

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Kleber de Souza Silva

Síntese e caracterização de fotocatalisadores plasmônicos híbridos Au@Ag/Nb₂O₅ para aplicação na fotodegradação de corantes utilizando fontes de radiação visível e UV.

Juiz de Fora

2023

Kleber de Souza Silva

Síntese e caracterização de fotocatalisadores plasmônicos híbridos Au@Ag/Nb₂O₅ para aplicação na fotodegradação de corantes utilizando fontes de radiação visível e UV.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Físico-química

Orientador: Gustavo Fernandes Souza Andrade

Juiz de Fora

2023

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

Silva, Kleber de Souza.

Síntese e caracterização de fotocatalisadores
plasmônicos híbridos Au@Ag/Nb₂O₅ para aplicação
na fotodegradação de corantes utilizando fontes de
radiação visível e UV /

Kleber de SouzaSilva. -- 2023.

86 f. : il.

Orientador: Gustavo Fernandes de Souza Andrade
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade
Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. Fotocatálise Plasmônica. 2. Fotocatálise Heterogênea. 3.
Cristal Violeta. 4. Reactive Black Five. 5. Nanopartículas Bimetálicas.
I. Andrade, Gustavo Fernandes de Souza, orient. II. Título.

Kleber de Souza Silva

Síntese e caracterização de fotocatalisadores plasmônicos híbridos Au@Ag/Nb₂O₅ para aplicação na fotodegradação de corantes utilizando fontes de radiação visível e UV.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Físico-química

Aprovada em 29 de setembro de 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Chiara Valsecchi

Universidade Federal do Pampa

Profa. Dra. Maria Auxiliadora Costa Matos

Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade, Vice-Chefe de Departamento**, em 29/09/2023, às 17:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Chiara Valsecchi, Usuário Externo**, em 30/09/2023, às 16:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Auxiliadora Costa Matos, Professor(a)**, em 02/10/2023, às 11:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1467020** e o código CRC **D2E03150**.

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos aos meus pais, Carlos e Raquel pelo apoio, suporte, ensinamentos, proteção e dedicação a mim, desde sempre e que sem vocês, não teria conseguido lutar para superar os desafios.

Agradeço as minhas irmãs, minhas pequenas sobrinhas e sobrinhos, que me divertem, me alegram e me ajudam a ser mais compreensivo, reflexivo. A todos membros da minha família e amigos por também me apoiarem e serem solícitos. Todos vocês me ajudaram a vencer estes últimos tempos difíceis. Meus cinco cachorrinhos bagunceiros, que me afastaram e afastam os sentimentos ruins, retribuíram e retribuem o carinho incondicional, fico com a saudade dos que perdi.

Agradeço a todos integrantes do LabNano, Flávia, Linus, Gabi, Hudson, Paulo Henrique, Daphne, Pedro, Rafael, Álvaro. Agradeço aos alunos de IC do grupo, em especial Cassiane. Agradeço-os todos pelos momentos de descontração, conversas, dicas e discussões. Agradeço a todos os componentes das equipes de manutenção e limpeza dos laboratórios.

Um agradecimento especial a Dr^a Patrícia Barros Santos por todos os ensinamentos e apoio a mim repassados durante minha formação.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr^o Gustavo Fernandes de Souza Andrade, pesquisador de excelência, de conduta íntegra e exemplar. Agradeço por ter acreditado em mim, agradeço a paciência para comigo, pelos conselhos, conversas, observações, dedicação, generosidade e por ter me concedido a oportunidade de convivência nos últimos anos, para realizar trabalhos em parceria.

Agradeço a Professora Dr^a Maria Auxiliadora e ao laboratório NUPIS por ter me recebido para a realização de experimentos.

Agradeço ao Professor Dr^o Alexandre Cuim e Kaíque pelo auxílio prestado a este projeto com as análises de DRX.

Agradeço ao laboratório de Laboratório Microscopia da Ufjf pelas imagens MEV.

Agradeço aos professores membros da banca de qualificação, Professor Dr^o Antônio Carlos Sant'ana e Professor Dr^o Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela contribuição, observações e também pelo conhecimento difundido nas reuniões de grupo, juntamente com os Professores Dr^o Gustavo Fernandes S. Andrade, Dr^a Professora Celly Miekko S. Izumi e toda equipe.

Agradeço aos componentes da banca de defesa pelas sugestões e contribuições.

Agradeço a UFJF, as agências de fomento da Petrobrás pela concessão da bolsa de mestrado, e também a CAPES, FAPEMIG e CNPq por apoiar financeiramente o grupo de pesquisa do qual fiz parte.

RESUMO

Este trabalho consistiu na síntese e caracterização de fotocatalisadores plasmônicos para a aplicação da fotodegradação dos corantes cristal violeta (CV) e *Reactive black 5* (RB5) com o emprego de fontes de irradiação na região do visível e do UV. Para a construção do fotocatalisador foram empregadas nanopartículas bimetálicas estruturadas do modo core@shell de Au@Ag associadas ao semicondutor comercial pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), visando produzir o fotocatalisador plasmônico híbrido Au@Ag/Nb₂O₅. Para a caracterização dos materiais sintetizados foram utilizadas as técnicas espectroscópicas UV-VIS, Raman, SERS, MEV, DRX de policristais, DLS e potencial- ζ . Os testes de fotodegradação e fotólise foram monitoradas pelas técnicas espectroscópicas UV-VIS, Raman e SERS para ambos os corantes estudados. Como respostas, as técnicas empregadas permitiram constatar que ambos os corantes nas condições testadas, com e sem alteração de pH não sofreram fotólise durante o tempo de exposição às fontes de radiação utilizadas. Foi possível constatar que o semicondutor comercial utilizado como referência e matriz para a obtenção dos fotocatalisadores plasmônicos híbridos foi capaz de degradar o corante CV com a presença de radiação incidente; entretanto, a mesma degradação não se verificou quando o corante testado foi o RB5. Com os fotocatalisadores plasmônicos sintetizados também foi verificada a degradação do corante CV, sendo estudados em termos de eficiência catalítica, o efeito da concentração e do tamanho das nanopartículas bimetálicas. Foram observadas eficiências catalíticas superiores ao processo fotocatalítico com o Nb₂O₅ comercial, com os fotocatalisadores plasmônicos híbridos sintetizados de maiores concentrações de nanopartículas nos testes fotocatalíticos com o corante CV, com cerca de até 11% a mais de eficiência. Não foi observada a degradação do corante RB5 com os fotocatalisadores sintetizados.

Palavras-chave: Fotocatálise Plasmônica. Fotocatálise Heterogênea. Cristal Violeta. Reactive Black Five. Nanopartículas Bimetálicas.

ABSTRACT

This work consisted in the synthesis, characterization of plasmonic photocatalysts for the application of photodegradation of violet crystal (VC), reactive black five (RB5) dyes using visible, and UV radiation sources. For the construction of the photocatalyst, bimetallic nanoparticles structured in core-shell mode with the commercial semiconductor niobium pentoxide Nb_2O_5 were employed, aiming to produce the hybrid plasmonic photocatalyst $\text{Au@Ag/Nb}_2\text{O}_5$. For the characterization of the synthesized materials, UV-VIS, RAMAN, SERS, SEM, polycrystal XRD, DLS and potential- ζ spectroscopic techniques were performed. The photodegradation and photolysis tests were monitored by UV Raman and SERS spectroscopic techniques for both dyes studied in this project, CV and RB5. As responses to the techniques employed it was possible to verify that both dyes under the conditions tested, with change and unchanged pH, did not undergo photolysis during the exposure time to the radiation sources used. It was possible to verify that the commercial semiconductor used as reference and matrix to obtain the hybrid plasmonic photocatalysts was able to degrade the CV dye in the presence of incident radiation; however, the same degradation was not verified when the dye tested was RB5. The degradation of CV dye was also verified with the synthesized plasmonic photocatalysts, and the effect of concentration and size of the bimetallic nanoparticles was studied in terms of catalytic efficiency. Higher catalytic efficiencies were observed than the photocatalytic process with pure Nb_2O_5 , with the hybrid plasmonic photocatalysts synthesized with higher concentrations of nanoparticles in the photocatalytic tests with the CV dye, with up to 11% more efficiency. The degradation of the RB5 dye was not observed with the synthesized photocatalyst materials.

Keywords: Photocatalysis Plasmonics. Photocatalysis Heterogeneous. Violet Crystal. Reactive Black Five. Bimetallic Nanoparticles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Classificação dos corantes, baseada em metodologia de aplicação, fonte de obtenção e estrutura química.....	15
Figura 2	– Estrutura química do corante cristal violeta.....	17
Figura 3	– Exemplos de corantes monoazo, diazo e triazo.....	17
Figura 4	– Esquema de degradação do azocorante <i>metanil yellow G</i>	18
Figura 5	– Processos empregados de degradação de corantes estudados atualmente.....	19
Figura 6	– Ativação do semicondutor pela irradiação de luz.....	21
Figura 7	– Fases cristalinas do Nb_2O_5 e a relação com a temperatura de cristalização.....	23
Figura 8	– Esquema do fenômeno de espalhamento de luz tanto elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh quanto inelástico, espalhamento Raman.....	24
Figura 9	– Ressonância de plasmon de superfície.....	28
Figura 10	– Representação simplificada do mecanismo químico, transferência de carga.....	29
Figura 11	– Esquema com vantagens e fenômenos produzidos na fotocatalise plasmônica que propiciam maior eficiência catalítica e menores fontes energéticas de ativação.....	31
Figura 12	– Mecanismos de decaimento não radiativo e radiativo.....	32
Figura 13	– Esquema de transferência de elétrons por contato entre metal e semicondutor.....	33
Figura 14	– Redução do sal de ouro para a formação de AuNps.....	36
Figura 15	– Esquema geral da síntese dos fotocatalisadores plasmônicos híbridos.....	38
Figura 16	– Espectros UV-VIS normalizados para as AuNps sintetizadas.....	43
Figura 17	– Distribuição de tamanho hidrodinâmico por intensidade de espalhamento para as sínteses de AuNps.....	44
Figura 18	– Distribuição de tamanho do diâmetro hidrodinâmico das AuNps.....	45
Figura 19	– Espectros UV-VIS para as Au@AgNps.....	47

