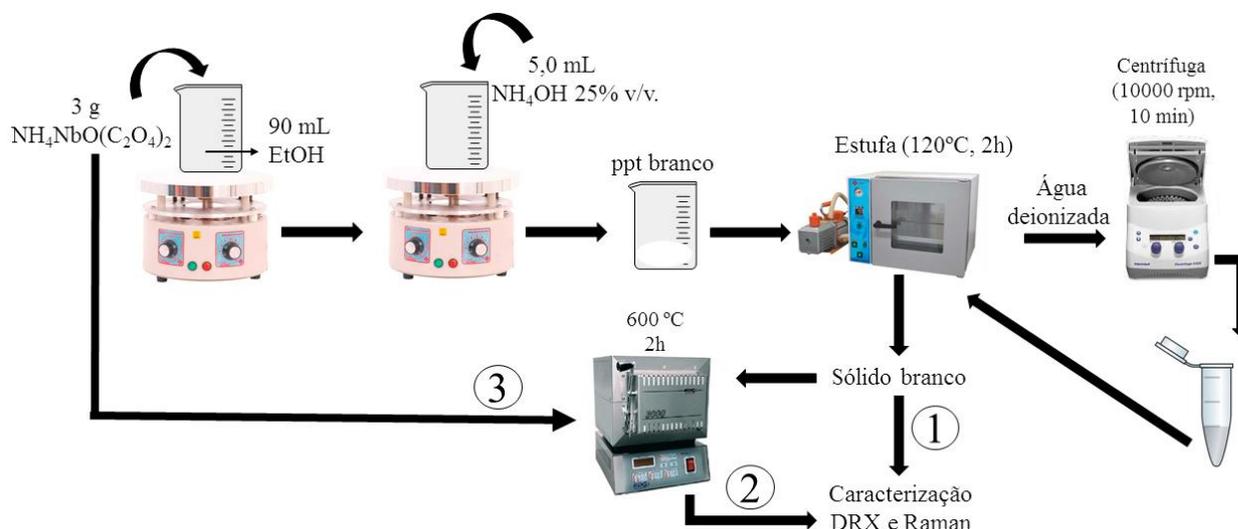
6.1.3 Síntese e caracterização dos catalisadores Au@Ag/Nb₂O₅

Catalisadores híbridos entre nanopartículas de prata e pentóxido de nióbio (Ag/Nb₂O₅) foram obtidos com a formação do óxido *in situ* em uma solução de AgNP, com o intuito de promover maior interação entre os materiais. Desse modo, inicialmente foi realizada síntese de Nb₂O₅ puro, para confirmar a formação do óxido e, posteriormente sintetizá-lo no meio das nanoestruturas plasmônicas.

6.1.3.1 Síntese do semicondutor Nb₂O₅

A rota de síntese do pentóxido de nióbio está esquematizada na Figura 63. Seguindo procedimento reportado por Music e colaboradores (MUSIC; POPOVIC; RISTIC, 2004), dissolveu-se 3,0 g do sal precursor NH₄NbO(C₂O₄)₂ (oxalato de nióbio e amônio) em 90,0 mL de etanol, sob agitação magnética. Formou-se uma suspensão turva. Em seguida adicionou-se 5,0 mL de solução de hidróxido de amônio 25% v/v. Formou-se um precipitado branco, que foi colocado em estufa a 120 °C, por 2 h. O sólido resultante foi lavado com água deionizada e centrifugado (10000 rpm, 10 min) por três vezes e seco em estufa a 120° C (amostra ① na Figura 63). Separou-se uma pequena parte do sólido obtido para caracterização. O restante do sólido foi calcinado a 600° por 2 h (amostra ② na Figura 63). Também foi realizada calcinação do precursor nas mesmas condições para comparar os resultados (Amostra ③ na Figura 63). As amostras foram caracterizadas por DRX e espectroscopia Raman.

Figura 63 - Esquema para a síntese do Pentóxido de Níbio.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

6.1.3.2 Síntese $\text{Au@Ag}/\text{Nb}_2\text{O}_5$

A primeira tentativa de síntese do catalisador híbrido $\text{Au@Ag}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ se deu a partir das nanopartículas $\text{Au@Ag}(3)$ (Seção 6.1.1, Figura 61), e a formação do óxido foi adaptada de procedimento reportado na literatura (MUSIC; POPOVIC; RISTIC, 2004) como já apresentado na seção 6.1.3.1. O esquema com a rota de síntese está apresentado na Figura 64.

Figura 64 - Esquema de síntese para o catalisador híbrido $\text{Au@Ag}(3)/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Formação do Nb_2O_5 *in situ* em $\text{Au@Ag}(3)$ (≈ 125 nm)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Em 25,0 mL de água deionizada, dissolveu-se 1,00 g do sal precursor oxalato de nióbio e amônio, com auxílio de banho ultrassônico. Sob agitação magnética, adicionou-se a solução resultante em 25 mL de suspensão de Au@Ag(3), sem modificação com 4AMB. A suspensão resultante foi mantida em repouso, a temperatura ambiente, por 12 h. Ocorreu a formação de precipitado acinzentado. Após a retirada do excesso de sobrenadante, o precipitado foi redisperso, transferido para placa de petri e aquecido em estufa a 160 °C por 4 horas. O sólido resultante foi submetido a processo de calcinação a 600 °C por 2 h. Após lavagem com água deionizada e secagem em estufa a 100 °C, o catalisador foi caracterizado por DRX e espectroscopia Raman ($\lambda_0 = 633$ nm).

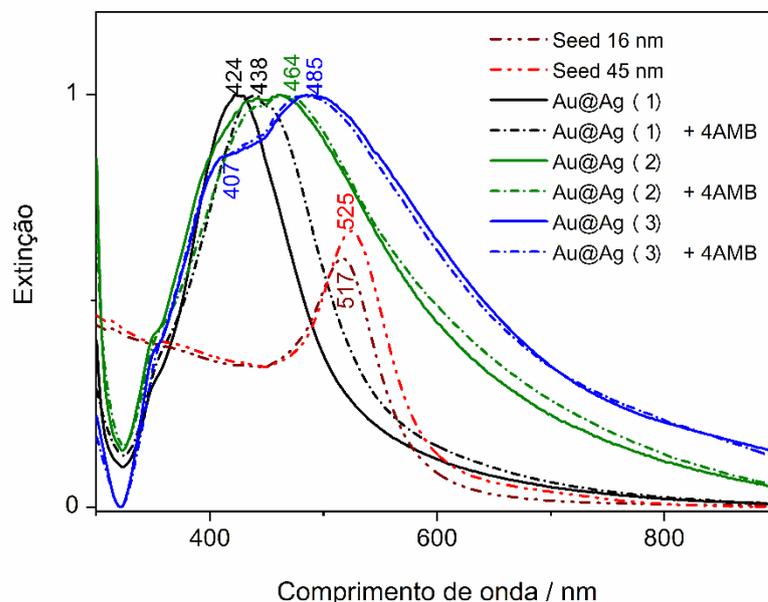
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES: Au@Ag/ZnO e Au@Ag/Nb₂O₅

Os resultados apresentados nas próximas sessões estão relacionados à caracterização das nanoestruturas bimetálicas Au@Ag e dos catalisadores híbridos utilizando tais nanopartículas e os óxidos semicondutores ZnO e Nb₂O₅. Testes de fotodegradação ainda não foram realizados na presença desses catalisadores.

6.2.1 Caracterização das nanoestruturas bimetálicas Au@Ag

Na Figura 65 se encontram os espectros de extinção no UV-VIS das nanopartículas bimetálicas Au@Ag, com diferentes tamanhos, bem como das amostras de *seed* de ouro. Nota-se que o espectro no UV-VIS das amostras de Au@Ag possuem perfil diferente do espectro obtido para o *seed* de ouro de partida. O *seed* com 16 nm de diâmetro apresenta máximo de extinção em 517 nm, já para o *seed* de 45 nm o máximo se encontra em 524 nm. Tendo em vista que as sementes de ouro utilizadas no processo de síntese ocupam apenas um pequeno espaço no centro da nanopartícula resultante, pode-se considerar que as propriedades ópticas são características de nanopartículas de prata puras (ZHAO, Yang *et al.*, 2016).

Figura 65 - Espectros UV-Vis para Au@Ag(1), (2) e (3) e seeds utilizados na síntese.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As amostras de Au@Ag(1) e (2) foram preparadas utilizando a mesma concentração de sal de prata na síntese, se diferenciando apenas pelo *seed* utilizado na etapa de crescimento. Dentro desse contexto, Au@Ag(2) possui tamanho de 100 nm, e banda LSPR em 460 nm, deslocada 36 nm para maiores comprimentos de onda em relação à Au@Ag(1). Esse comportamento é esperado porque, à medida que o tamanho das partículas aumenta, ocorre deslocamento e alargamento da banda LSPR (KELLY *et al.*, 2003; ZHAO, Yang *et al.*, 2016). Os espectros pontilhados se referem às amostras de Au@Ag modificadas com 4-AMB. Observa-se que houve um pequeno deslocamento no máximo de absorvância para todas as amostras, porém não ocorreu nenhum sinal de agregação detectável por alterações no perfil LSPR. O maior deslocamento foi observado para Au@Ag(1), sendo de 14 nm em relação às nanoestruturas sem o 4-AMB. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da presença das moléculas do modificador terem afetado mais bruscamente às vizinhanças das nanopartículas, promovendo maior deslocamento da banda LSPR (ANEMA *et al.*, 2011).

O espectro em azul da Figura 65 foi obtido das nanoestruturas de Au@Ag(3); essa amostra foi sintetizada com o *seed* de 45 nm, similar à síntese de Au@Ag(2), porém, a concentração do sal de prata foi dez vezes maior. Observa-se no espectro de extinção duas bandas LSPR, em 407 nm e 485 nm, além de alargamento em relação ao espectro de Au@Ag(2). De fato, o aumento na concentração de prata adicionada gerou aumento no tamanho

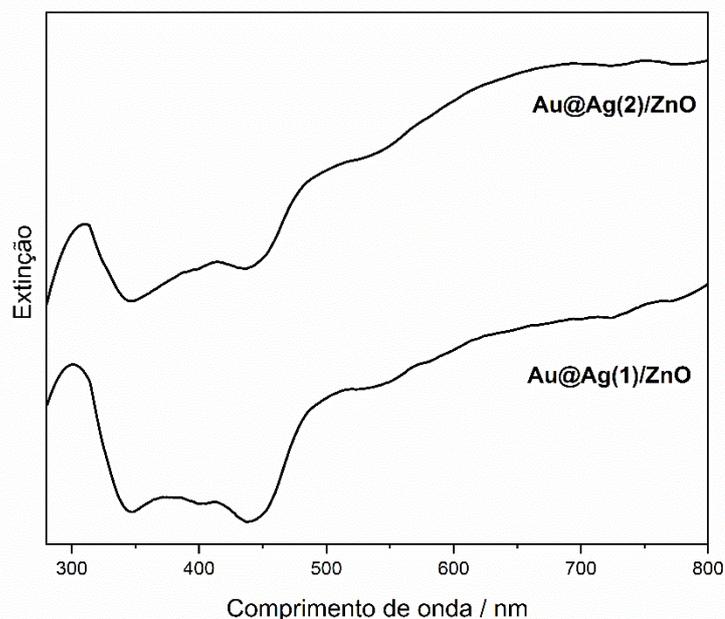
das nanopartículas, além de maior heterogeneidade de tamanhos, gerando diferentes bandas LSPR (ANEMA *et al.*, 2011; ZHAO, Yang *et al.*, 2016).

Os resultados UV-VIS indicam a formação de nanopartículas bimetálicas Au@Ag com diferentes tamanhos, porém ainda é necessário o uso de técnicas como Microscopia eletrônica de varredura e transmissão, além de DLS (Dynamic light scattering), para determinar com maior precisão o tamanho das mesmas. Contudo, devido às bandas características de plásmons de superfície localizados, indicando a formação das nanoestruturas, as mesmas foram utilizadas na síntese dos catalisadores híbridos Au@Ag(1)/ZnO, Au@Ag(2)/ZnO e Au@Ag(3)/Nb₂O₅.