Figura 20	– Distribuição média do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas sintetizadas.....	48
Figura 21	– Espectro de extinção dos fotocatalisadores plasmônicos produzidos.....	49
Figura 22	– Espectro de emissão das fontes no visível e no UV.....	50
Figura 23	– Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.....	51
Figura 24	– Difratomogramas para os catalisadores híbridos plasmônicos e pentóxido de nióbio comercial, comparados aos arquivos CIF do Nb ₂ O ₅ e da Ag, conforme indicado.....	53
Figura 25	– Espectros Raman dos fotocatalisadores plasmônicos e semicondutor comercial.....	54
Figura 26	– Espectro de refletância difusa e determinação do <i>band gap</i> via equação de Kubelka-Munk.....	56
Figura 27	– Determinação do potencial de carga zero do Nb ₂ O ₅ em função do pH.....	58
Figura 28	– Espectro de absorção do corante CV obtidos nos testes de fotólise e diferentes condições.....	59
Figura 29	– Monitoramento da fotodegradação do CV com o Nb ₂ O ₅ por UV-VIS nos intervalos de tempo indicados em cada figura.....	61
Figura 30	– Razão das absorbâncias A/A_0 em função do tempo para o corante CV.....	64
Figura 31	– Monitoramento por espectroscopia no UV-VIS do processo de fotodegradação do CV com os fotocatalisadores plasmônicos 0xA16 e 0xB41.....	66
Figura 32	– Ajustes cinéticos e constantes de velocidade obtidos para as amostras 0xA16, 0xB41 e Nb ₂ O ₅ atuando como fotocatalisadores da degradação do CV, conforme indicado.....	67
Figura 33	– Espectros Raman e SERS do corante CV referentes ao teste de fotólise.....	68
Figura 34	– Espectros SERS do corante CV referentes aos testes de degradação com o Nb ₂ O ₅ comercial e com os catalisadores plasmônicos 0xA16 e 0xB41.....	70

Figura 35	– Espectro de absorção do corante RB5 em função do tempo durante os testes de fotólise.....	72
Figura 36	– Gráfico da razão A/A_0 em função do tempo de irradiação no visível para o monitoramento dos testes de fotodegradação do RB5.....	73
Figura 37	– Espectros SERS para alíquotas dos testes com o RB5.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Concentrações de Au@AgNps total estipuladas nos fotocatalisadores.....	39
Tabela 2	– Catalisadores plasmônicos e seus respectivos códigos.....	39
Tabela 3	– Determinação dos valores de <i>band gap</i>	56
Tabela 4	– Constantes de velocidade determinadas no tempo de 420 minutos.....	67
Tabela 5	– Atribuição vibracional SERS para o corante cristal violeta, <i>laser</i> 632,8 nm.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-HMB	Ácido 4-mercaptobenzóico
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
AgNps	Nanopartículas de prata
Au@AgNps	Nanopartículas bimetálicas com núcleo de ouro e recobertas por prata
AuNps	Nanopartículas de ouro
CV	Cristal violeta
E_{bg}	Energia de <i>band gap</i>
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POA	Processos oxidativos avançados
Pzc	Ponto de carga zero
RB5	<i>Reactive Black Five</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultra Violeta – visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CORANTES	15
1.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	19
1.3	PENTÓXIDO DE NIÓBIO	22
1.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN E SERS	23
1.5	FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA	30
2	OBJETIVOS	34
2.1	OBJETIVOS GERAIS	34
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3	METODOLOGIA	35
3.1	REAGENTES E SOLVENTES	35
3.2	PARTE EXPERIMENTAL	35
3.2.1	Síntese de nanopartículas de ouro	35
3.2.2	Síntese de nanopartículas <i>core@shell</i> de Au@Ag	36
3.2.3	Síntese dos catalisadores plasmônicos híbridos Au@Ag/Nb₂O₅.....	37
3.2.4	Testes de estabilidade e de fotodegradação dos corantes sob irradiação visível e UV-VIS.....	40
3.3	EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	CARACTERIZAÇÃO NANOPARTÍCULAS DE OURO	43
4.2	CARACTERIZAÇÃO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au@Ag.....	45
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Au@Ag/Nb ₂ O ₅	48
4.4	TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE CRISTAL VIOLETA..	58
4.5	TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5.....	71
5	CONCLUSÕES	76
5.1	PERSPECTIVAS PARA A EXTENSÃO DO TRABALHO.....	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil é uma das atividades econômicas mais importantes na atualidade (GHALY *et al.*, 2014). A atividade têxtil tem a China como o principal produtor e exportador de insumos, principalmente fibras sintéticas, além de cerca de 65% do mercado global de produção de roupas (JUANGA-LABAYEN; LABAYEN; YUAN, 2022). Em parâmetros nacionais, estima-se que no Brasil o setor empregue 1,5 milhões de trabalhadores diretamente e 6 milhões indiretamente (ABIT, 2017). Esses empregos abrangem funções que não necessitam de qualificação e funções com mão de obra especializada, principalmente em processos de tingimento complexos (RAJA *et al.*, 2019).

O setor consome intensivamente corantes para tingimento e estima-se que cerca de 10⁴ toneladas de corantes sejam utilizadas anualmente na indústria têxtil (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Entre as atividades desempenhadas em uma indústria têxtil, em relação ao impacto ambiental gerado, as etapas de tingimento e tinturaria são críticas, devido à baixa eficiência de fixação de muitos tipos de corantes em tecidos. O setor têxtil é poluidor de recursos hídricos e da atmosfera, estima-se que o setor têxtil voltado para a produção de roupas seja responsável por 10% das emissões globais de CO₂, além de ser marcado pelo alto consumo de água, com cerca de 1,5 trilhões de litros consumidos por ano, sendo responsável por 20% da poluição das águas utilizadas nos setores industriais (NIINIMÄKI *et al.*, 2020). Os oceanos também sofrem com resíduos e subprodutos gerados que atingem o ambiente marinho, principalmente por se tratar de resíduos resistentes à degradação (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Estima-se que para uma indústria que processe em média 8000 kg de tecidos por dia, são necessários o consumo de 1,6 milhões de litros de água, sendo cerca de 16% destinados ao processo de tinturaria, com 30 a 50 L de água por quilograma de tecido (KANT, 2012). Para os azocorantes, a faixa de não fixação às fibras estão estimadas entre 15% e 50%, que podem ser liberados como resíduos nos efluentes sem tratamentos, a depender da empresa (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Além dos corantes, são empregados nos processos de tingimento uma série de substâncias químicas auxiliares, como surfactantes, ácidos, bases, eletrólitos, agentes quelantes e amaciadores, entre outras inúmeras classes de substâncias (CHEQUER *et al.*, 2013). Essas substâncias visam aumentar a eficiência dos processos de tingimento, mas aumentam também a complexidade dos resíduos contidos nos efluentes (RAMOS *et al.*, 2021). Dentre os fatores relacionados a contaminação dos efluentes têxteis, nos parâmetros alterados de qualidade da água, têm-se os físico-químicos, pH, oxigênio dissolvido, demanda química de oxigênio DQO, demanda

bioquímica de oxigênio DBO, sólidos totais, metais pesados tóxicos entre outras espécies químicas adicionadas nos processos ou geradas como subproduto (AL-TOHAMY *et al.*, 2022).

As consequências da liberação dos corantes nos recursos hídricos, sendo moléculas resistentes e de difícil biodegradação, (AJMAL *et al.*, 2014), envolvem a bioacumulação no ecossistema aquático e na cadeia alimentar de microrganismos aquáticos a peixes (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020). Eventualmente consumidos, afetam a saúde humana, principalmente dos grupos populacionais que utilizam destas águas como fonte de subsistência, além de muitos serem mutagênicos e carcinogênicos (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020). Além do consumo alimentar, as populações adjacentes estão sujeitas à contaminação em suas tarefas domésticas. Em relação ao nosso país, é importante notar que o cenário nacional de universalização do acesso à água potável sempre foi um objetivo necessário, já que documentos oficiais apontam que 84% dos cidadãos no Brasil têm acesso à água potável; entretanto, a faixa complementar corresponde a 35 milhões de brasileiros sem acesso a água adequada para o consumo, segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), de 2018.

Ante a evolução da problemática ambiental, a necessidade de intervenção para a eliminação ou atenuação dos efeitos da atividade industrial têxtil é um dos desafios críticos (GARDAS; RAUT; NARKHEDE, 2018). Perante a óptica da exploração dos recursos naturais de modo sustentável, a necessidade de preservação ambiental e climática torna-se conflitante com a demanda crescente por produção devida à urbanização e crescimento populacional.

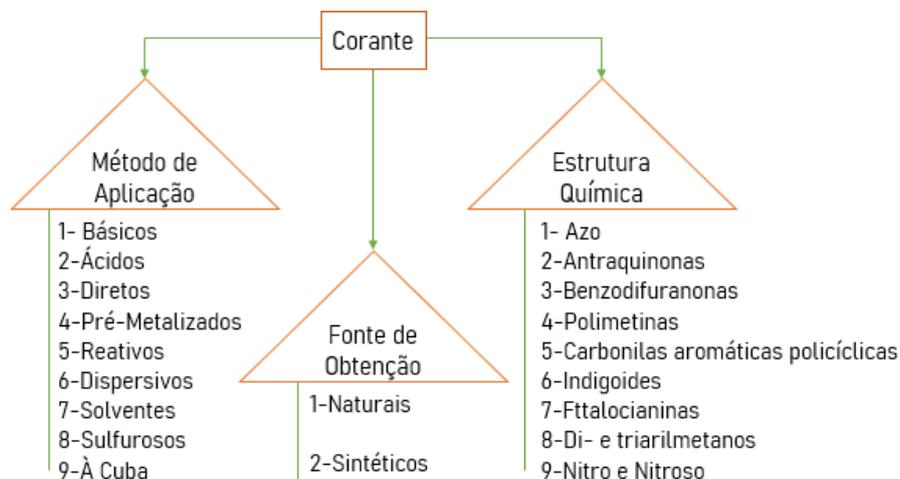
Abordando os impactos gerados por corantes, o desafio crucial é o desenvolvimento de técnicas que sejam viáveis e efetivas na remoção ou degradação dos corantes para fazer frente ao grande volume de efluentes gerados (MEENA *et al.*, 2019).

Apresentados os conceitos socioambientais envolvidos, esse trabalho visa utilizar uma das metodologias de atenuação de impactos ambientais provenientes de contaminações por corantes disponíveis na literatura, a fotocatalise plasmônica. Esta é uma promissora técnica, que utiliza materiais híbridos de nanopartículas plasmônicas e materiais semicondutores, que são a base para a reprodução de uma série de fenômenos físico-químicos e que culmina inúmeras de vantagens procedimentais, que estão discutidas à diante neste texto. A seguir é feita uma introdução sobre os corantes em estudo e a aplicação dos materiais híbridos em fotocatalise heterogênea.

1.1 CORANTES

Corantes são uma classe de moléculas com ampla classificação: são divididos entre naturais e sintéticos, classificados de acordo com a estrutura química, modo de aplicação e fixação, entre os exemplos mais difundidos (BERRADI *et al.*, 2019; SARDAR *et al.*, 2021), esquematizado na Figura 1. São definidos como substâncias intensamente coloridas ou fluorescentes, que possuem a capacidade de conferir cor a um substrato através da absorção seletiva da luz visível, na região entre 380 e 780 nm (PAVITHRA *et al.*, 2019). Os corantes naturais são derivados de minerais, animais e insetos, vegetais, frutas e raízes e possuem a vantagem de serem biodegradáveis. Corantes sintéticos, os mais empregados nas indústrias têxteis, são compostos orgânicos ou inorgânicos que foram desenvolvidos para substituírem os corantes naturais, com as vantagens de eficiência de tingimento e resistência à degradação, porém ao custo de serem mais tóxicos à saúde humana e aos ecossistemas (SARDAR *et al.*, 2021). Em termos de uso industrial, os corantes não se restringem ao setor têxtil, sendo empregados no setor alimentício, gráfico, cosmético, farmacêutico, entre outros (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). E no setor têxtil estão empregados em processos de acabamento, tingimento e estampagem, entre outros, onde os principais substratos têxteis consumidos nas indústrias são os naturais, sintéticos e mistos, como seda, lã, poliésteres, nylon, poliuretano, poliacetato entre outros (BERRADI *et al.*, 2019).

Figura 1 – Classificação dos corantes, baseada em metodologia de aplicação, fonte de obtenção e estrutura química.



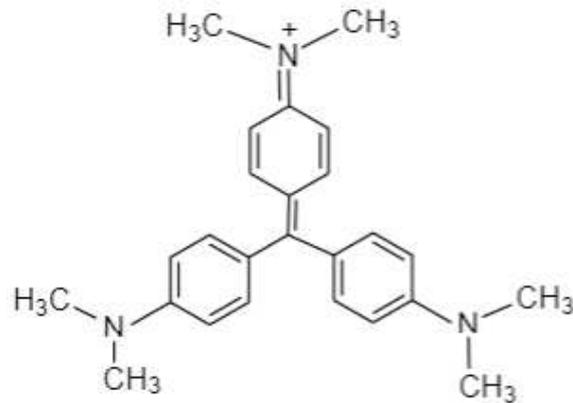
Fonte: Adaptado de Sardar *et al.* (2021).

Na classificação dos corantes baseada no método de aplicação, uma importante diferenciação está na capacidade de solubilização dos corantes em água, os corantes do tipo vat, solvente, de enxofre, e dispersivos são corantes insolúveis em água, enquanto as classes complementares são solúveis e apresentam carga, como os corantes básicos catiônicos e os aniônicos (SAMSAMI *et al.*, 2020). Por outro lado, a classificação pela estrutura química, Color Index (C.I.), apresenta vantagens, como descrito por Gregory (1990): fácil identificação do corante com os grupos que possuem características e propriedades próprias e terminologias em comum entre químicos e outros profissionais especializados em corantes. Nessa classificação, os corantes são divididos em função dos principais grupos cromóforos presentes na estrutura química.

Os grupos cromóforos são responsáveis pela coloração; além destes, é marcante a presença de anéis benzênicos, insaturações e ligações conjugadas, bem como a presença de grupos auxocrômicos, que impactam na cor conferida ao substrato (NOOR; TAJ; ASHAR, 2021). Os grupos cromóforos comuns nos corantes mais empregados possuem os sítios nitro (-NO₂), nitroso (-N=O), azo (-N=N-), tiocarbonil (-C=S), carbonil (-C=O) e alcenos (-C=C-). Já os grupos auxocrômicos, que modificam a cor do corante, tem como uma de suas funções auxiliar no processo de fixação do corante no substrato. Os sítios auxocrômicos ácidos mais comuns são -COOH, -SO₃H e -OH, e entre os básicos mais comuns estão, -NH₂, -NH-R e -NR₂ (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020).

Uma classe de corantes importante que tem sido empregada nos setores têxteis são os corantes triarilmetanos. Essa é uma das classes mais antigas de corantes sintéticos produzidos, que é constituída por compostos catiônicos e também podem ser descritos como corantes ácidos. O corante cristal violeta (CV), representado na Figura 2, pertence a essa classe e é um dos corantes mais aplicados tanto no setor têxtil como em outros setores industriais, além de ter aplicações em ramos da medicina e biologia (CHERUIYOT *et al.*, 2019).

Figura 2 – Estrutura química do corante cristal violeta.

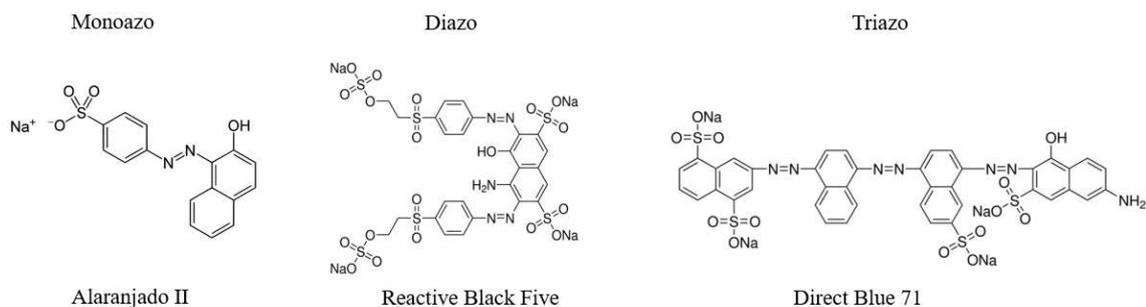


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O despejo de CV nas águas residuais traz consequências à fauna e à flora, que, além da toxicidade, interfere na capacidade de absorção da luz solar nos ecossistemas aquáticos, o que altera a atividade fotossintética de plantas e microrganismos e reduz a disponibilidade de oxigênio dissolvido no meio, afetando dinâmica de vida outros organismos (MANI; BHARAGAVA, 2016). Já para o ser humano, pode ser carcinogênico e mutagênico, pode causar problemas à saúde devido à absorção ou exposição a quantidades nocivas do corante, como problemas na pele, problemas oculares, no trato digestivo e no sistema respiratório (CHERUIYOT *et al.*, 2019).

Outra classe de corantes relevante, mais utilizada industrialmente, é a dos azocorantes, cujo exemplos de estruturas são apresentados na Figura 3, e que correspondente a 60% do total dos corantes produzidos e 70% dos corantes utilizados nas indústrias (GÜRSES *et al.*, 2016). Os azocorantes podem ser monoazo, diazo, triazo e poliazo, que são os corantes que possuem mais de três ligações -N=N- em sua estrutura.

Figura 3 – Exemplos de corantes monoazo, diazo e triazo.

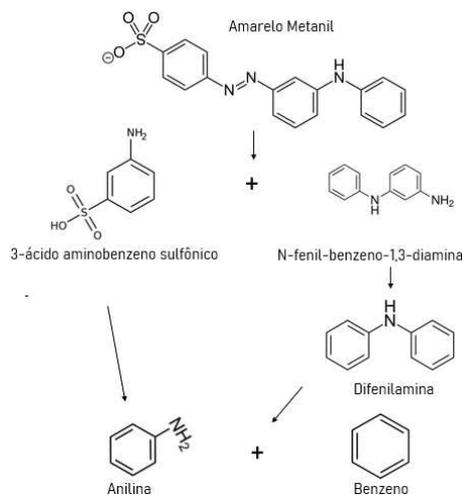


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os azocorantes são, em geral, difíceis de serem degradados em ambientes naturais. A presença de substituintes gera moléculas ainda mais complexas, não biodegradáveis, carcinogênicas, mutagênicas.

Os passos para a degradação dos azocorantes consistem, em geral, na clivagem da ligação -N=N- ou em sítios vizinhos a esta ligação. Diversos tipos de estudos sobre a clivagem da ligação azo vem sendo reportados. No estudo teórico e experimental reportado por Santos, Dos Santos e Andrade (2021), foram apresentados dados para possíveis mecanismos de degradação do corante *Reactive black 5*. Em um dos processos de descoloração investigados por Guo *et al.* (2020), foi proposto um mecanismo possível de degradação para o corante monoazo *metanil yellow G*, que envolve a clivagem da ligação azo e leva a subprodutos como anilina e benzeno (veja Figura 4). Esses subprodutos, apesar de tóxicos, são moléculas mais simples e podem ser decompostos em íons e substâncias inorgânicas em etapas subsequentes.

Figura 4 – Esquema de degradação do azocorante *metanil yellow G*.

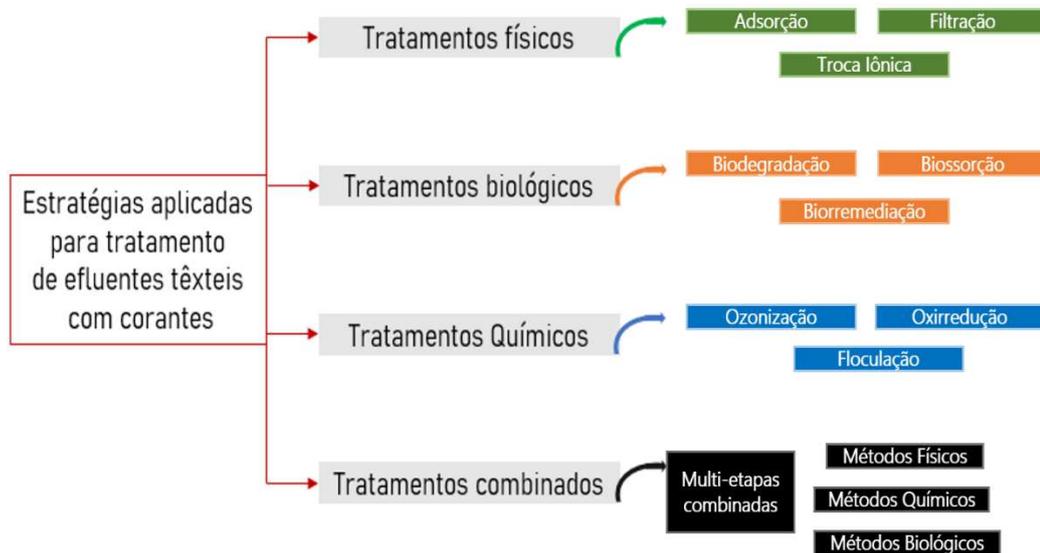


Fonte: Adaptado de Guo *et al.*(2020).

Muitos estudos sobre técnicas de remoção e degradação de corantes de efluentes vêm sendo realizados, como apresentado esquematicamente na Figura 5. Entre os principais métodos, destacam-se as técnicas de adsorção, troca iônica e filtração, que podem ser considerados processos físicos. Os métodos biológicos envolvem biossorção, processos enzimáticos, além de processos aeróbicos e anaeróbicos (VIJAYARAGHAVAN; BASHA; JEGAN, 2013; SARKAR *et al.*, 2017). Já os métodos químicos podem empregar uma variedade de materiais combinados, capazes de oxidar ou reduzir e, por consequência, destruir a molécula do corante inicial; esses métodos são uma abordagem diferente ao promover a alteração química

das substâncias. Destes fazem parte os processos oxidativos avançados, ozonização e os métodos (foto)eletroquímicos (SLAMA *et al.*, 2021).