6.2.2 Caracterização dos catalisadores Au@Ag/ZnO

Com o intuito de avaliar a influência do tamanho das nanopartículas plasmônicas na atividade fotocatalítica dos catalisadores híbridos, utilizou-se Au@Ag(1) e Au@Ag(2) na síntese dos catalisadores. Essa abordagem foi adotada porque as amostras foram sintetizadas com mesma concentração de prata, variando apenas o *seed* utilizado e, conseqüentemente, o tamanho das nanopartículas. Na Figura 66 é possível observar os espectros de extinção no UV-VIS para os catalisadores Au@Ag(1)/ZnO, sintetizado a partir de Au@Ag(1); e Au@Ag(2)/ZnO, obtido a partir de Au@Ag(2). Tendo em vista que as amostras não são solúveis em água, devido ao ZnO formado, os espectros apresentam fundo de espalhamento acentuado. No entanto é possível observar a banda característica da presença de estruturas de ZnO, em 310 nm, no espectro de ambos os catalisadores, porém com maior intensidade relativa em Au@Ag(1)/ZnO, que possui nanopartículas de prata menores. Nota-se uma pequena banda em aproximadamente 425 nm para as duas amostras analisadas, porém no espectro de Au@Ag(1)/ZnO há também uma pequena banda em 390 nm, mais pronunciada do que em Au@Ag(2)/ZnO. Tais bandas podem estar relacionadas à presença das nanopartículas de prata e a modos LSPR de maior ordem das mesmas.

Figura 66 - Espectros no UV-Vis para Au@Ag(1)/ZnO e Au@Ag(2)/ZnO.

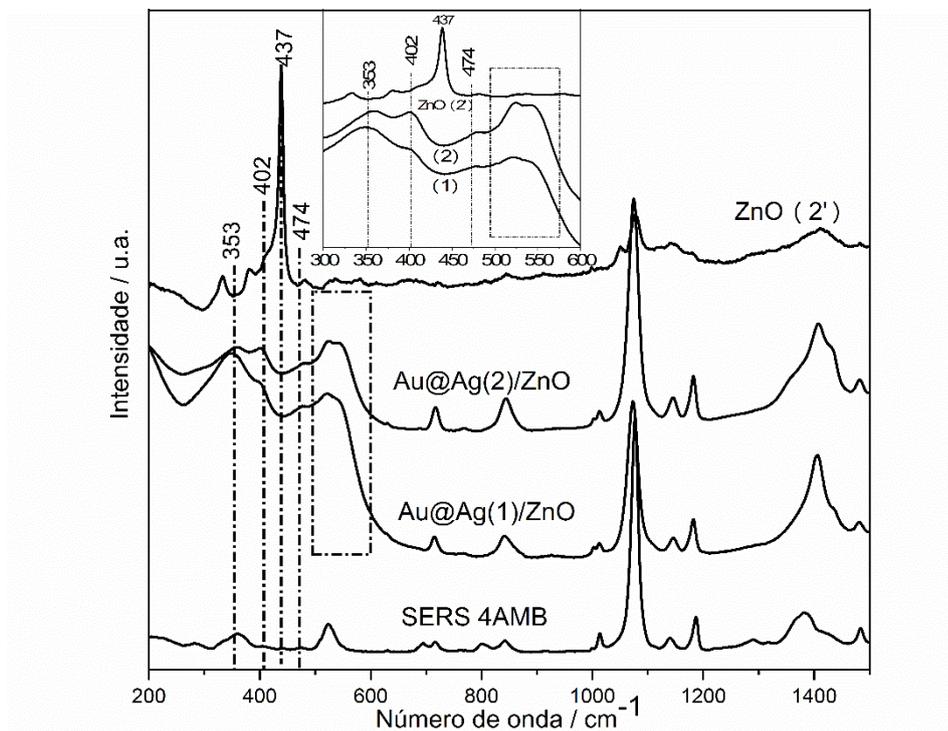


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Entre 450 e 550 nm, os espectros apresentam um aumento da extinção que também pode estar relacionado às nanopartículas metálicas. Em maiores comprimentos de onda, ambos os espectros apresentam intenso fundo, atribuído à formação de *clusters* de partículas devido à baixa dispersão de ZnO em água. Tais aglomerados podem ter se originado durante a formação *in situ* do óxido, já que foi observada uma suspensão turva, de ZnO. Como Au@Ag(2)/ZnO apresenta nanopartículas de prata maiores, nota-se que o fundo de espalhamento entre 550 e 700 nm é mais intenso do que em Au@Ag(1)/ZnO.

Os espectros Raman da Figura 67 apresentam o mesmo perfil discutido para os catalisadores do Tipo B. O perfil espectral predominante na região acima de 600 cm^{-1} é atribuído ao 4-AMB utilizado na modificação das nanopartículas, enquanto entre 300 e 600 cm^{-1} têm-se as bandas atribuídas a defeitos e vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina de ZnO, que são mais intensas nos espectros na presença de nanopartículas metálicas. No inserto da Figura 67 nota-se que a diferença mais evidente entre os espectros dos materiais híbridos é a maior intensidade da banda em 353 cm^{-1} para o espectro de Au@Ag(1)/ZnO, que apresenta, em geral, a maior intensidade relativa no espectro, enquanto o espectro para Au@Ag(2)/ZnO apresenta maior intensidade das bandas do 4AMB, devido às AgNP maiores, que podem ter formado maior número de aglomerados, aumentando as regiões com alta intensificação do campo elétrico e, conseqüentemente, o sinal SERS (LE RU, *et al.*, 2007).

Figura 67 - Espectros Raman para as amostras de Au@Ag(1)/ZnO, Au@Ag(2)/ZnO para ZnO(2') e SERS 4AMB.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

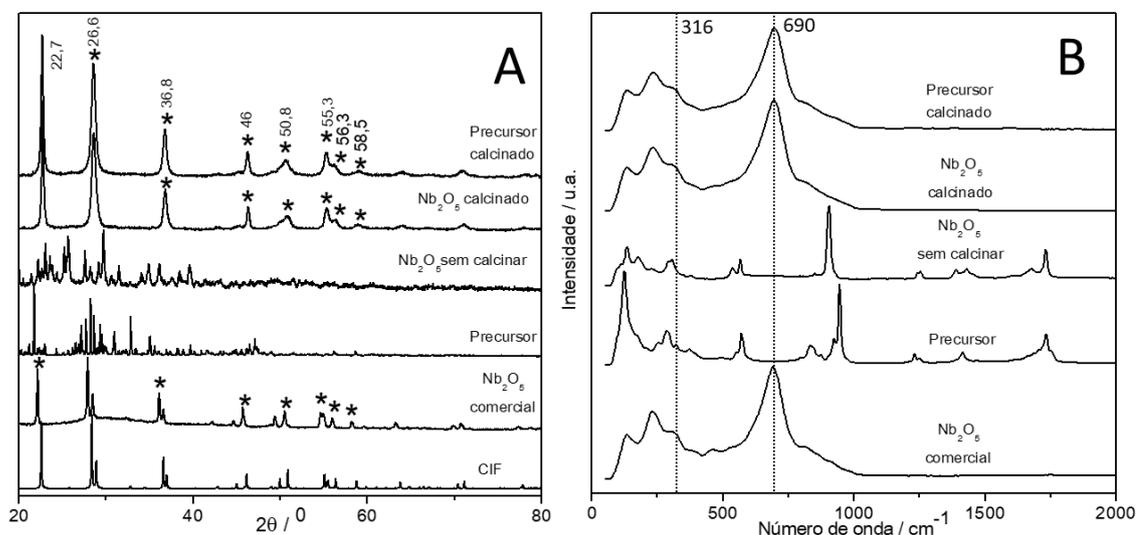
6.2.3 Caracterização do catalisador Au@Ag(3)/Nb₂O₅

Nas próximas sessões serão discutidos os resultados da caracterização das amostras sintetizadas de Nb₂O₅ e do catalisador híbrido Au@Ag(3)/Nb₂O₅.

6.2.3.1 Caracterização Nb₂O₅

O Nb₂O₅ foi sintetizado em meio etanólico, utilizando NH₄NbO(C₂O₄)₂ como precursor e NH₄OH como base para hidrólise, seguido da calcinação do sólido a 600 °C por 2 h. A amostra sintetizada, bem como o precursor e o Nb₂O₅ comercial foram caracterizados através de DRX e espectroscopia Raman, com linha de excitação em 1064 nm. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 68.

Figura 68 - Difratomogramas de raios X e espectros Raman para as amostras em diferentes estágios da síntese de Nb_2O_5 .



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) DRX para as amostras de Nb_2O_5 com os picos atribuídos ao arranjo cristalino ortorrômbico assinalados com '*'; B) Espectros Raman para as amostras de Nb_2O_5 comercial e sintetizada

Na Figura 68A pode-se observar que o perfil dos difratogramas da amostra sintetizada e do precursor, antes do processo de calcinação, não se assemelha ao perfil observado nos difratogramas do Nb_2O_5 comercial nem daquele obtido através do CIF para estrutura cristalina ortorrômbica do óxido em questão (COD: 1840). O arranjo cristalino ortorrômbico do Nb_2O_5 , denominado T- Nb_2O_5 , é constituído por célula unitária ortorrômbica, com cada átomo de nióbio circundado por 6 ou 7 átomos de oxigênio, formando bipirâmides pentagonais ou octaédricas distorcidas (ZHAO, Yun. *et al.*, 2012). O mesmo comportamento discutido para os difratogramas é observado nos espectros Raman apresentados na Figura 68B, já que os espectros das amostras de precursor e para a síntese do óxido sem calcinar se assemelham entre si, mas possuem perfil espectral diferente daquele observado para o óxido comercial.

Após o processo de calcinação, nota-se que tanto o difratograma para o precursor quanto para a amostra de Nb_2O_5 correspondem aos difratogramas do óxido comercial e do CIF, contendo os picos principais referentes à estrutura cristalina ortorrômbica do Nb_2O_5 (assinalados com '*'). Os espectros Raman (Figura 68B) também demonstram que, após o processo de calcinação, tanto os espectros do precursor quanto da amostra sintetizada apresentam perfil igual ao do Nb_2O_5 comercial. Bandas na região entre 800 cm^{-1} e 440 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de Nb_2O_5 poliédrico; entre 200 cm^{-1} e 550 cm^{-1} estão as bandas

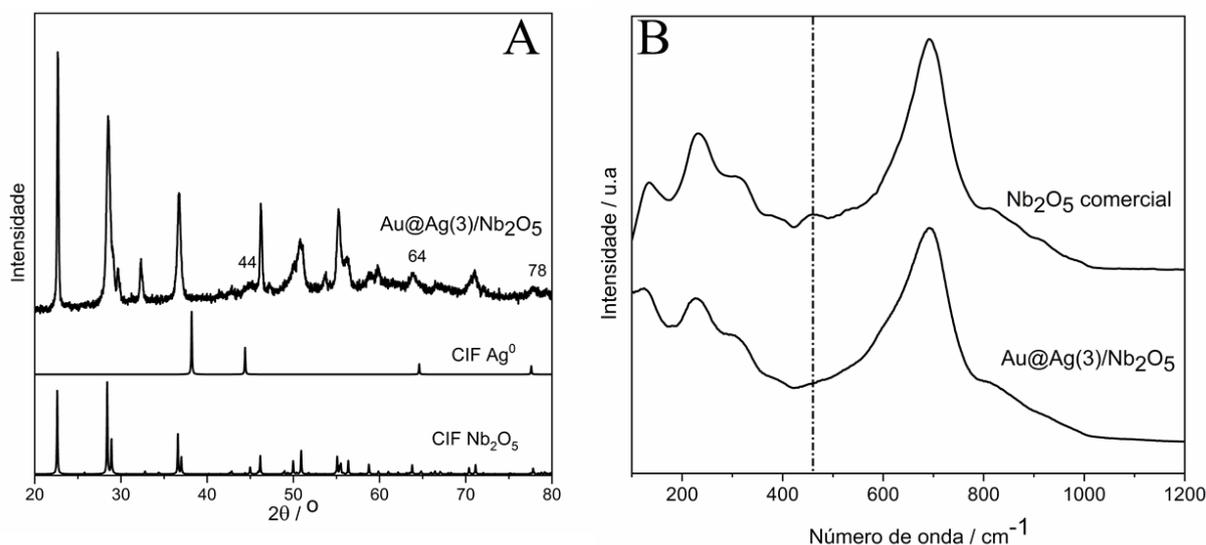
atribuídas à deformação angular das ligações Nb-O-Nb de estruturas de NbO₆. Além disso, as bandas em 316 cm⁻¹ e a banda mais intensa em 690 cm⁻¹ são característica da fase cristalina ortorrômbica de Nb₂O₅ (RABA; BARBA-ORTEGA; JOYA, 2015).