Figura 5 – Processos empregados de degradação de corantes estudados atualmente.



Fonte: Adaptado de Slama *et al.*(2021).

1.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Algumas das principais e mais promissoras técnicas desenvolvidas que visam a degradação de poluentes como corantes, estão contidas nos processos oxidativos avançados (POA). São processos que visam a mineralização completa dos poluentes orgânicos, produzindo CO_2 , água, óxidos e outros produtos decompostos a forma inorgânica (ARAÚJO *et al.*, 2016). POAs são processos que exploram a produção de espécies químicas com alto potencial oxidativo e redutivo, como os radicais hidroxilas (OH^\bullet) que são extremamente reativos quando gerados em solução devido ao seu alto potencial de oxidação, 2,80 eV, e os radicais ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), ambos sendo capazes de atacar compostos orgânicos (ARAÚJO *et al.*, 2016). Como principais vantagens no uso da técnica, que vêm justificando todo o interesse, destacam-se a não seletividade química e o baixo custo energético. A falta de seletividade química permite degradar poluentes orgânicos de diversas classes e poluentes inorgânicos, bem como proporcionar a remoção e mineralização total de poluentes e subprodutos; já o baixo custo energético impacta na relação custo-eficiência dos processos de degradação (JEBARANJITHAM; KUMAR, 2020).

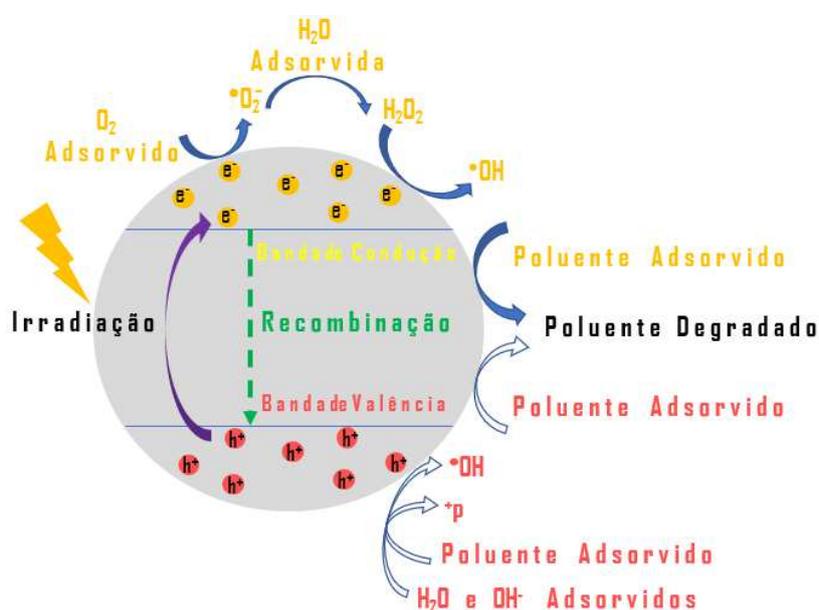
Os POA's podem envolver geração de espécies reativas de forma homogênea ou heterogênea. Na presente dissertação apenas os processos heterogêneos serão discutidos. Dito isto, os primeiros procedimentos reportados para a fotocatalise heterogênea datam da década de 1970, com o trabalho reportado por Fujishima e Honda (1972), no qual observaram a decomposição fotoeletroquímica da água utilizando dióxido de titânio como fotocatalisador. Desde então, o estudo da técnica vem evoluindo com inúmeras aplicações sendo reportadas, colocando-a como um potencial alternativo aos sistemas tradicionais para descontaminações de nsistemas aquáticos. Os materiais utilizados como catalisadores são semicondutores como, por exemplo, Nb_2O_5 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , CdS , ZnS , entre outros óxidos. Nesse tipo de sistema, o catalisador está em diferente estado físico, geralmente sólido finamente disperso, em relação à solução. A luz desempenha função primordial, induzindo a ativação do semicondutor, que por meio de absorção da luz com energia adequada é capaz de produzir substâncias químicas altamente reativas, que podem acelerar o processo de degradação do poluente (GAYA, 2014).

Os materiais semicondutores possuem uma separação entre duas regiões energéticas, a banda de valência (BV), que se caracteriza pela ocupação eletrônica até uma determinada energia para materiais sólidos, que podem ser associados de forma aproximada ao conceito molecular de HOMO (highest occupied molecular orbital) e a banda de condução (BC), região de energia para a qual os elétrons dos sólidos podem ser excitados, que pode ser associada ao conceito de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), chamada de *band gap*, E_{bg} (GAYA, 2014). Os semicondutores podem ser do tipo-n, do tipo-p, ou intrínsecos. Para o caso do uso de semicondutores do tipo-n, como os materiais TiO_2 e Nb_2O_5 , o nível de Fermi do semicondutor está situado entre a BC e a BV, mas mais próximo da BC; já para o semicondutor do tipo-p o nível de Fermi está mais próximo da BV. A existência dos tipos p e n estão relacionadas com a presença de defeitos cristalinos estruturais e eletrônicos, como os defeitos de Frenkel e Schottky, além das vacâncias, inclusão ou dopagem (GAYA, 2014).

Como pode ser visto na figura 6, incidência de radiação com energia suficiente para sobrepujar E_{bg} , promove elétrons para o nível de energia da banda de condução, deixando no nível de menor energia vacâncias, representadas por h^+ ; assim, a radiação promove a formação de pares elétron-lacuna e^-/h^+ , responsáveis por gerarem as espécies químicas com atividade catalítica em meio aquoso, como radicais hidroxilas e ânion superóxido, através da transferência de carga com espécies em solução. A eficiência catalítica do semicondutor passa pela formação de e^-/h^+ ; entretanto, o processo reverso, que implica na recombinação do elétron promovido à lacuna deixada, reduz a eficiência catalítica na superfície do material (GAYA, 2014; LEONG *et al.*, 2014). Os conjuntos de radicais gerados no ambiente reacional guiam os processos de

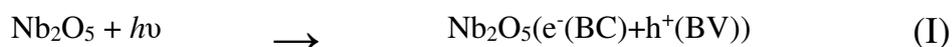
degradação dos corantes em meio aquoso, sob irradiação de energia adequada à ativação do semicondutor, mas os próprios pares formados e^-/h^+ também são capazes de promover a degradação dos poluentes (ZAKARIA *et al.*, 2020; LEONG *et al.*, 2014). A formação das lacunas, h^+ na banda de condução, também pode promover a degradação do poluente por meio da transferência de elétrons do poluente para o semicondutor, gerando uma espécie radicalar do poluente que pode conduzir a oxidação do poluente adsorvido na superfície do semicondutor (LEONG *et al.*, 2014).

Figura 6 – Ativação do semicondutor pela irradiação de luz.



Fonte: Adaptado de Leong *et al.*(2016).

Uma proposta para o mecanismo de reações de ativação dos semicondutores, apresentadas aqui para o exemplo do Nb_2O_5 , é apresentada nas Equações do quadro 1 (I-X) para a degradação de poluentes orgânicos (ZAKARIA *et al.*, 2020); nessa proposta, os radicais hidroxila são inicialmente produzidos pela presença das lacunas geradas na banda de valência. O O_2 dissolvido em solução recebe elétrons promovidos para a banda de condução, resultando na formação do radical ânion superóxido $O_2^{\cdot-}$, que acaba por produzir mais radicais hidroxilas, os quais degradam os corantes.





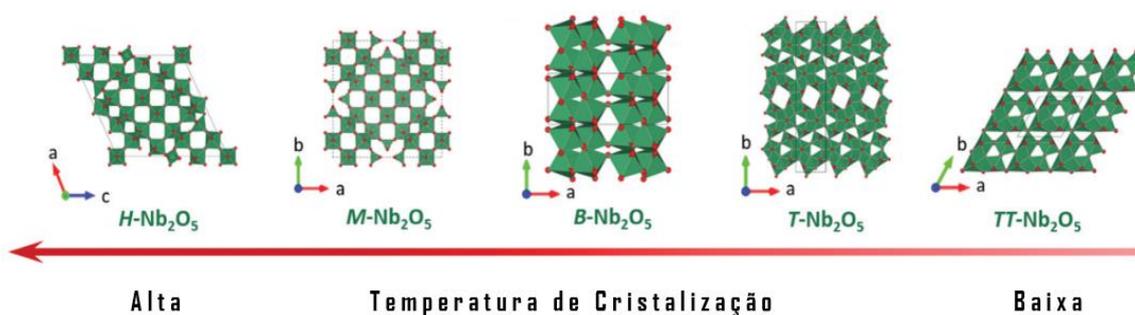
(1)

1.3 PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O nióbio é um elemento que é encontrado na natureza na forma de minerais, muitas vezes denominados como terras raras, que desperta crescente interesse científico devido a diversas propriedades físico-químicas manifestadas pelo elemento, como o alto ponto de fusão, resistência à corrosão e supercondutividade (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Entre as formas de óxidos de nióbio, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), é a forma termodinamicamente mais estável (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). O Nb_2O_5 possui propriedades mecânicas e físico-químicas de interesse, além de tipicamente ser um sólido branco não tóxico (SU *et al.*, 2021).

Este óxido possui uma grande diversidade estrutural, relativa à conformação e arranjo das suas células cristalinas, incluindo fases que vão de amorfos até polimorfos, que dependem da temperatura de obtenção do óxido. As principais fases cristalinas são a fase T (ortorrômbica), TT (pseudo-hexagonal), M e P (tetragonais) e também as fases B, H, N, R e Z (monoclínicas) (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). A fase H é considerada a termodinamicamente mais estável, porém só é obtida a temperaturas superiores a 900°C (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Outras fases muito estudadas estão a T e a TT, que são formadas a temperaturas inferiores, sendo a fase T obtida a partir de $550\text{-}600^\circ\text{C}$ e a TT abaixo disto (SHEN *et al.*, 2021), como representado na Figura 7. Em geral, estas estruturas são baseadas em conformações octaédricas NbO_6 variando o grau de distorção, NbO_7 poliédricos e NbO_4 tetraédricas.

Figura 7 – Fases cristalinas do Nb_2O_5 e a relação com a temperatura de cristalização.



Fonte: Adaptado de Shen *et al.*(2021).

Contextualizando em termos de reservas mineralógicas, as principais reservas de nióbio disponíveis estão no Brasil, além do país ser o maior produtor e exportador do metal (DOS SANTOS *et al.*, 2019). Dentro deste contexto, inúmeros estudos têm sido reportados visando a aplicação deste elemento e seus óxidos, cujas propriedades podem ser estratégicas para o desenvolvimento de novos materiais, técnicas e tecnologias.