Os resultados discutidos até aqui demonstram a obtenção de pentóxido de nióbio, em fase ortorrômbica, tanto através da rota de síntese com NH₄OH quanto pela calcinação direta do precursor. Estudos da literatura demonstram que o pentóxido de nióbio cristalino na forma T-Nb₂O₅ é eficaz como fotocatalisador em processos de fotodegradação de poluentes (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; JOYA *et al.*, 2017). Ainda é necessário um estudo acerca da influência das condições experimentais de calcinação (tempo e temperatura) nas propriedades cristalinas, morfológicas e catalíticas do óxido.

6.2.3.2 Caracterização Au@Ag/Nb₂O₅.

O catalisador híbrido Au@Ag/Nb₂O₅ foi caracterizado através das técnicas de DRX e espectroscopia Raman, com excitação em 633 nm. Os resultados estão apresentados na Figura 69. Observando o perfil dos difratogramas expostos na Figura 69A, nota-se que os picos referentes à estrutura ortorrômbica de Nb₂O₅ (CIF Nb₂O₅) estão presentes no difratograma da amostra de Au@Ag/Nb₂O₅, indicando a formação do óxido no catalisador sintetizado. Os espectros Raman apresentados na Figura 69B também confirmam a formação do pentóxido de nióbio, tendo em vista que o perfil espectral do catalisador híbrido se assemelha ao perfil obtido para a amostra de óxido comercial. A diferença mais expressiva entre os dois espectros vibracionais está na ausência da banda em 465 cm⁻¹ no espectro de Au@Ag/Nb₂O₅, atribuída à deformação angular das ligações Nb-O-Nb de estruturas de NbO₆ (RABA; BARBA-ORTEGA; JOYA, 2015). Tal banda se encontra presente nos espectros da amostra de Nb₂O₅ sintetizada e discutida na Figura 68B. A presença da prata nesses materiais pode ter causado certa perda de cristalinidade do óxido, acarretando a ausência dessa banda do óxido. Contudo, a temperatura de calcinação pode interferir na cristalinidade, de modo que esse aspecto ainda precisa de testes para elucidar tal influência.

Figura 69 - Caracterização do catalisador Au@Ag(3)/Nb₂O₅ através das técnicas DRX e Raman.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A) DRX e B) espectros Raman para o catalisador Au@Ag/Nb₂O₅.

No difratograma da Figura 69A é possível observar os picos em 44°, 64° e 78°, atribuídos à presença de prata metálica. O alargamento de tais picos é devido à contribuição de picos atribuídos ao T-Nb₂O₅ que se encontram próximos àqueles para Ag⁰. Porém o pico mais intenso atribuído à Ag⁰, em 37°, não está presente no difratograma do catalisador. Dentro desse contexto, ainda é necessário otimizar o processo de associação do pentóxido de nióbio com nanoestruturas de prata, além de aprimorar a caracterização para confirmar a presença do metal plasmônico.

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

As nanopartículas metálicas Au@Ag foram sintetizadas com o intuito de avaliar a influência do tamanho de nanopartículas plasmônicas na eficiência fotocatalítica sob luz visível. Nos espectros no UV-VIS, observou-se a banda LSPR característica de nanopartículas de prata para as três amostras obtidas. Além disso, a banda LSPR se deslocou para maiores comprimentos de onda à medida que o tamanho nas Au@AgNPs também aumentava. A modificação das nanoestruturas com 4AMB não ocasionou mudanças bruscas no perfil LSPR das bandas, indicando que não houve agregação significativa das nanopartículas. Tem-se como perspectivas futuras caracterizar as Au@AgNPs utilizando as técnicas de MEV e DLS, com o intuito de obter informações mais exatas acerca do tamanho das mesmas.

A síntese dos catalisadores híbridos Au@Ag(1)/ZnO e Au@Ag(2)/ZnO foi satisfatória e, através das técnicas de UV-VIS e Raman foi possível identificar a presença tanto do óxido quanto das nanoestruturas bimetálicas. Ainda é necessária a utilização de outras técnicas de caracterização, como MEV e DRX, para enriquecer a caracterização estrutural dos catalisadores. Além disso, tem-se como perspectiva realizar testes de fotodegradação com esses catalisadores, para atestar a influência do tamanho das nanopartículas da atividade fotocatalítica.

Mesmo tendo disponível o pentóxido de nióbio comercial, a síntese do mesmo foi realizada para a possível formação do óxido *in situ* às nanopartículas, garantindo, assim, maior contato entre os mesmos. A caracterização dos materiais obtidos via Raman e DRX indicaram perfis semelhantes aos da amostra comercial, confirmando a obtenção de Nb_2O_5 . O catalisador híbrido $\text{Au@Ag(3)/Nb}_2\text{O}_5$ foi sintetizado e caracterizado por DRX e Raman. Porém, não foi possível identificar de forma clara a presença das nanoestruturas bimetálicas, possivelmente devido à utilização de etanol e as altas temperaturas de calcinação, que podem ter acarretado na agregação das nanopartículas, e na perda de suas propriedades plasmônicas. Além disso, os espectros UV-VIS da amostra não apresentaram nenhuma banda de extinção, impossibilitando o uso da técnica na caracterização. Dentro desse contexto, estão em andamento experimentos com o óxido comercial, envolvendo a impregnação do mesmo com nanopartículas plasmônicas.

7 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au@Cu

Nanopartículas de cobre (CuNPs) possuem grande interesse científico devido às suas propriedades de transferência de calor, como alta condutividade térmica, sua atividade bactericida, além de possuírem propriedades óticas e magnéticas similares à Au, Ag e Pd, porém com baixo custo (DIN; REHAN, 2017; UMER; NAVEED; RAMZAN, 2014). CuNPs vêm sendo utilizadas com diversas finalidades, incluindo em catálise (ALZHRANI; AHMED, 2016; SOOMRO *et al.*, 2014).

A principal dificuldade na síntese de CuNPs é quanto à sua estabilidade, tendo em vista que as mesmas se oxidam rapidamente em contato com o ar. Para resolver o problema com a instabilidade muitas vezes utilizam-se protetores superficiais no processo de redução do sal de cobre, que podem ter alto custo ou mesmo efeitos tóxicos (UMER; NAVEED; RAMZAN, 2014). Existem métodos físicos e químicos para a obtenção de nanopartículas de cobre, sendo alguns realizados em atmosfera inerte, para prevenir a oxidação em contato com o ar (DIN; REHAN, 2017). De maneira geral, o método de redução química gera bons resultados para a síntese de CuNP, porém utilizando redutores tóxicos e caros, como hidrazina (CHANG; LYE; ZENG, 2005), por exemplo. Dentro desse contexto, o ácido ascórbico surge como promissor agente redutor e protetor, tornando o processo de síntese mais econômico e menos prejudicial ao meio ambiente (XIONG *et al.*, 2011).

Existem inúmeras sínteses reportadas na literatura que buscam estabilidade, uniformidade e facilidade na obtenção dessas nanoestruturas (XIONG *et al.*, 2011; ZHU; ZHANG; YIN, 2005). No presente trabalho, visando solucionar as dificuldades encontradas na obtenção de nanopartículas de cobre, optou-se por utilizar *seed* de ouro no processo de síntese, a fim de estimular a formação das CuNPs e aumentar sua estabilidade. Para isso utilizou-se como base a metodologia descrita para as Au@Ag (ZHAO, Yang *et al.*, 2016), além de adaptações de outras sínteses de CuNP já reportadas. Desse modo, as nanopartículas obtidas são bimetálicas, do tipo Au@Cu.

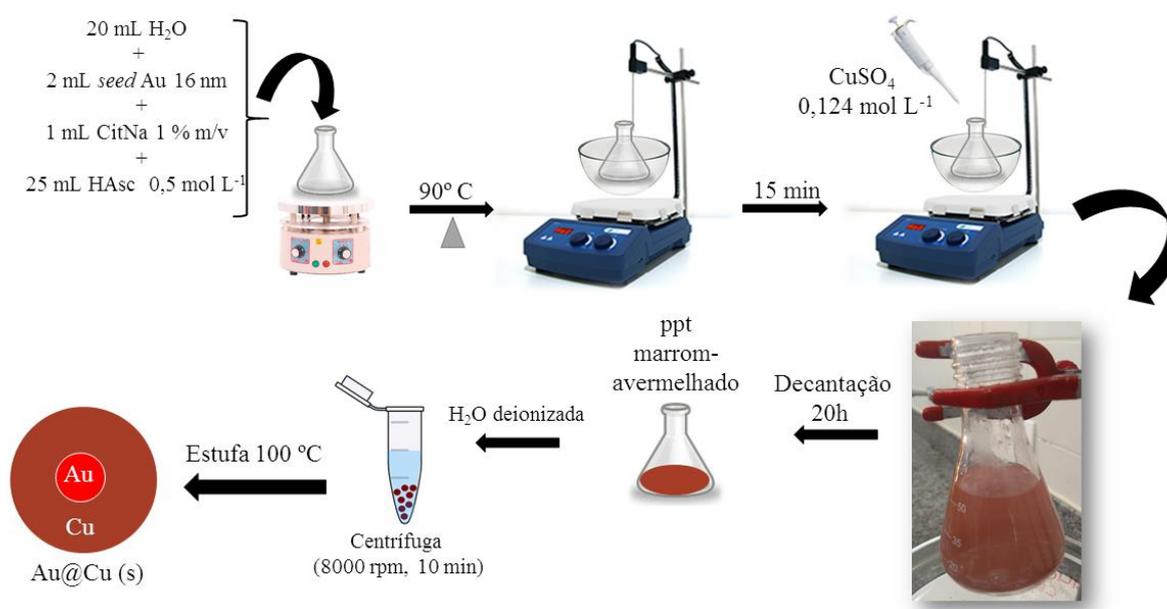
7.1 METODOLOGIA

A metodologia utilizada na síntese das Au@Cu, bem como a caracterização realizada serão apresentadas nas próximas seções.

7.1.1 Síntese e caracterização das nanopartículas Au@Cu

A síntese de nanopartículas bimetálicas Au@Cu baseou-se em procedimentos reportados previamente na literatura (XIONG *et al.*, 2011; ZHAO, Yang *et al.*, 2016), seguindo esquema representado da Figura 70.

Figura 70 - Esquema de síntese para as nanopartículas bimetálicas Au@Cu.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Em um erlenmeyer de 50,0 mL, adicionou-se 20,0 mL de água deionizada e, sob agitação magnética, adicionou-se 25,0 mL de solução de ácido L-ascórbico 0,50 mol L⁻¹, 1,0 mL de solução de citrato 1% m/v e 2 mL do *seed* de Au de 16 nm (item 3.2.3(a)). A solução permaneceu em agitação por 5 min e foi aquecida em banho de silicone a 90 °C. Após aproximadamente 15 min, adicionou-se 2,0 mL de solução de CuSO₄ 0,124 mol L⁻¹, gota a gota. Ocorreu a formação de suspensão avermelhada. Após repouso de 20 h, ocorreu decantação de precipitado marrom avermelhado. A amostra obtida foi caracterizada por UV-VIS, MEV e DRX.