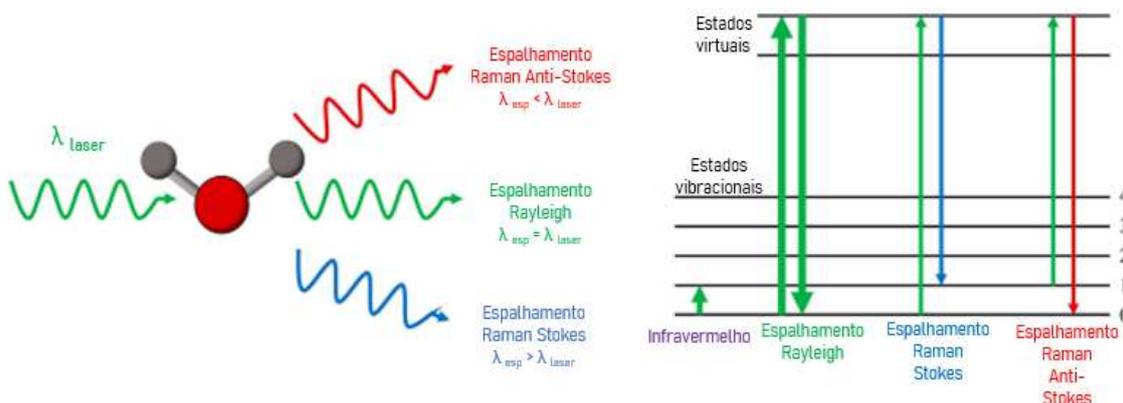
Entre as aplicações tidas como promissoras na literatura, o interesse no emprego do Nb_2O_5 e suas distintas fases cristalinas vem apresentando resultados promissores quanto a aplicação em fotocatalise heterogênea. Em umas inúmeras condições de testes catalíticos, os resultados avaliados de eficiência indicam que o uso do Nb_2O_5 tem se mostrado eficiente para a remoção de poluentes orgânicos (ÜCKER *et al.*, 2021). Os índices de degradação podem depender da fase cristalinas do Nb_2O_5 analisada, que podem interferir em propriedades catalíticas, como área superficial, o grau de ordenação cristalina (ÜCKER *et al.*, 2021), a presença de defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio e nióbio, inclusões e defeitos de alinhamento das células cristalinas da rede são defeitos que podem proporcionar aumento na atividade catalítica (GOMES *et al.*, 2022), pois impactam na taxa de recombinação do par e^-/h^+ suprimindo a recombinação dos pares formados.

1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN E SERS

Essa seção apresenta uma introdução sobre as técnicas espectroscópicas Raman e SERS, que são baseadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Uma técnica de caracterização de materiais relevante é a espectroscopia Raman, reportada experimentalmente no início do século XX por Chandrasekhara Venkata Raman, o que conferiu ao pesquisador o Prêmio Nobel em Física de 1930. Em ambas as técnicas, baseadas no espalhamento Raman, o fenômeno físico observado é o de espalhamento inelástico da radiação incidente, onde a

radiação utilizada é monocromática. Em geral, como fonte de radiação são utilizados lasers com linhas de excitação na região do visível e infravermelho próximo (FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002). A incidência deste tipo de radiação resulta em dois tipos de espalhamento de luz, devido à interação com as moléculas, o espalhamento elástico e inelástico, que são mostrados esquematicamente na Figura 8. No espalhamento elástico, chamada de Rayleigh, não há alterações na energia do fóton; entretanto, no espalhamento inelástico, que constitui o efeito Raman, são observadas modificações desta propriedade física na radiação espalhada em relação à radiação incidente, onde a diferença de energia corresponde a transições vibracionais (DAS; AGRAWAL, 2011; LIU *et al.*, 2022).

Figura 8 – Esquema do fenômeno de espalhamento de luz tanto elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh quanto inelástico, espalhamento Raman.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*(2022).

Em todos os espalhamentos considerados, a radiação incidente promove a perturbação da molécula para estados virtuais, não próprios. No espalhamento Rayleigh, a molécula inicialmente em um estado vibracional e eletrônico fundamental espalha luz e, ao espalhar um fóton com a mesma energia que a incidente, retorna do estado virtual para o mesmo nível vibracional. No espalhamento Raman a radiação incidente interage de modo que a energia espalhada seja diferente da inicial, isto pode ocorrer de dois modos, que alteram o estado vibracional da molécula. Esses modos são conhecidos como espalhamento Stokes e anti-Stokes, nos quais os fótons são espalhados com menor e maior frequência que a radiação incidente, respectivamente, devido diferenças entre os estados vibracionais inicial e final. No espalhamento Stokes, o fóton colide com a molécula no estado vibracional fundamental, porém, ao espalhar a luz, retorna para um nível vibracional excitado, retendo parte da energia do fóton. A diferença de energia entre os níveis é detectada pelos equipamentos Raman na forma de

bandas, que são tomadas em relação à energia incidente. No espalhamento anti-Stokes, a molécula se encontra inicialmente em um nível vibracional excitado e, ao espalhar a luz, fica no nível vibracional fundamental. Logo, devido à menor população dos estados vibracionais excitados, em um espectro Raman as bandas Stokes são mais intensas que as bandas anti-Stokes.

O efeito Raman está ligado à geração de momento de dipolo induzido (\vec{p}) pela incidência de campo elétrico da radiação incidente sobre uma molécula. Esse efeito pode ser retratado classicamente pela equação 2, onde α é a polarizabilidade da molécula.

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2)$$

Considerando um modelo de modos normais de vibração, a polarizabilidade pode ser expressa em função de uma coordenada normal (q) e é possível escrever a expressão para o momento dipolo induzido de modo abrangente, como pode ser visto na equação 3.

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v) t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v) t] \} \quad (3)$$

No primeiro termo da equação 3 pode-se observar o termo referente ao espalhamento Rayleigh, no segundo e terceiro termos, as radiações espalhadas com energia maior que a incidente ($\nu_0 + \nu_v$), o espalhamento anti-Stokes, e o termo de energia espalhada com energia menor que a incidente ($\nu_0 - \nu_v$), o espalhamento Stokes. Fica nítido que para haver espalhamento inelástico é necessário que o termo $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0$ seja diferente de zero, indicando que deve haver variação da polarizabilidade com a coordenada q em torno da posição de equilíbrio (SALA, 2008).

Para a discussão acima, os parâmetros envolvidos foram classicamente descritos. Para o modelo quântico a interpretação possibilita obtenção de informações acerca da intensidade e de outra regra de seleção. Para isto, o momento de transição induzido pode ser rescrito de acordo com a equação 4.

$$P_{ij} = (\alpha_{ij})_{mn} \cdot E_j \quad (4)$$

Onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ são os componentes do tensor da polarizabilidade, ij são as coordenadas de direção e mn são estados vibracionais, e P_{ij} e E_j são componentes do momento de dipolo induzido e do campo elétrico, respectivamente. O tensor polarizabilidade pode ser escrito em forma de integrais que envolvem os estados m e n , em suas respectivas coordenadas ij e as respectivas funções de onda Ψ_m e Ψ_n representando estes estados. Para haver a atividade Raman é necessário que pelo menos uma destas integrais em coordenadas ij sejam diferentes de zero (SALA, 2008), de acordo com a equação 5.

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \neq 0 \quad (5)$$

A polarizabilidade pode ser rescrita em termos de uma série de Taylor e em função da coordenada normal q , assim ela assume a forma apresentada na equação 6, considerando-se apenas os termos iniciais:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (6)$$

Substituindo a expansão em série da expressão 6 na equação 5, que envolve o tensor polarizabilidade $(\alpha_{ij})_{mn}$, chega-se à equação 7:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq}\right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (7)$$

Verifica-se que a primeira integral é nula, visto que a transição envolve dois estados vibracionais diferentes e por ortogonalidade entre as funções de onda, a integral do produto $\Psi_m \Psi_n$ é nula. Assim, para que o efeito Raman seja observado é necessário que o próximo termo seja diferente de zero, resultando nas regras de seleção fundamentais para a espectroscopia Raman (SALA, 2008). Por isto, na primeira regra de seleção, $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ deve ser diferente de zero, significando que deve haver variação na polarizabilidade em função da vibração em torno do ponto de equilíbrio, como o modelo clássico já permitiu verificar. Além disto, para a integral ser diferente de zero é necessário que haja diferença de paridade entre as funções Ψ_m e Ψ_n resultando em uma segunda regra de seleção, na qual as transições vibracionais devem ser para níveis consecutivos, ou seja, $\Delta v = \pm 1$. A intensidade do sinal Raman depende do tensor de

polarizabilidade, expresso pelo seu valor ao quadrado, denominado probabilidade de transição (SALA, 2008), de acordo com a expressão 8.

$$I = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right)I_0v^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (8)$$

Pela expressão acima, outros atores que influenciam a intensidade são a potência da fonte de radiação, representada pelo termo I_0 , e o termo v^4 , relacionado com a frequência da radiação espalhada (SALA, 2008).

A espectroscopia Raman, apesar de amplamente difundida, tem limitações relevantes quanto à concentração das substâncias de interesse em misturas devido ao espalhamento inelástico dos fótons ser numericamente muito pequeno, e do fato de nem todos os materiais serem bons espalhadores da radiação. Para diminuir essa limitação, técnicas que proporcionam um sinal Raman intensificado foram desenvolvidas para permitir análise de uma ampla gama de materiais e proporcionaram a descobertas de mais informações que não poderiam ter sido obtidas por meio do efeito Raman normal.

Um fenômeno relacionado ao espalhamento Raman é denominado de Raman ressonante e acontece quando a frequência da radiação incidente tem energia suficiente para promover uma transição eletrônica na substância, o que significa que o estado virtual passa a ser um estado eletrônico excitado (CLARK; DINES, 1986). Isto ocasiona uma intensificação do sinal de algumas bandas, relacionadas aos modos vibracionais que compõem os orbitais moleculares do estado eletrônico excitado. O efeito Raman ressonante expandiu o uso da espectroscopia Raman, uma vez que permite que soluções com baixas concentrações de substâncias de interesse possam ser estudadas.

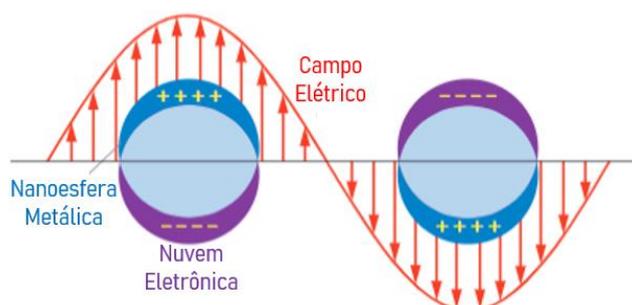
Uma das técnicas que geram a intensificação é o efeito SERS. O efeito SERS foi inicialmente observado em 1974 para piridina adsorvida em um eletrodo rugoso de prata (FLEISCHMANN *et al.*, 1974). Devido à grande intensificação no sinal do espalhamento Raman, até 10^{10} vezes, o SERS foi alvo ao decorrer das últimas décadas de inúmeros estudos visando o entendimento do fenômeno. Com o amadurecimento do conhecimento, o SERS tem se tornado uma técnica estabelecida, utilizada em diversas aplicações, como para o entendimento e monitoramento de fenômenos de adsorção, análise de espécies em baixíssimas concentrações, entre outros (FAN; ANDRADE; BROLO, 2020; HAYNES; MCFARLAND; VAN DUYNNE, 2005).