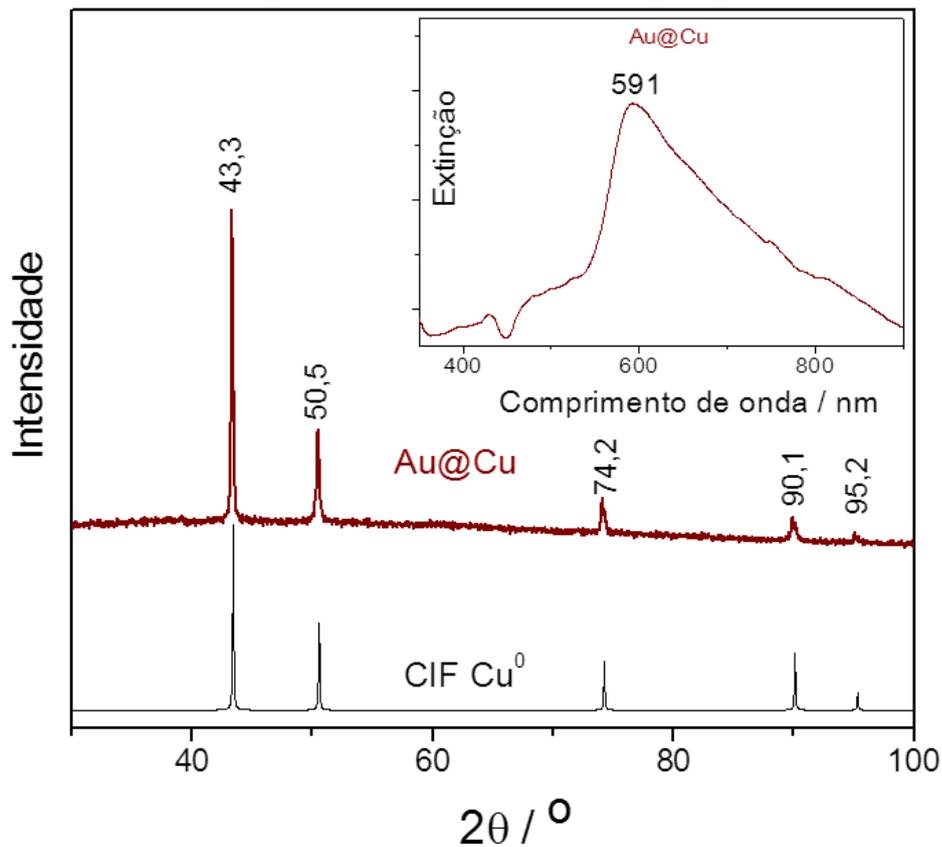
7.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES: Au@Cu

Na próxima seção serão discutidos os resultados para a caracterização das nanoestruturas Au@Cu, utilizando as técnicas de DRX de policristais, UV-VIS e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).

7.2.1 Caracterização das nanopartículas Au@Cu

Os resultados obtidos para a caracterização das Au@Cu por DRX e UV-VIS estão apresentados na Figura 71. Através da análise dos difratogramas de raios X experimental e aquele obtido através do CIF da estrutura cristalina cúbica de face centrada para cobre metálico (COD: 53755), nota-se que o DRX experimental contém apenas os picos atribuídos ao cobre metálico, indicando a formação de estruturas cristalinas desse metal durante o processo de síntese.

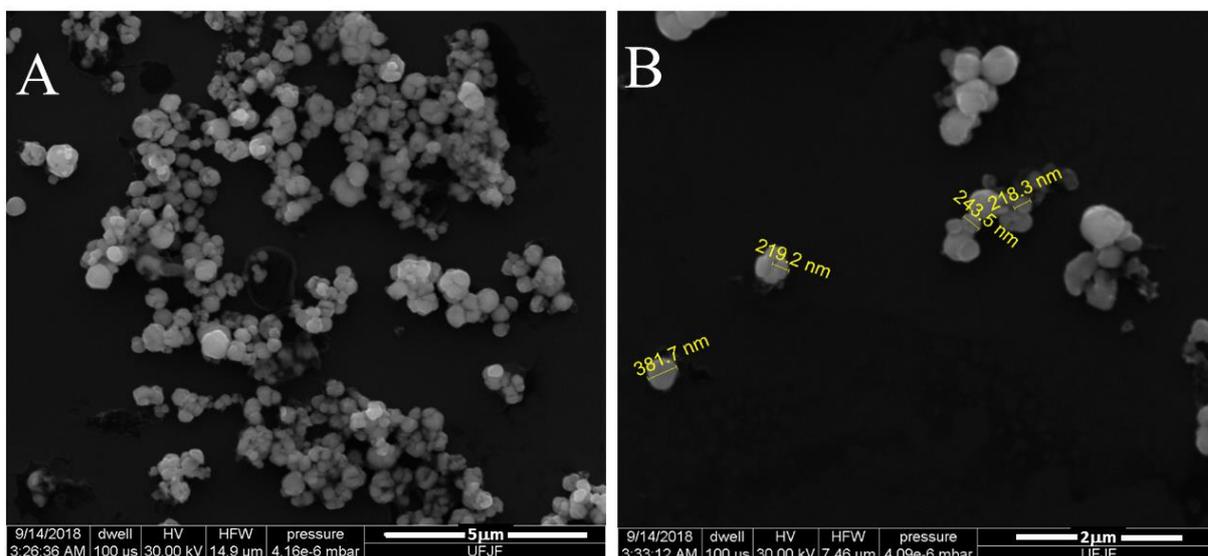
Figura 71 - Caracterização das nanoestruturas de Au@Cu por DRX e UV-VIS.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

O espectro de extinção no inserto da Figura 71, apresenta banda LSPR característica de nanopartículas de cobre, em aproximadamente 591 nm (SOOMRO *et al.*, 2014). A grande largura da banda é indicativo de larga distribuição de tamanhos, bem como da possível formação de agregados e partículas maiores. Esse comportamento pode ser confirmado a partir da imagem de MEV da Figura 72, na qual notam-se aglomerados de partículas com diferentes tamanhos.

Figura 72 - Imagens de Microscopia eletrônica de varredura para as nanopartículas Au@Cu.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

No inserto da Figura 72B ainda é possível observar que a maioria das partículas apresentam um diâmetro aproximado de 250 nm, o que é considerado relativamente grande para as dimensões desejadas de um nanomaterial (100 nm em pelo menos uma de suas dimensões) (KREYLING; SEMMLER-BEHNKE; CHAUDHRY, 2010), mas também aparecem partículas menores com, aproximadamente, 100 nm de diâmetro. Contudo, ainda é necessária a utilização de outras técnicas (DLS, por exemplo) e obter melhor resolução de imagem, para concluir o tamanho das estruturas. A síntese de CuNP ainda está em otimização, para que ocorra a associação com os óxidos semicondutores e a formação dos catalisadores híbridos Cu/ZnO e Cu/Nb₂O₅.

7.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Sintetizar nanopartículas de cobre estáveis e com morfologia específica é um desafio devido à grande instabilidade ao ar, e à necessidade de atmosfera inerte durante o procedimento de síntese. Porém, os resultados alcançados na presente tese foram promissores e satisfatórios, tendo em vista que foi possível, através das técnicas de DRX e UV-VIS, identificar a presença de cobre metálico na amostra de Au@Cu. Além disso, as imagens de MEV possibilitaram obter informações sobre a morfologia e tamanho das nanoestruturas.

Estudos mais aprofundados relacionados à estabilidade e ao tamanho das Au@Cu, bem como otimização do processo de síntese, ainda são necessários para dar continuidade ao objetivo de obter catalisadores híbridos entre Au@Cu e semicondutores, para posterior aplicação em processos de fotodegradação.

8 CONCLUSÃO

A fotocatalise plasmônica é um fenômeno relativamente recente, que vem sendo intensamente estudado pela comunidade científica, devido à sua ampla aplicabilidade, permitindo a utilização de diversas fontes de radiação e de uma grande variedade de fotocatalisadores. A utilização de luz visível é promissora, já que torna as reações fotoquímicas mais viáveis, reduzindo o custo do processo. Materiais plasmônicos nanoestruturados que possuem o fenômeno LSPR no visível são candidatos em potencial para compor fotocatalisadores ativos no visível. Considerando o cenário da fotocatalise plasmônica e todos os desafios que permeiam garantir eficiência e viabilidade, o trabalho desenvolvido e apresentado na presente tese contribui com informações relevantes na área.

Foram sintetizados catalisadores híbridos nanoestruturados, utilizando nanopartículas metálicas de prata e os óxidos semicondutores ZnO e Nb₂O₅. Nanopartículas de cobre são de difícil obtenção e estabilização, porém os resultados experimentais aqui expostos são promissores e indicativos da obtenção dessas nanoestruturas. Os catalisadores híbridos formados entre prata e óxido de zinco foram sintetizados e caracterizados de forma satisfatória, possibilitando sua aplicabilidade em processos de fotodegradação de três corantes orgânicos. A influência do metal plasmônico na eficiência catalítica também foi testada, possibilitando concluir que nanopartículas de prata podem intensificar os processos de fotodegradação no visível e que a concentração das mesmas tem relação com a eficiência do processo e transferência de carga metal-semicondutor.

A influência da fonte de irradiação também foi estudada, demonstrando que a utilização de fonte com maior potência, ocasionando aquecimento do sistema, tende a promover maior eficiência catalítica, considerando as mesmas condições experimentais. Além disso, também foi testada a influência da interação corante-fotocatalisador no processo de fotodegradação, possibilitando concluir que quanto maior a interação entre eles, mais eficiente o processo de transferência de cargas e de fotodecomposição. Aspectos relacionados à fotosensibilidade do corante AM também foram apresentados, salientado o cuidado necessário na interpretação dos resultados de fotodegradação. Dentro desse contexto, a espectroscopia Raman, juntamente com o efeito Raman ressonante e SERS, foram técnicas eficientes na observação das mudanças espectrais, devido à alteração na estrutura dos corantes, durante o processo de fotodegradação.

A Química computacional foi utilizada para estudar o equilíbrio tautomérico azo-hidrazo do azo corante RB5, possibilitando inferir a predominância da espécie hidrazo em

solução, com evidências de menores porções do tautômero azo. Além disso, um mecanismo de ataque dos radicais hidroxila à molécula de RB5 foi proposto, e o método DFT se demonstrou eficiente na obtenção de grandezas espectrosópicas, termodinâmicas e cinéticas do mecanismo, possibilitando a obtenção de uma curva de energia potencial. O perfil termo-cinético da curva demonstrou estabilidade das espécies formadas e espontaneidade da fotodegradação assistida por radicais hidroxila.

Diversos aspectos do trabalho abriram perspectivas para trabalho futuro no grupo de pesquisa onde foi realizado. Uma proposta para essas perspectivas é apresentada no Apêndice C. As produções científicas finalizadas e em andamento, bem como colaborações e apresentação em congressos estão apresentadas no Apêndice D.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-KHALEK, A. A.; MAHMOUD, S. A.; ZAKI, A. H. Visible light assisted photocatalytic degradation of crystal violet, bromophenol blue and eosin Y dyes using AgBr-ZnO nanocomposite. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management** v. 9, n. January, p. 164–173 , 2018.
- AHMED, S. N; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. **Nanotechnology** v. 29, n. 34 , 2018.
- ALBRECHT, M. G; CREIGHTON, J. Alan. Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. **Journal of the American Chemical Society** v. 99, n. 15, p. 5215–5217 , 1977.
- ALMEIDA, M, R. *et al.* Spectroscopic and theoretical study of the “Azo”-Dye e124 in condensate phase: evidence of a dominant hydrazo form. **Journal of Physical Chemistry A** v. 114, n. 1, p. 526–534 , 2010.
- ALZHRANI, E.; AHMED, R. A. Synthesis of copper nanoparticles with various sizes and shapes: Application as a superior non-enzymatic sensor and antibacterial agent. **International Journal of Electrochemical Science** v. 11, n. 6, p. 4712–4723 , 2016.
- ANDO, Romulo Augusto. **Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química. Universidade de São Paulo, 2005.
- ANEMA, J. R *et al.* Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Expanding the Versatility of Surface-Enhanced Raman Scattering. **Annual Review of Analytical Chemistry** v. 4, n. 1, p. 129–150 , 2011.
- AWAZU, K. *et al.* A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, n. 4, p. 1676–1680 , 2008.
- BAUSCHLICHER, C. W. A comparison of the accuracy of different functionals. **Chemical Physics Letters** v. 246, n. 1–2, p. 40–44 , 1995.
- BECKER, J. *et al.* Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation. **Journal of Physical Chemistry C** v. 115, n. 28, p. 13844–13850 , 2011.
- BETHI, B. *et al.* Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification** v. 109, p. 178–189 , 2016.
- BOERIGTER, C. *et al.* Evidence and implications of direct charge excitation as the dominant mechanism in plasmon-mediated photocatalysis. **Nature Communications** v. 7, p. 1–9 , 2016.