Para produzir o efeito SERS faz-se uso de nanopartículas na maior parte dos experimentos. Uma das definições mais intuitivas para nanopartículas é condizente ao seu tamanho: materiais compreendidos na escala nanométrica, entre 1 e 100 nm (OZIN; ARSENAULT; CADEMARTIRI, 2008). As propriedades manifestadas por estes materiais são dependentes de diversos fatores, como o formato, tamanho, composição, cargas elétricas superficiais e proximidade com outras nanopartículas. Entre estas propriedades, o tamanho das nanopartículas reflete-se na área superficial e em propriedades ópticas: nanopartículas menores possuem área superficial maior, entretanto as nanopartículas maiores são melhores espalhadoras de radiação (STRAMBEANU *et al.*, 2015).

Explorando as propriedades ópticas de nanopartículas de metais de cunhagem, um dos mais importantes fenômenos físicos ocorre quando há a incidência de radiação com o comprimento de onda, λ , muito maior que o raio da nanopartícula e com a frequência necessária para entrar em ressonância com uma transição coletiva dos elétrons da superfície, chamada de frequência plasmônica (LANE; QIAN; NIE, 2015).

As radiações com frequências muito abaixo ou acima da frequência plasmônica são refletidas. As frequências incidentes ressonantes com a frequência plasmônica são absorvidas (HOU; CRONIN, 2013). A oscilação dos elétrons gera dipolos induzidos oscilantes e, como consequência cria um intenso campo elétrico amplificado na superfície das nanopartículas e em regiões próximas a ela. Esta oscilação eletrônica localizada, é chamada de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR) e ocorre quando a oscilação coletiva dos elétrons da superfície do metal é excitada em função da oscilação de uma onda eletromagnética de frequência adequada (LU *et al.*, 2009), como esquematizado na Figura 9. A LSPR pode ocorrer associada a diversos modos plasmônicos, como dipolo, quadrupolo e modos multipolares consideravelmente maiores, no entanto, o modo mais notável para a aplicação no efeito SERS e em fotocatalise é o modo dipolar (MA *et al.*, 2016).

Figura 9 – Ressonância de plasmon de superfície.

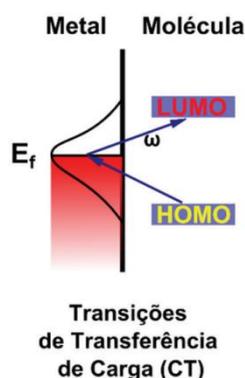


Fonte: Adaptado de Lu *et al.*(2009).

Para o entendimento do fenômeno de intensificação são atualmente aceitos dois mecanismos concomitantes, o mecanismo eletromagnético e o químico. Para o modelo eletromagnético, é proposto que a intensificação do campo elétrico próximo à superfície das nanopartículas através do fenômeno da LSPR cause um aumento da intensidade Raman (LANE; QIAN; NIE, 2015).

Já para o modelo químico, assume-se que ocorre a interação da molécula por contato com a superfície do nanomaterial, formando um complexo entre o substrato e a nanopartícula, o que promove alterações na polarizabilidade molecular (FARIA; TEMPERINI; SALA, 1999). O modelo químico apresenta três tipos de contribuições (SANTOS *et al.*, 2020): o modelo de transferência de carga, o Raman ressonante e o mecanismo químico não ressonante. Particularmente, no modelo de transferência de carga, a intensificação ocorre através da formação do complexo nanopartícula-ligante, que permite a transição de energia entre as espécies químicas, demonstrado na Figura 10. Essas transições envolvem os orbitais de fronteira HOMO-LUMO moleculares mais os elétrons do nível de Fermi das nanopartículas com energias compatíveis (SANTOS *et al.*, 2020).

Figura 10 – Representação simplificada do mecanismo químico, transferência de carga.



Fonte: Retirado de Santos *et al.*(2020).

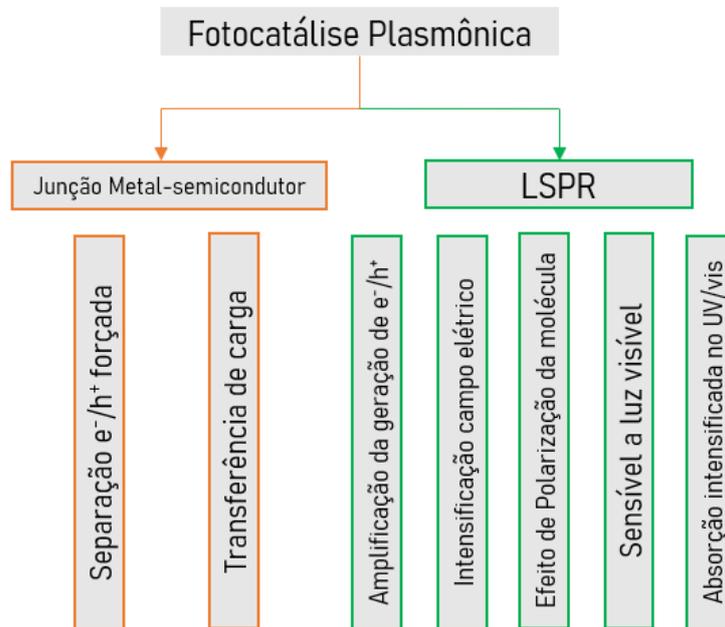
Ambos mecanismos, químico e eletromagnético são fundamentais para a espectroscopia SERS, entretanto a contribuição do mecanismo eletromagnético é pronunciável frente a intensificação proveniente do mecanismo químico, sendo considerada como principal fator de contribuição de intensificação, atingindo magnitudes altas, em torno de 10^{10} de intensificação, enquanto que a intensificação do mecanismo químico atinge magnitudes na faixa de 10^2 - 10^4 dependendo do sistema substratos-moléculas (PILOT *et al.*, 2019; SCHLÜCKER, 2014).

1.5 FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA

Na fotocatalise heterogênea, quando somente os semicondutores são os catalisadores, é necessária a irradiação de luz com energia suficiente para ocorrer a excitação associada à E_{bg} no material. Para a maioria dos materiais semicondutores, a energia de ativação se encontra na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, que corresponde apenas a uma fração pequena da energia solar que atinge o solo (ZHANG *et al.*, 2013). Induzida pela absorção e espalhamento de luz e outros fenômenos intrínsecos às nanopartículas plasmônicas, a fotocatalise plasmônica tem emergido como uma técnica promissora para a fotocatalise heterogênea, apresentando diversas características como esquematizado na Figura 11. (ABOUELELA; KAWAMURA; MATSUDA, 2021). O interesse gerado por esse fenômeno é devido ao desenvolvimento de fotocatalisadores plasmônicos híbridos, materiais que são capazes de explorar a região visível do espectro para a produção das espécies químicas radicalares, ou seja, materiais responsivos a fontes energéticas mais baratas e de maior disponibilidade, aproveitando a energia da luz solar com maior eficiência.

As nanopartículas que são adicionadas aos semicondutores, que dão origem a um fotocatalisador plasmônico híbrido, são constituídas dos metais nobres e de cunhagem como Ag, Au ou Cu. Essas nanopartículas são utilizadas porque são espalhadores da radiação incidente e produtoras do fenômeno LSPR, no qual as propriedades plasmônicas são dependentes do formato (esferas, bastões, cubos, prismas, etc.), do tamanho da nanopartícula, do próprio elemento constituinte da nanopartícula, cujos efeitos são reproduzidos na faixa de energia visível do espectro eletromagnético (ZHANG *et al.*, 2013). Elas podem estar associadas ou recobrirem a superfície do semicondutor, depositadas em finos filmes ou mesmo estruturadas no modo *core-shell*, com um núcleo metálico coberto por casca de um semicondutor.

Figura 11 – Esquema com vantagens e fenômenos produzidos na fotocatalise plasmônica que propiciam maior eficiência catalítica e menores fontes energéticas de ativação.



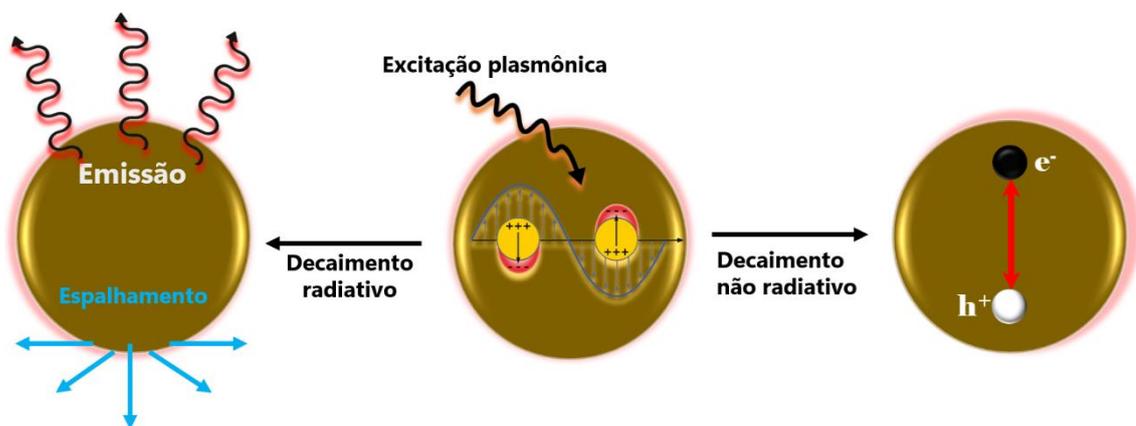
Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*(2013).

Dois mecanismos principais são considerados relevantes na fotocatalise plasmônica, os mecanismos transferência de carga, que inclui a junção entre o metal e o semicondutor, e a intensificação do campo elétrico local. Esses dois mecanismos somados incrementam a fotocatalise pelo aumento da velocidade de formação do par e^-/h^+ , que suprime o processo de recombinação, elevando a eficiência do material como catalisador, além de proporcionar absorção de fótons de comprimentos de onda maiores e o maior espalhamento da luz incidente (CUSHING *et al.*, 2012).