- BROOKS, J. L. *et al.* Toward a mechanistic understanding of plasmon-mediated photocatalysis. **Nanophotonics** v. 7, n. 11, p. 1697–1724 , 2018.
- CAÑAMARES, M. V. *et al.* DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet. **Journal of Physical Chemistry C** v. 112, n. 51, p. 20295–20300 , 2008.
- CHANG, Y.; LYE, M. L.; ZENG, H. C. Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires. **Langmuir** v. 21, n. 9, p. 3746–3748 , 2005.
- CHEN, J. *et al.* Facile synthesis of urchin-like hierarchical Nb₂O₅ nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds** v. 728, p. 19–28 , 2017.
- CHEN, X. J. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures .**Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** . [S.l.]: Elsevier B.V.
- CHENG, G. *et al.* A DFT Study of Disperse Yellow 119 Degradation Mechanism by Hydroxyl Radical Attack. **ChemistrySelect** v. 3, n. 46, p. 501–508 , 2018.
- CHIU, Y. H. *et al.* Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. **Catalysts** v. 9, n. 5 , 2019.
- CORIO, Paola *et al.* Contribution of the charge transfer mechanism to the surface-enhanced Raman scattering of the binuclear ion complex [Fe₂(Bpe)(CN)₁₀]⁶⁻ adsorbed on a silver electrode in different solvents. **Langmuir** v. 15, n. 7, p. 2500–2507 , 1999.
- CUI, L. *et al.* Plasmon-driven dimerization via S-S chemical bond in an aqueous environment. **Scientific Reports** v. 4, p. 1–6 , 2014.
- CUSHING, Scott K. *et al.* Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor. **Journal of the American Chemical Society** v. 134, n. 36, p. 15033–15041 , 2012.1476-1122.
- CUSHING, S. K.; BRISTOW, A. D.; WU, N. Theoretical maximum efficiency of solar energy conversion in plasmonic metal-semiconductor heterojunctions. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 17, n. 44, p. 30013–30022 , 2015.
- DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment .**Current Pollution Reports** . [S.l: s.n.] , 2015
- DIN, M. I.; REHAN, R. S. , Characterization , and Applications of Copper Nanoparticles. **Analytical Letters** v. 50, n. 1, p. 50–62 , 2017.
- DONG, S. *et al.* Developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light- responsive photocatalysts : a review. **RSC Advances** v. 5, p. 14610–14630 , 2015.
- DUBI, Y.; SIVAN, Y. “Hot” electrons in metallic nanostructures: non-thermal carriers or

heating? **Light: Science & Applications** v. 8, n. 1 , 2019.

DULKEITH, E *et al.* Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. **Physical Review Letters** v. 89, n. 20, p. 12–15 , 2002.

FAN, M.; ANDRADE, G. F.S.; BROLO, A. G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta** v. 693, n. 1–2, p. 7–25 , 2011.

FAN, W.; LEUNG, K. H. M. Recent development of plasmonic resonance-based photocatalysis and photovoltaics for solar utilization. **Molecules** v. 21, n. 2 , 2016.

FENG, Weiliang *et al.* Materials Science in Semiconductor Processing Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals. **Materials Science in Semiconductor Processing** v. 41, p. 462–469 , 2016.

FERREIRA, G. R. *et al.* On the azo/hydrazo equilibrium in Sudan i azo dye derivatives. **Journal of Physical Chemistry A** v. 117, n. 3, p. 642–649 , 2013.

FLEISCHMANN, M; HENDRA, P J; MCQUILLAN, A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters** v. 26, n. 2, p. 163–166 , 1974.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature** v. 238, p. 37–38 , 1972.

FRISCH, M. J. *et al.* Wallingford CT. 2009. *Gaussian 09*, 2009

GAYA, U. I. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids** v. 9789400777, p. 1–213 , 2014.9789400777750.

GHOWS, N.; ENTEZARI, M. H. Exceptional catalytic efficiency in mineralization of the reactive textile azo dye (RB5) by a combination of ultrasound and core – shell nanoparticles (CdS / TiO 2). **Journal of Hazardous Materials** v. 195, p. 132–138 , 2011.

GNANAPRAKASAM, A; SIVAKUMAR, V M; THIRUMARIMURUGAN, M. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. **Indian Journal of Materials Science** v. 2015, p. 1–16 , 2015.

GUPTA, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management** v. 90, n. 8, p. 2313–2342 , 2009.

HILDEBRANDT, P.; STOCKHURGER, M. Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver. **Journal of Physical Chemistry** v. 88, n. 24, p. 5935–5944 , 1984.

HO, C. H.; LEE, S. SERS and DFT investigation of the adsorption behavior of 4-

mercaptobenzoic acid on silver colloids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 474, p. 29–35 , 2015.

HOU, W.; CRONIN, S. B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. **Advanced Functional Materials** v. 23, n. 13, p. 1612–1619 , 2013.

HU, H. *et al.* ZnO/Ag heterogeneous structure nanoarrays: Photocatalytic synthesis and used as substrate for surface-enhanced Raman scattering detection. **Journal of Alloys and Compounds** v. 509, n. 5, p. 2016–2020 , 2011.

HUTTER, E.; FENDLER, J. H. Exploitation of localized surface plasmon resonance. **Advanced Materials** v. 16, n. 19, p. 1685–1706 , 2004.

JAMRÓZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): Scopes and limitations. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 114, p. 220–230 , 2013.

JEANMAIRE, D. L; DUYNE, R. P VAN. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part1. Heterocyclic. **Journal Electroanal Chemistry** v. 84, p. 1 , 1977.

Jl, X. *et al.* A monodisperse anionic silver nanoparticles colloid : Its selective adsorption and excellent plasmon-induced photodegradation of Methylene Blue. **Journal of Colloid And Interface Science** v. 523, p. 98–109 , 2018.

JOYA, M. R. *et al.* Synthesis and characterization of nano-particles of niobium pentoxide with orthorhombic symmetry. **Metals** v. 7, n. 4, p. 1–9 , 2017.5713165000.

KELLY, K. L. *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B** v. 107, n. 3, p. 668–677 , 2003.

KHAN, S.; MALIK, A., Degradation of Reactive Black 5 dye by a newly isolated bacterium *Pseudomonas entomophila*. **Canadian Journal of Microbiology**. v. 232, November 2015, p. 220–232 , 2016.

KNEIPP, K. *et al.* Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). **Physical Review Letters**. v. 78, n. 9, p. 1667-1670, 1997.

KOCHUVEEDU, S. T.; JANG, Y. H.; KIM, D. H. A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications. **Chemical Society Reviews** v. 42, n. 21, p. 8467–8493 , 2013.

KREYLING, W. G.; SEMMLER-BEHNKE, M.; CHAUDHRY, Q. A complementary definition of nanomaterial. **Nano Today** v. 5, n. 3, p. 165–168 , 2010.

KUMAR, S. *et al.* Sol-Gel-Derived ZnO : Mn Nanocrystals : Study of Structural , Raman , and Optical Properties. **Journal of Physical Chemistry C**. v.116, n.31, p. 16700–16708 , 2012.

KURIAKOSE, S. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Ag – ZnO hybrid plasmonic nanostructures prepared by a facile wet chemical method. **Beilstein Journal of Nanotechnology**. v.5, 639–650. p. 639–650 , 2014.

LACERDA, L. H. da S.; DE LAZARO, S.R. Ba–Doped ZnO materials: A DFT simulation to investigate the doping effect on ferroelectricity. **Química Nova**. v. 39, n. 3, p. 261–266 , 2016.

LAM, S.; QUEK, J.; SIN, J. Mechanistic investigation of visible light responsive Ag / ZnO micro / nano flowers for enhanced photocatalytic performance and antibacterial activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**. v. 353, p. 171–184 , 2018.

LEE, R. B. *et al.* Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on Reactive Black 5 dye. **Chinese Chemical Letters** v. 28, n. 7, p. 1613–1618 , 2017.

LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **Journal of Physical Chemistry** v. 86, n. 17, p. 3391–3395 , 1982.

LEE, S. J. *et al.* ZnO supported Au/Pd bimetallic nanocomposites for plasmon improved photocatalytic activity for methylene blue degradation under visible light irradiation. **Applied Surface Science** v. 496, p. 143665 , 2019.

LEONG, Kah Hon *et al.* Mechanistic insights into plasmonic photocatalysts in utilizing visible light. **Beilstein Journal of Nanotechnology** v. 9, n. 1, p. 628–648 , 2018.

LIU, X. *et al.* Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation. **Energy and Environmental Science** v. 10, n. 2, p. 402–434 , 2017.

LIU, Z. *et al.* Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination. p. 1111–1116 , 2011.

LONG, A. D. **The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules**. John Wiley & Sons, Ltd., 2002, Pp 597. ISBN 0-471-49028-. [S.l: s.n.], 2003. 180–180 p. 34 v. .0471490288.

LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**. [S.l: s.n.], 2015

LOPES, O. F; PARIS, E. C; RIBEIRO, C. Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation : A mechanistic study. **Applied Catalysis B, Environmental**. v. 144, p. 800–808 , 2014.

LUO, C. *et al.* Theoretical investigation on the mechanism of the OH-initiated degradation process of reactive red 2 azo dye. **RSC Advances** v. 7, n. 66, p. 41799–41811 , 2017.

LV, Y. *et al.* The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity

of a ZnO_{1-x} photocatalyst. **Catalysis Science and Technology** v. 3, n. 12, p. 3136–3146 , 2013.

MA, X. C. *et al.* Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites. **Light: Science and Applications** v. 5, n. April 2015 , 2016.2047-7538.

MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and applications**. Springer. 2007. 400 p.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics** v. 115, n. 19, p. 2315–2372 , 2017.

MONDAL, K.; SHARMA, A. Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal-metal oxide core-shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. **RSC Advances** v. 6, n. 87, p. 83589–83612 , 2016.

MUN, K. *et al.* Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research** v. 88, p. 428–448 , 2016.

MUSIC, S; POPOVIC, S; RISTIC, M. Sol – gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters** . v. 58, p. 2658–2663 , 2004.

NADEEM, S. M. S.; SAEED, R. The Photokinetics of Electron Transfer Reaction of Methylene Blue with Titanium Trichloride in Aqueous-Alcoholic Solvents. **Journal of the Chinese Chemical Society** v. 64, n. 10, p. 1147–1155 , 2017.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)** v. 65, p. 201–222 , 2018

NICO, C; MONTEIRO, T; GRAÇA, M P F. Progress in Materials Science Niobium oxides and niobates physical properties : Review and prospects. **Journal of Progress in Materials Science** v. 80, p. 1–37 , 2016.

NICOLAI, S. H. de A.; RUBIM, J. C. Surface-enhanced resonance Raman (SERR) spectra of methylene blue adsorbed on a silver electrode. **Langmuir** v. 19, n. 10, p. 4291–4294 , 2003.

NICOLAI, S. H. de A. *et al.* Electrochemical and spectroelectrochemical (SERS) studies of the reduction of methylene blue on a silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 527, n. 1–2, p. 103–111 , 2002.

NIE, S.; EMORY, Steven R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. **Science** v. 275, n. 5303, p. 1102–1106 , 1997.

ÖZEN, A. S.; AVIYENTE, V.; KLEIN, R. A. Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study. **Journal of Physical Chemistry A** v. 107, n. 24, p. 4898–4907 , 2003.

ÖZEN, A. S. *et al.* Experimental and modeling approach to decolorization of azo dyes by ultrasound: Degradation of the hydrazone tautomer. **Journal of Physical Chemistry A** v. 109, n. 15, p. 3506–3516 , 2005.

ÖZGÜR, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics** v. 98, n. 4, p. 1–103 , 2005.

PARK, Y. *et al.* Colloidal dispersion stability of unilamellar DPPC vesicles in aqueous electrolyte solutions and comparisons to predictions of the DLVO theory. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 342, n. 2, p. 300–310 , 2010

PORTELA, R.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D. Environmental applications of photocatalysis. **Green Energy and Technology** v. 71, p. 35–66 , 2013.9781447150602.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D F. Photoassisted Heterogeneous Catalysis : The Degradation of Trichloroethylene in Water. **Journal of Catalysis** . v. 417, p. 404–417 , 1983.

RABA, A. M.; BARBA-ORTEGA, J.; JOYA, M. R. The effect of the preparation method of Nb₂O₅ oxide influences the performance of the photocatalytic activity. **Applied Physics A: Materials Science and Processing** v. 119, n. 3, p. 923–928 , 2015.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: A comparative study of the growth process. **Materials Research** v. 19, n. 6, p. 1381–1387 , 2016.

RANJITH, K S; KUMAR, R. T.. Surfactant free , simple , morphological and defect engineered ZnO nanocatalyst : Effective study on sunlight driven and reusable photocatalytic properties. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**. v. 329, p. 35–45 , 2016.

ROCHKIND, M.; PASTERNAK, S.; PAZ, Y. Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties. **National Librabry of Medicine** . p. 88–110 , 2015.

RU, E . L.; ETCHEGOIN, P. **Principles of Surfase Enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects** . Primeira edição. Elsevier. 2009.

RU, E. L. *et al.* Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors : A Comprehensive Study. **Journal of Physical Chemistry C** . n. 1, v. 37, p. 13794–13803 , 2007.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho** . Segunda edição. Editora UNESP. 2011.

SANTOS, H. F. dos; OLIVEIRA, L. F. C. de. Tautomerism in the Azo Dye Sudan III. **International Journal of Quantum Chemistry** . v. 80, p. 1076–1086 , 2000.

SANTOS, P.B. *et al.* Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study. **Journal of Photochemistry and**

Photobiology A: Chemistry v. 371 , 2019.

SANTOS, Patrícia B. **Estudo da fotodegradação no visível do corante Reactive Black 5 por catalisadores plasmônicos híbridos Ag/ZnO e Cu/ZnO**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.

SHE, P. *et al.* Investigating the size effect of Au nanospheres on the photocatalytic activity of Au-modified ZnO nanorods. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 499, p. 76–82 , 2017.

SOLTANI, T; ENTEZARI, M H. Ultrasound Sonochemistry Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound. **Ultrasonics - Sonochemistry** v. 20, n. 5, p. 1245–1253 , 2013.

SONG, L. *et al.* A facile synthesis of novel ZnO structures and their applications in photocatalysis. **Materials Letters** v. 123, p. 214–216 , 2014.

SOOMRO, R. A. *et al.* Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis. **Advanced Materials Letters**. v. 5, n. 4, p. 191–198 , 2014.

SOUZA, M. L. de; SANTOS, D. P. dos; CORIO, P. Localized surface plasmon resonance enhanced photocatalysis: an experimental and theoretical mechanistic investigation. **RSC Advances** v. 8, n. 50, p. 28753–28762 , 2018.

SOUZA, M. L. de; CORIO, P. Vibrational study of adsorption of Congo red onto TiO₂ and the LSPR effect on its photocatalytic degradation process. **RSC Advances**. n.44, p. 23351–23358 , 2014.

SOUZA, R. P *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ , ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. “**Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**” v. 329, p. 9–17 , 2016.

STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry** v. 26, n. 6, p. 860–863 , 1970.

SUN, H. *et al.* Investigating the Multiple Roles of Polyvinylpyrrolidone for A General Methodology of Oxide Encapsulation. **Journal of the American Chemical Society**. v.135, n.24, p.9099–9110, 2013.

SUN, Y. *et al.* Complete Au@ZnO core-shell nanoparticles with enhanced plasmonic absorption enabling significantly improved photocatalysis. **Nanoscale** v. 8, n. 20, p. 10774–10782 , 2016.

TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Azo dye degradation by high-energy irradiation: kinetics and mechanism of destruction. **Nukleonika Original Edition**. v. 52, n. January, p. 69–75 , 2007.

- TURKTEN, N.; CINAR, Z. Photocatalytic decolorization of azo dyes on TiO₂: Prediction of mechanism via conceptual DFT. **Catalysis Today** v. 287, p. 169–175 , 2017.
- UMER, A.; NAVEED, S.; RAMZAN, N. A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid. **Revista Matéria**. v.19 n.03. p. 197–203 , 2014.
- WAHAB, O. O. *et al.* A DFT Study of Disperse Yellow 119 Degradation Mechanism by Hydroxyl Radical Attack. **ChemistrySelect** v. 3, n. 46, p. 12988–12997 , 2018.
- WANG, H.; LIU, X.; HAN, S. Plasmonic photocatalytic activity under visible- optical absorption , defect chemistry and. **CrystEngComm** v. 18, p. 1933–1943 , 2016a.
- WANG, Jing. *et al.* Cost-effective large-scale synthesis of oxygen-defective ZnO photocatalyst with superior activities under UV and visible light. **Ceramics International** v. 43, n. 2, p. 1870–1879 , 2017.
- WANG, Junpeng. *et al.* Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4024–4030, 2012.
- WANG, L. N. *et al.* Studying the Raman spectra of Ag doped ZnO films grown by PLD. **Materials Science in Semiconductor Processing** .v. 14, p. 274–277 , 2011.
- WEYERMANN, C. *et al.* Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. **Journal of Forensic Sciences** v. 54, n. 2, p. 339–345 , 2009.
- WONG, M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory. **Chemical Physics Letters** v. 256, n. 4–5, p. 391–399 , 1996.
- WU, N. Plasmonic metal-semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: A review. **Nanoscale** v. 10, n. 6, p. 2679–2696 , 2018.
- XIAO, G. N.; MAN, S. Q. Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles. **Chemical Physics Letters** v. 447, n. 4–6, p. 305–309 , 2007.
- XIONG, J. *et al.* Green Chemistry Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L -ascorbic acid. **Green Chemistry**. p. 900–904 , 2011.
- XU, X.; GODDARD, W. A. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** v. 101, n. 9, p. 2673–2677, 2004.
- YAN, X. *et al.* Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test ? A study with visible-light responsive titania. **Chemical Physics Letters**. v. 429, p. 606–610 , 2006.

ZEFERINO, R. S. *et al.* Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles. **Journal of Applied Physics**. v. 109, n. 014308 , 2011.

ZHANG, F. *et al.* Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. **Applied Sciences (Switzerland)** v. 9, n. 12 , 2019.

ZHANG, X. B. *et al.* Degradation efficiency and mechanism of azo dye RR2 by a novel ozone aerated internal micro-electrolysis filter. **Journal of Hazardous Materials** v. 276, p. 77–87 , 2014.

ZHAO, H. *et al.* Rhodamine B-sensitized BiOCl hierarchical nanostructure for methyl orange photodegradation. **RSC Advances** v. 6, n. 10, p. 7772–7779 , 2016.

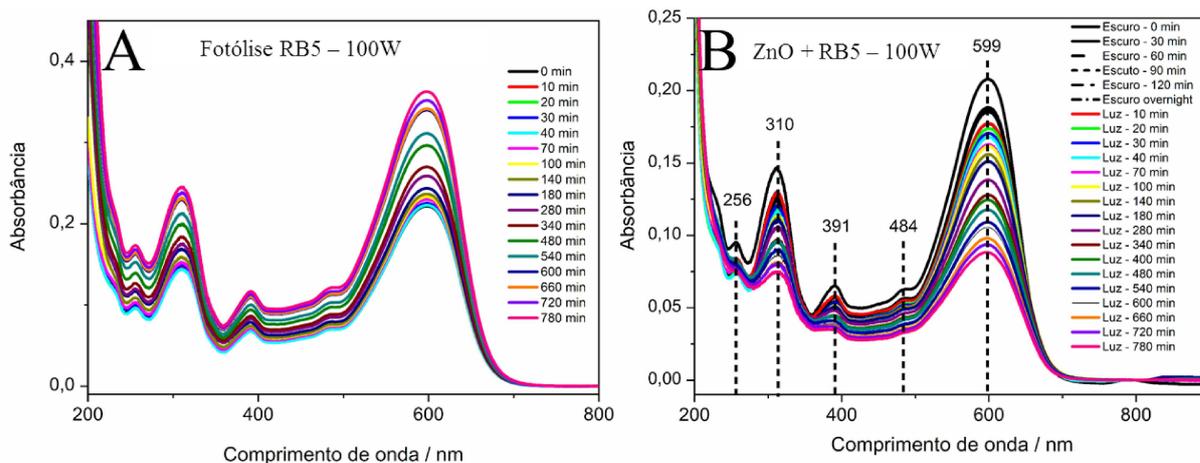
ZHAO, Yun. *et al.* Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews** v. 3, n. 1, p. 17631 , 2012.

ZHAO, Yang *et al.* A facile method for the synthesis of large-size Ag nanoparticles as efficient SERS substrates. **Journal of Raman Spectroscopy**. V.47, n.6 p. 662–667, 2016.

ZHU, H.; ZHANG, C.; YIN, Y.. Novel synthesis of copper nanoparticles: Influence of the synthesis conditions on the particle size. **Nanotechnology** v. 16, n. 12, p. 3079–3083 , 2005.

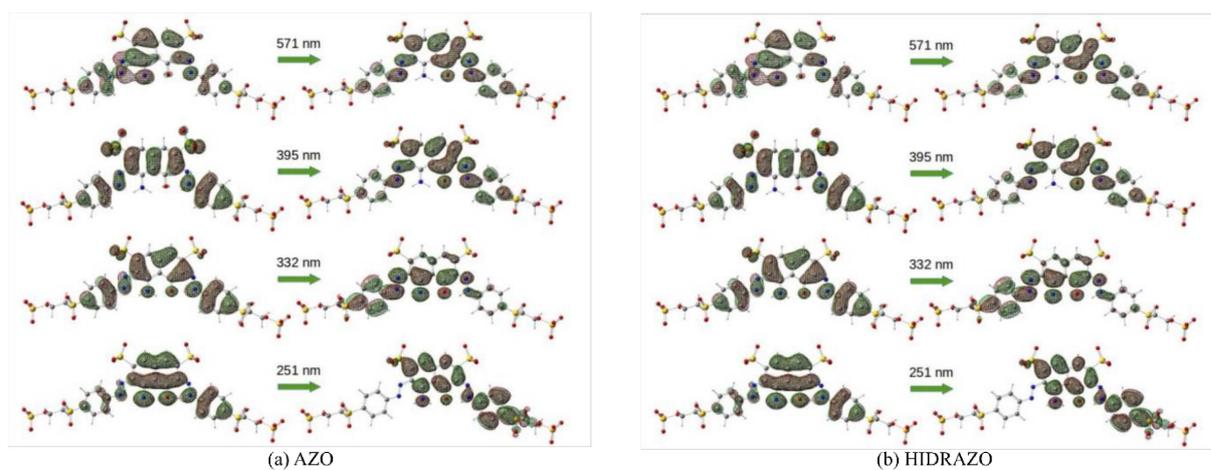
APÊNDICE A – Espectros UV-VIS e Raman - Fotodegradações – Tipo A

Figura A1 – Espectros UV-VIS para A) Fotólise e B) fotodegradação na presença de ZnO do corante RB5 (lâmpada incandescente)