Entre os mecanismos contribuintes para a fotocatalise plasmônica estão os mecanismos de decaimento, cuja energia pode ser depositada no semicondutor e a escala de tempo de dissipação pode durar nano ou femtossegundos (JAIN; KASHYAP; PILLAI, 2022). Como representado na Figura 12, nos processos de decaimento radiativos, os fótons passam por um fluxo de absorção e reemissão pelas estruturas plasmônicas, do qual semicondutores podem obtê-los com maior eficiência, visto que os fótons podem permanecer disponíveis em determinada região de sua superfície por mais tempo. Associado à LSPR têm-se também os processos de decaimento não radiativo, que resultam na perda de energia por canais alternativos, como térmicos. Nesse último tipo, há a geração de elétrons quentes durante o

processo de relaxação, que possuem elevada capacidade energética, decaindo na forma de calor e que podem gerar na própria nanopartícula plasmônica os pares elétron-lacuna, devido a transições eletrônicas internas; além disso, os elétrons quentes também podem migrar do nível de Fermi do metal para a banda de condução do semiconductor. Quando metal e semiconductor estiverem em contato, os elétrons quentes devem ter energia suficiente para superar a barreira de interface entre os materiais (REDDY *et al.*, 2019).

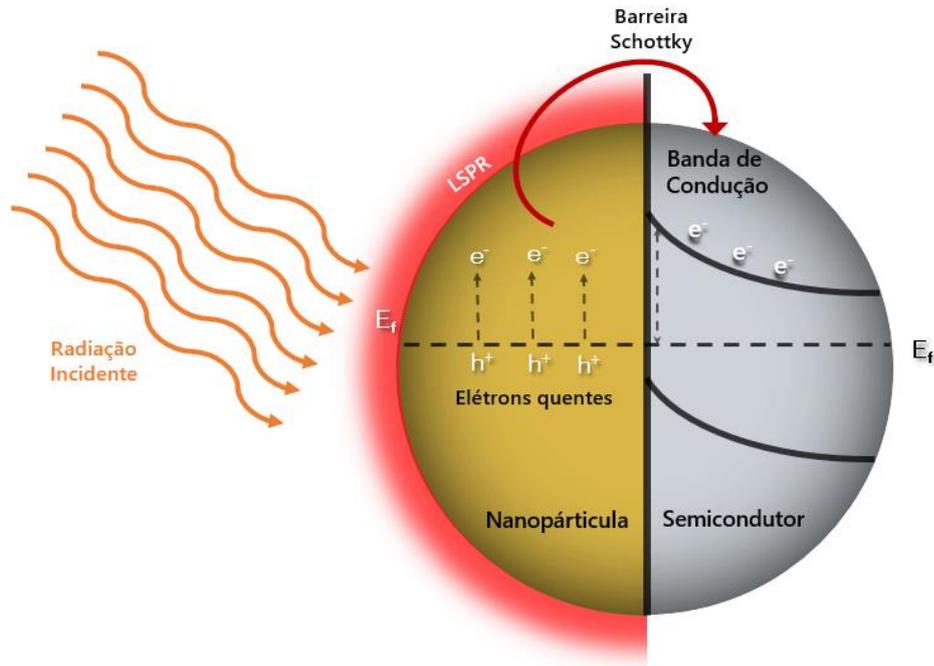
Figura 12 – Mecanismos de decaimento não radiativo e radiativo.



Fonte: Adaptado de Jain; Kashyap e Pillai (2022).

Neste mecanismo de transferência de carga, proposto por Tian e Tatsuma (2005), os elétrons excitados devido ao LSPR dos nanomateriais de cunhagem são transferidos para a BC do semiconductor, que está em contato com as nanopartículas (HOU; CRONIN, 2013; LINIC *et al.*, 2015), como ilustrado na Figura 13. Quando há um contato entre o metal e o semiconductor é formada uma barreira de interface energética chamada de barreira de Schottky. Os elétrons presentes no nível de Fermi das nanopartículas podem alcançar níveis de energia superiores devido à radiação incidente com energia apropriada e ao LSPR, produzindo buracos no metal. Os elétrons excitados com energia superior à barreira de Schottky podem ser transferidos para o semiconductor, aumentando a taxa de geração dos pares e^-/h^+ (KHANAM; ROUT, 2022).

Figura 13 – Esquema de transferência de elétrons por contato entre metal e semicondutor.



Fonte: Adaptado de Khanam e Rout (2022).

Por fim, os fotocatalisadores plasmônicos são materiais que possuem a capacidade de produção intrínseca do efeito SERS e, portanto, o fenômeno pode ser usado para caracterizar os materiais em contato com o fotocatalisador. Pode-se, assim, estudar o fotocatalisador, as substâncias precursoras e os produtos formados em diferentes estágios do processo de degradação, com a vantagem de se obterem informações vibracionais dessas substâncias.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho estão apresentados em duas seções, 2.1 e 2.2. divididos em objetivo geral e objetivos específicos.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar nanomateriais híbridos plasmônico/semicondutor e utilizar como fotocatalisadores na degradação de moléculas orgânicas de corantes, avaliando a eficiência dos processos fotocatalíticos com diferentes materiais sintetizados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar nanopartículas do tipo Au@Ag, com tamanhos variados;
- b) Associar as nanopartículas Au@Ag com o pentóxido de nióbio, produzindo o fotocatalisador híbrido Au@Ag/Nb₂O₅;
- c) Caracterizar os fotocatalisadores plasmônicos por UV-VIS, SERS, Raman, DRX, MEV, DLS e potencial-ζ;
- d) Estudar a fotodegradação dos corantes Reactive Black 5 e Cristal Violeta, utilizando fontes de radiação na região do visível e no UV e verificar o efeito da carga do corante nessa eficiência de degradação;
- e) Analisar os produtos de degradação utilizando SERS (Surface Enhanced Resonance Spectroscopy).

3 METODOLOGIA

Os solventes, reagentes, instrumentos utilizados, bem como os procedimentos experimentais adotados estão descritos e apresentados nas adiante.

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Ácido tetracloroáurico, (SigmaAldrich - 99%); Citrato de sódio, (SigmaAldrich $\geq 99,0$); Ácido ascórbico, (SigmaAldrich $\geq 99,0$ %); Nitrato de prata, (SigmaAldrich - 99,99%); Corante cristal violeta, (Vetec - 97%); Corante reactive black 5, (Sigma-Aldrich - 55%); Pentóxido de nióbio, (SigmaAldrich - 99,9%); Ácido 4-mercaptobenzóico, (Sigma-Aldrich-99%), Ácido nítrico, (Ciavicco - 65%); Ácido clorídrico, (Dinâmica 35 - 38%); Etanol, (SigmaAldrich - 99%); Hidróxido de potássio (Synth - 85%); Hidróxido de sódio (Vetec - 99%); Ácido sulfúrico, (Vetec - 95 - 98%); todas as substâncias foram utilizadas sem tratamentos adicionais. Água desionizada (18,2 M Ω cm), sistema Millipore SynergyUV.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

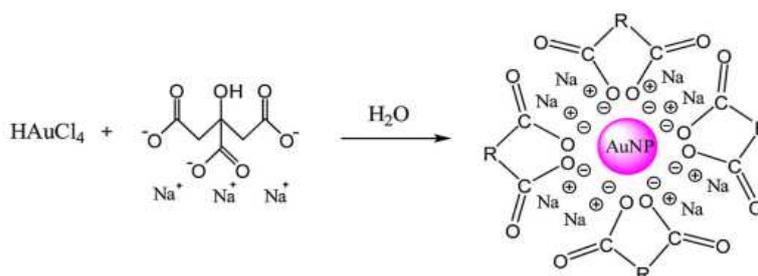
Os procedimentos experimentais para a construção dos materiais e procedimentos adotados neste trabalho estão descritos em sequência abaixo:

3.2.1 Síntese de nanopartículas de ouro

O ponto de partida deste trabalho consistiu na síntese de nanopartículas de ouro, conforme a metodologia sintética proposta por Frens (1973). Esse método possui como uma de suas características a relação inversamente proporcional entre o tamanho médio das nanopartículas com o volume de solução de citrato de sódio adicionado, que atua como agente redutor e como agente estabilizante. Além disto, a partir da síntese de Frens reportada originalmente, inúmeras metodologias sintéticas adaptadas estão reportadas na literatura. Os volumes de citrato de sódio foram utilizados para a obtenção das distribuições de tamanhos de nanopartículas de ouro especificados em 16 nm e 41 nm. Foi utilizado um aparato experimental com um balão redondo de 3 vias, sob aquecimento e refluxo, onde o precursor das nanopartículas, HAuCl₄ com concentração de 1,017% m/v foi adicionado a 50,0 mL de água. Conforme o método proposto originalmente, foi adicionada uma solução de citrato de sódio

1,0% m/v, agente redutor do sal de ouro no sistema quando a temperatura estava próxima à ebulição. Após a adição de citrato, a solução inicialmente incolor, escureceu, adquirindo tonalidade avermelhada. Atingido este ponto o sistema foi posto para resfriar em temperatura ambiente. Devido à utilização de excesso de citrato no meio reacional, a proteção da superfície das nanopartículas é feita principalmente pelo citrato restante em solução, como esquematizado na Figura 14.

Figura 14 – Redução do sal de ouro para a formação de AuNps.



Fonte: Adaptado de Zhao; Li e Astruc (2013).

Para simplificação textual, a abreviação AuNps será utilizada neste texto a partir deste ponto para se referir às nanopartículas de ouro; nanopartículas de prata serão abreviadas como AgNps, e as bimetálicas, com núcleo de Au e recobrimento de Ag, como Au@AgNps. As realizadas sínteses visando a produção de dois tamanhos de AuNps diferiram-se pela adição de volume de solução de citrato de sódio, 500 μ L e 1000 μ L, para a faixa de distribuição do maior e menor tamanho, respectivamente. É esperado que o tamanho das AuNps influencie no tamanho das nanopartículas bimetálicas finais, após a adição de prata, atuando como *seeds* de nucleação; assim, as AuNps menores gerarão menores Au@AgNps. As nanopartículas de ouro sintetizadas foram caracterizadas pelas técnicas UV-VIS, DLS, e potencial- ζ .