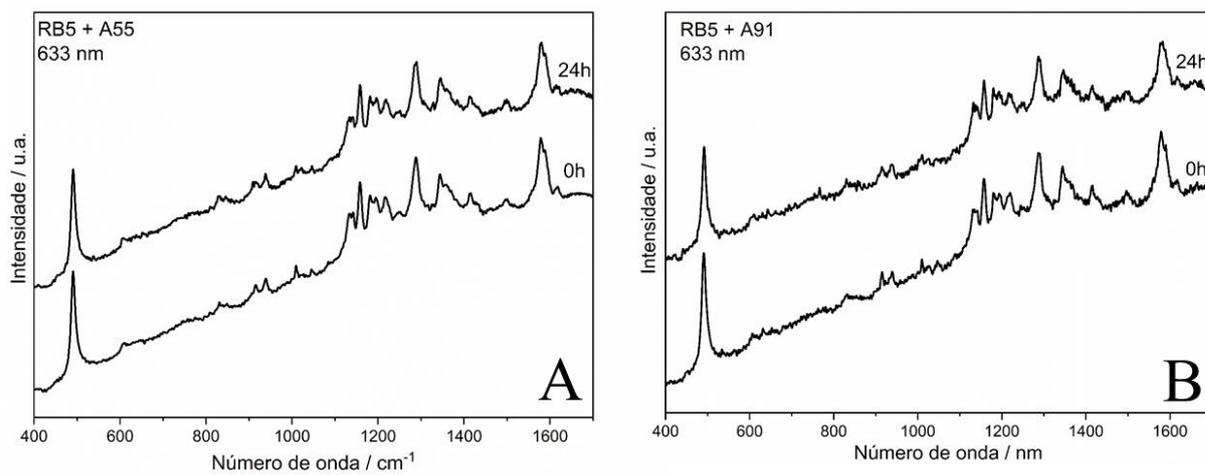
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura A2 – Orbitais de transição natural envolvidos nas principais transições eletrônicas para as formas A) Azo e B) Hidrazo do corante RB5.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

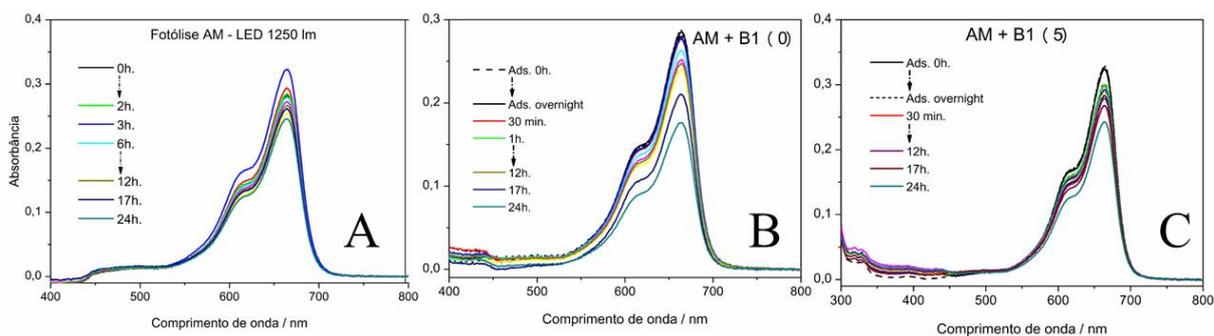
Figura A3 – Espectros Raman da fotodegradação do corante RB5 na presença dos catalisadores A)A55 e B) A91 (Lâmpada de LED).



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

APÊNDICE B – Espectros UV-VIS e Raman - Fotodegradações – Tipo B

Figura B1 – Espectros UV-VIS das alíquotas da fotólise (A) e fotodegradação do corante Azul de Metileno (AM) na presença dos catalisadores B) B1(0) e C) B1(5), utilizando lâmpada de LED de 1250 lumens.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura B2 – Espectros UV-VIS das alíquotas fotodegradação do corante Reactive Black 5 (RB5) na presença dos catalisadores A) ZnO(2'); B) B2(0); C) B2(5) e D) B2(10) utilizando lâmpada de LED de 1350 lumens.

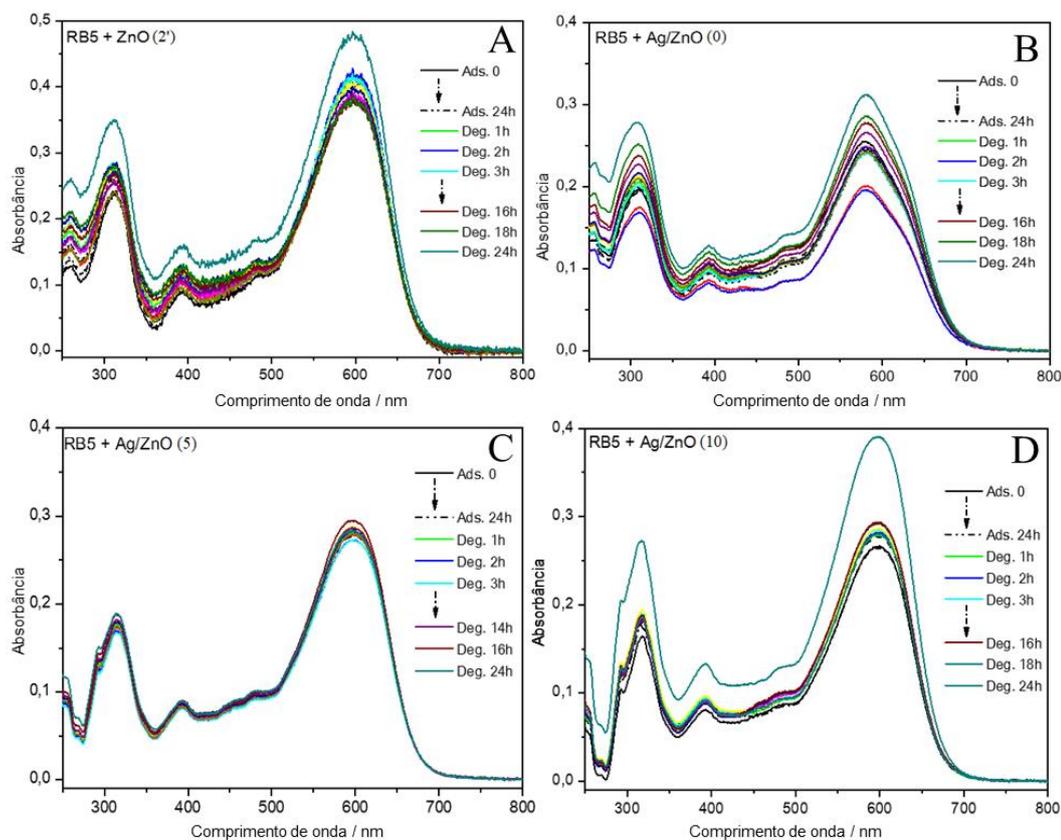


Figura B3 – Espectros UV-VIS das alíquotas da fotodegradação do corante Azul de Metileno (AM) na presença dos catalisadores A) ZnO(2'); B) B2(0); C) B2(5) e D) B2(10) utilizando lâmpada de LED de 1350 lumens.

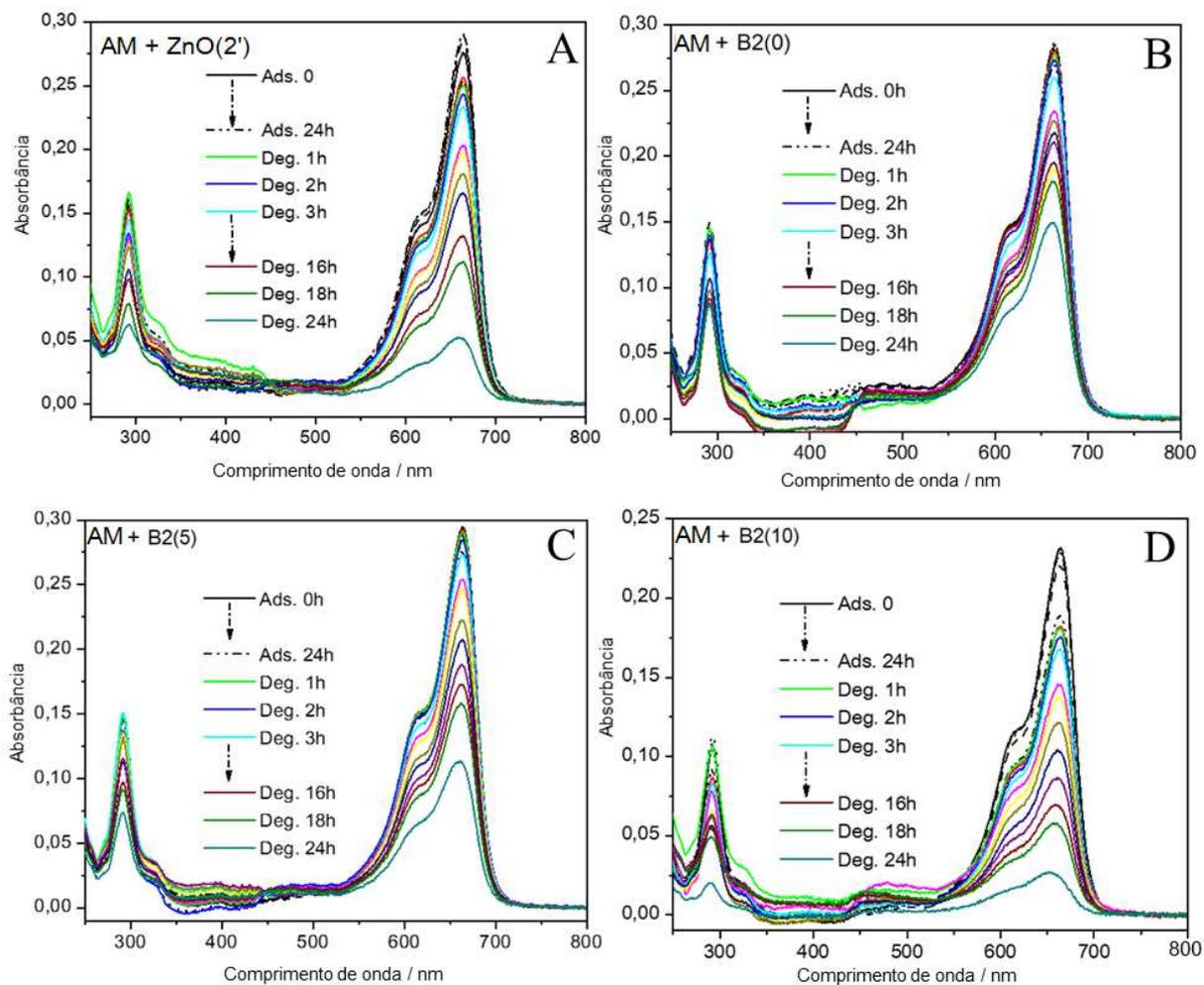


Figura B4 – Espectros UV-VIS das alíquotas da fotodegradação do corante Cristal Violeta (CV) na presença dos catalisadores A) ZnO(2'); B) B2(0); C) B2(5) e D) B2(10) utilizando lâmpada de LED de 1350 lumens.

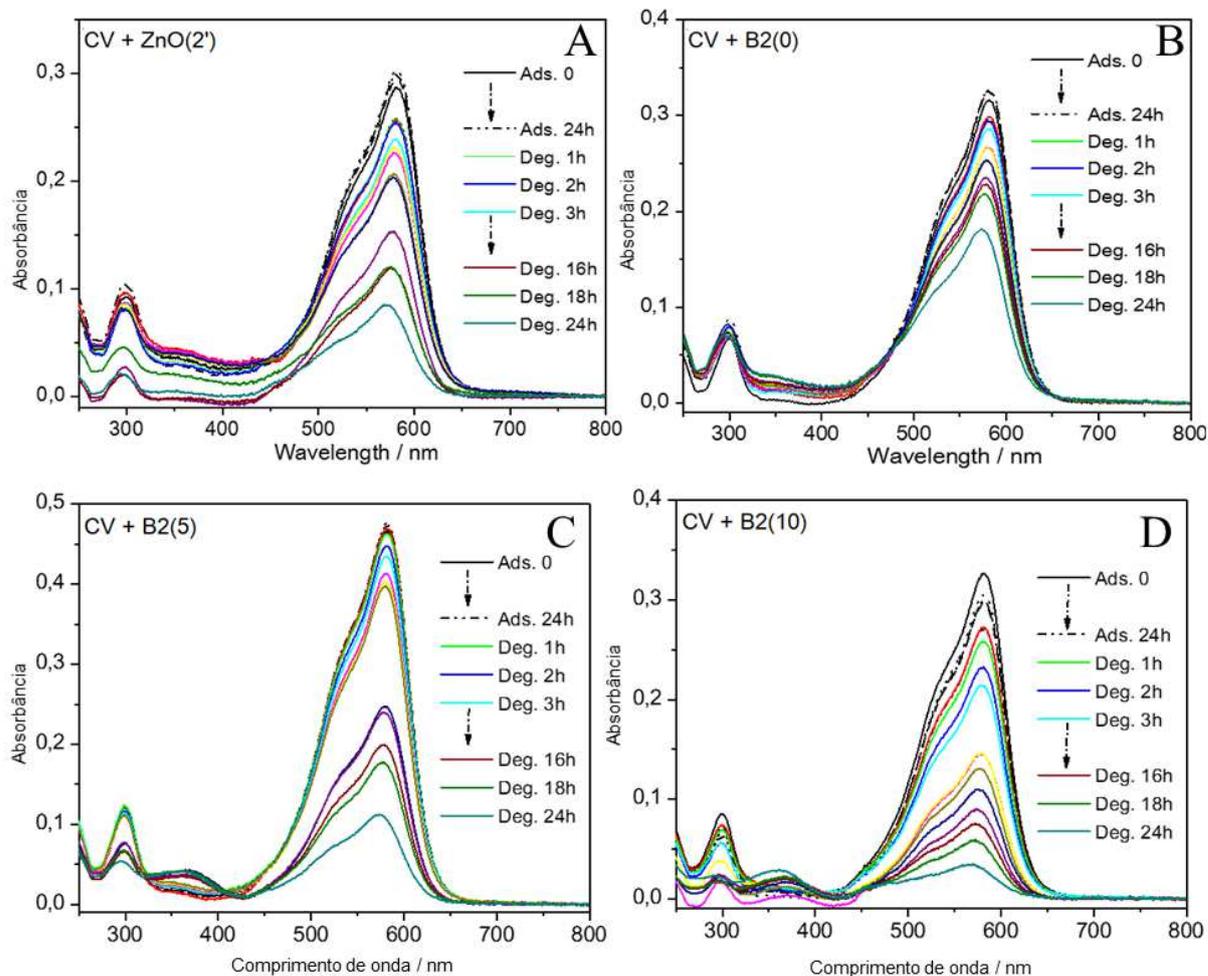
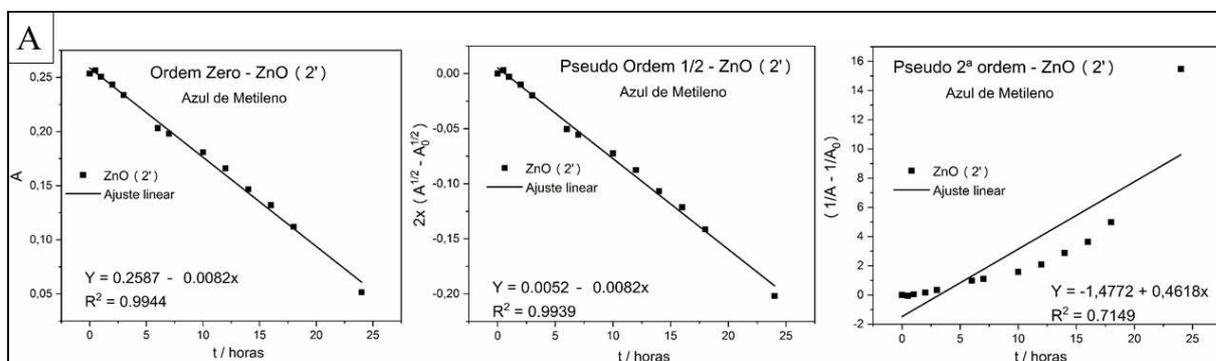
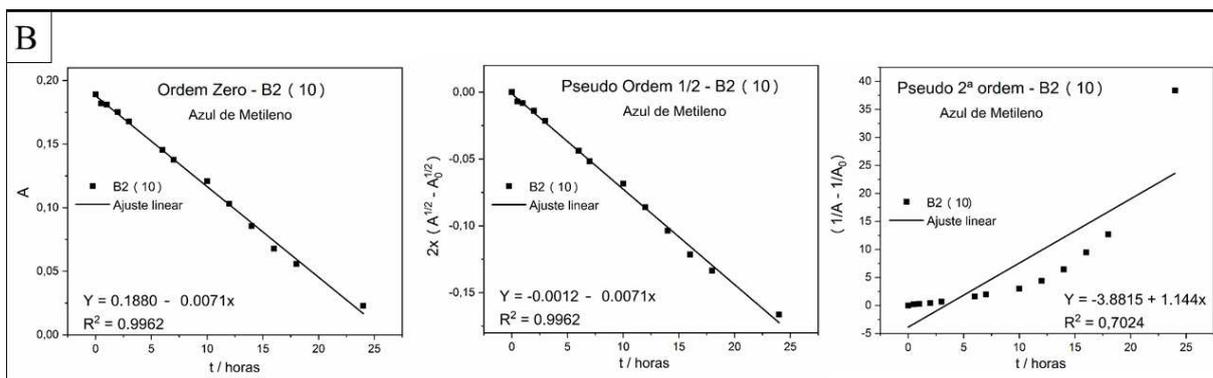


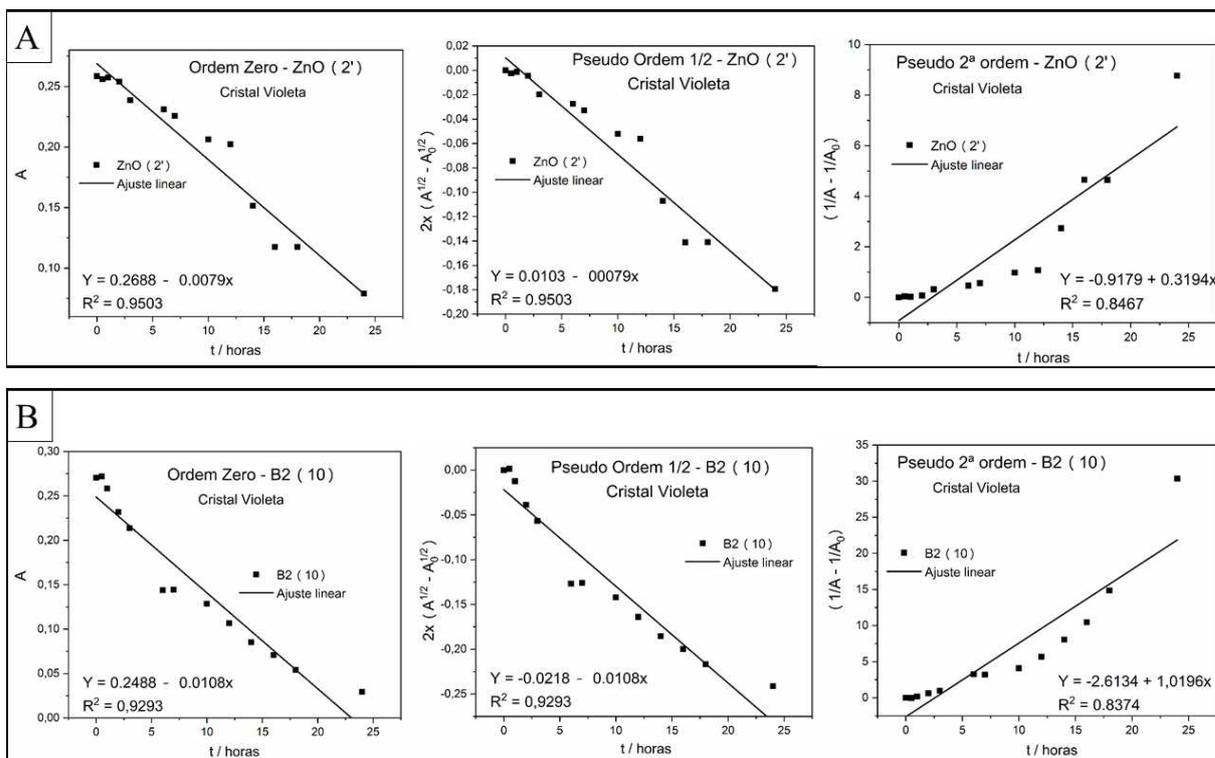
Figura B5 – Ajustes cinéticos de ordem zero, pseudo ordem $\frac{1}{2}$ e pseudo segunda ordem para a fotodegradação do corante Azul de Metileno na presença dos catalisadores A) ZnO(2') e B) B2(10).





Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura B6 – Ajustes cinéticos de ordem zero, pseudo ordem $\frac{1}{2}$ e pseudo segunda ordem para a fotodegradação do corante Cristal Violeta na presença dos catalisadores A) ZnO(2') e B) B2(10).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

APÊNDICE C – Perspectivas Futuras

O presente trabalho foi pioneiro na área de fotocatalise plasmônica no Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano) da UFJF. Os desafios encontrados tanto na síntese quanto na aplicação dos fotocatalisadores foram muitos, desde o estabelecimento de uma estrutura experimental adequada, até a obtenção e interpretação dos resultados. Tendo em vista que o tema é complexo, abrangente e novo no grupo de pesquisa, desde o Mestrado muitos desafios surgiram. Mesmo com as dificuldades experimentais encontradas, os resultados obtidos durante o processo de doutoramento foram promissores e vão contribuir para o desenvolvimento futuro de pesquisas com essa temática no LabNano.

Tem-se perspectiva de continuar a carreira de pesquisadora nas áreas de fotoquímica e espectroscopia, além de possíveis contribuições para esse trabalho no LabNano. Dentro desse contexto, as perspectivas futuras de continuidade desse trabalho de doutorado se concentram em concluir as caracterizações e processos de fotodegradação que não foram realizados, além de aprimorar a síntese das nanopartículas de cobre e dos catalisadores híbridos metal-pentóxido de nióbio. Dentre as principais perspectivas se encontram:

- 1) Aplicar os fotocatalisadores B2 na fotodegradação de moléculas que não absorvam luz visível, como pesticidas, por exemplo, a fim de comparar com os resultados obtidos para os corantes.
- 2) Utilizar o corante azul de metileno como fotossensibilizador na fotodegradação do corante RB5, utilizando os fotocatalisadore Ag/ZnO B2.
- 3) Aplicar os fotocatalisadores com nanopartículas bimetálicas Au@Ag na fotodegradação de poluentes com o intuito de avaliar a influência do tamanho da nanopartícula na eficiência catalítica.
- 4) Aprimorar a síntese dos catalisadores híbridos metal-Nb₂O₅ para posterior aplicação em processos de fotodegradação.
- 5) Utilizar a luz solar, através de simulador solar, como fonte de irradiação visível mais viável e abundante.
- 6) Continuar a redação de artigos científicos.

Apêndice D – Produção Científica

Esse trabalho de doutoramento possibilitou a publicação de um artigo científico e dois trabalhos estão em fase final de revisão para publicação:

SANTOS, P. B.; SANTOS, J. J.; CORRÊA, C. C.; CORIO, P.; ANDRADE, G. F. S. Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**. v.371, p.159 - 165, 2019.

SANTOS, P. B.; ANDRADE, G. F. S. Catalytic performance of ZnO and Ag/ZnO photocatalysts in photodegradation under visible light of cationic and anionic dyes monitored by electronic and vibrational spectroscopies (**fase final de redação e revisão**)

SANTOS, P. B.; SANTOS, H. F. dos; ANDRADE, G. F. S. Photodegradation mechanism of the RB5 dye: an spectroscopic and theoretical study. (**fase final de redação e revisão**)

Apresentação em congresso:

Os resultados do artigo publicado foram apresentados oralmente na 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Local: São Paulo; Cidade: São Paulo; Evento: 46th World Chemistry Congress of International Union of pure and applied Chemistry and 40th Annual meeting of Sociedade Brasileira de Química; 2017; Inst.promotora: IUPAC e SBQ.

Outros trabalhos publicados:

MILÁN-GARCÉS, E. A.; GEORGOPOULOS, S. L.; **SANTOS, P. B.**; SATO, F.; SANT'ANA, A. C.; ANDRADE, G. F.S.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Probing ring contraction and decarboxylation of Rhodizonate and the influence of Cu (II) using surface-enhanced Raman Scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.51, p.256 - 263, 2020.

SANTOS, P. B.; FRANCO, D. F.; MACHADO, T. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C.; SILVA, M. A. P. The coacervate route for polyphosphate glasses preparation. **SN Applied Sciences**, v.2, p.1 - 9, 2020.