3.2.2 Síntese de nanopartículas *core@shell* de Au@Ag

A etapa de deposição da prata sobre AuNps, que atuam como sementes de nucleação para o recobrimento por um segundo material plasmônico, é uma das opções exploradas na literatura para a produção de nanopartículas; estruturalmente, estas nanopartículas bimetálicas podem ser construídas como *core-shell*, onde o núcleo é constituído por um metal e envolto com outro. As Au@AgNps estruturadas como *core-shell*, com o *core* constituído de Au e a *shell* por Ag, foram preparadas pelo método de suspensão coloidal de *seed* de Au. Diversas

metodologias de produção deste tipo de nanomaterial vêm sendo reportadas na literatura, como na síntese reportada por Saha, Khalkho e Deb (2021), exemplificada em parte na Figura 15. A síntese referencial para este trabalho está escrita no artigo de Zhao *et al.* (2016), com adaptações. O volume original proposto era de 25,0 mL, o que foi adaptado para um volume maior de 100,0 mL no total, mantendo a proporcionalidade dos reagentes. Inicialmente foram transferidos para o Erlenmeyer 78,0 mL de água desionizada. Foi utilizado para esse procedimento uma fração das AuNps inicialmente preparadas, adicionando-a no volume de 4,0 mL. Como agentes redutores, utilizaram-se soluções de citrato de sódio $1,0 \text{ g L}^{-1}$ (4,0 mL) e ácido ascórbico 20 mmol L^{-1} (12,0 mL), todas adicionadas a um frasco Erlenmeyer. O sistema foi posto ao aquecimento até a temperatura de 40°C , sob agitação magnética, em banho maria. Quando a temperatura estabilizou, foi adicionado 2,0 mL de AgNO_3 , 10 mmol L^{-1} , por gotejamento. O sistema foi mantido sob agitação magnética a 40°C por mais 30 min. A concentração final de Au@AgNps obtidas foi de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Para fins de construção do catalisador plasmônico, a modificação da superfície do nanomaterial visou aumentar a eficiência de interação entre as nanopartículas com o semicondutor (JIANG *et al.*, 2012; SANTOS, 2020), adicionado em etapa conseguinte. A modificação superficial foi possível pela da adição do ácido 4-mercaptobenzoico (4-HMB), concentração final em $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, solubilizado em meio básico com solução de KOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e em meio etanólico. As nanopartículas foram caracterizadas por espectroscopia UV-VIS, DLS e potencial- ζ .

3.2.3 Síntese dos catalisadores plasmônicos híbridos Au@Ag/Nb₂O₅

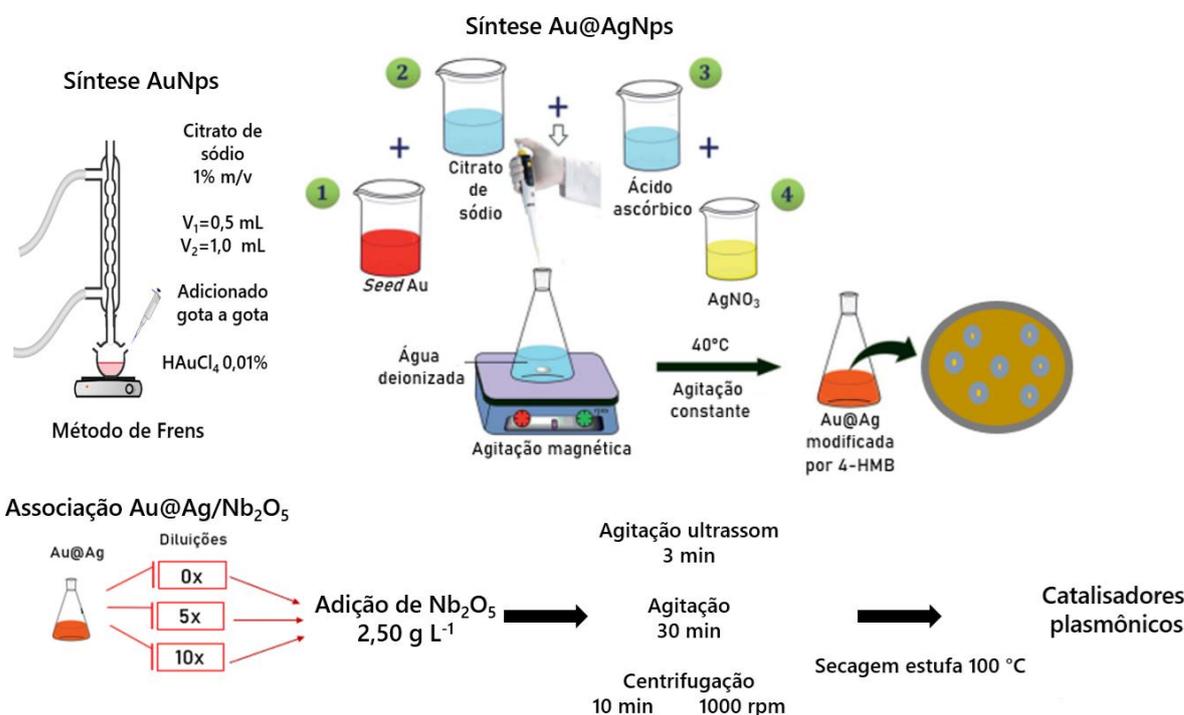
Metodologias sintéticas para a produção de catalisadores plasmônicos híbridos empregando Au@AgNps com diferentes tipos de semicondutores, vem sendo reportadas na literatura, envolvendo distintas conformações morfológicas e dimensionais. Entre as possibilidades sintéticas estão o emprego de Au@AgNps com conformações que exploram diferentes dimensões dos núcleos de AuNps, produzindo materiais com distintas propriedades plasmônicas e conseqüentemente catalíticas para o catalisador plasmônico híbrido (HALDAR; KUNDU; PATRA, 2014; KAMIMURA *et al.*, 2017; MISRA *et al.*, 2014; MISRA; SINGH; GUPTA, 2017; ZHAO *et al.*, 2023).

A construção do catalizador híbrido composto das nanopartículas plasmônicas Au@Ag e do semicondutor Nb₂O₅ está esquematizada na Figura 15. Foram utilizados elementos de

síntese adaptados das metodologias apresentadas por Santos *et al.* (2019) e Santos (2020) para a associação entre semicondutor e Au@AgNps.

As Au@AgNps previamente sintetizadas, foram utilizadas como material plasmônico empregado nos fotocatalisadores. Foram produzidos três catalisadores com o Nb₂O₅ para cada conjunto de Au@AgNps sintetizada, (1) e (2) respectivamente, com concentrações estipuladas conforme Tabela 1.

Figura 15 – Esquema geral da síntese dos fotocatalisadores plasmônicos híbridos.



Fonte: Adaptado de Saha; Khalkho e Deb (2021).

As Au@AgNps foram adicionadas em volumes distintos, foram transferidos os volumes de 50,0 mL, 10,0 mL e 5,0 mL da suspensão coloidal de Au@AgNps produzida. Os dois últimos sistemas foram ajustados para volume total de 50,0 mL, com a adição de água deionizada. Procedeu-se com a pesagem do pentóxido de nióbio comercial, foi adicionado a massa de 0,125 g de Nb₂O₅ em cada sistema proposto. A rota otimizada de associação utilizada empregou as suspensões coloidais de Au@AgNps com Nb₂O₅, postas em banho ultrassônico por 3 minutos agitação magnética por 30 minutos. Seguidos centrifugação por 10 minutos a 1000 rpm. As suspensões foram transferidas para placas de Petri, no qual foram encaminhadas a estufa. O processo de secagem e obtenção do pó do catalisador fora realizado ao ar em temperatura de 100°C. Uma rota adaptativa sintética para a construção do catalisador plasmônico híbrido

descrita acima consistiu em menor volume de Au@AgNps sintetizado, 100 mL para 25 mL, mas mantendo a proporção de massa entre Au@AgNps e Nb₂O₅ conforme tabela 1, entretanto foi utilizado a agitação vórtex, substituindo a agitação magnética, sendo mantida por 30 minutos.

Tabela 1 – Concentrações de Au@AgNps total estipuladas nos fotocatalisadores.

Código do fotocatalisador	Concentrações de Au@Ag (mmol L ⁻¹)	Razão m(Nb ₂ O ₅) / m(Au@Ag)
0×	0,2	116,28
5×	0,04	581,39
10×	0,02	1162,79

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A presença dos caracteres ‘0×’ nos códigos das amostras, se referiram aos fotocatalisadores onde não houve diluição. Para os fotocatalisadores diluídos, os caracteres ‘5×’ e ‘10×’ nos códigos indicam a proporção de diluição realizada, cinco vezes e dez vezes diluídas. A presença dos caracteres “A16” indicam os catalisadores com a menor dimensão esperada do *seed* AuNps, enquanto os caracteres “B41” indicam os catalisadores sintetizados com o *seed* AuNps de maior dimensão esperada. Os códigos estão expressos na tabela 2.

Tabela 2 – Catalisadores plasmônicos e seus respectivos códigos.

Conjunto de catalisadores Au@Ag(1)	Conjunto de catalisadores Au@Ag(2)
0×A16	0×B41
5×A16	5×B41
10×A16	10×B41

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os materiais foram recolhidos para posterior aplicação fotocatalítica para serem avaliados a capacidade e eficiência catalítica pela incidência de radiação na região do ultravioleta e visível, além da caracterização com as técnicas de espectroscopia Raman, reflectância difusa no UV-VIS, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espalhamento dinâmico de luz (DLS).

3.2.4 Testes de estabilidade e de fotodegradação dos corantes sob irradiação visível e UV-VIS

Para os processos de fotodegradação do corante cristal violeta (CV) e *reactive black five* (RB5), foram realizados experimentos com os catalisadores plasmônicos sintetizados e com o semicondutor comercial. Foram avaliados a ocorrência ou não da fotólise do corantes, ou seja, teste de estabilidade dos corantes sob irradiação de luz na região do visível e UV, para verificar se os corantes sofrem decomposição espontânea sem a presença de catalisadores.

As condições experimentais primárias definidas foram ajustadas com a concentração inicial do corante em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para os catalisadores nos testes de degradação, para um volume final de 50 mL de solução aquosa. Os testes foram conduzidos com os dois tipos de lâmpadas, as principais diferenças entre as lâmpadas estão nas potências nominais, nas regiões de emissão (ver Figura 22) e na intensidade de emissão. Como referência para o monitoramento no UV-VIS, a intensidade do máximo da absorbância em 589 nm para o CV foi o parâmetro adotado, enquanto que para o RB5 o máximo da absorbância em 599 nm foi monitorado em função do tempo de exposição da radiação. A exposição de 7 h, a mais empregada no presente trabalho, a todos os sistemas, e de 24 horas em alguns sistemas específicos, para avaliar o percentual de degradação em exposição prolongada à radiação na região do visível.

Os testes com os corantes foram conduzidos com e sem ajuste de pH, acidificados com H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ realizado com auxílio de um pHmetro digital. A escolha do ácido sulfúrico se deve, entre outros fatores, a possibilidade de geração de espécies radicalares derivadas do íon sulfato, como o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, que possui potencial para promover reações redox e potencializar os resultados catalíticos (CHEN *et al.*, 2018). Os testes com ajustes de pH tiveram a finalidade de testar e comparar a eficiência do processo fotocatalítico em relação ao meio não alterado. Essas modificações podem influenciar nas interações entre catalisador e analito através dos mecanismos de adsorção superficial eletrostáticos, que são efeitos que podem ser potencializados devido as cargas opostas à superficial do catalisador.

Os sistemas foram postos em agitação durante todo o tempo decorrido de análise. A fase inicial, correspondente às primeiras 24 h, foi destinada para que o sistema alcançasse o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção na superfície do catalisador, período denominado de *overnight*. Nesta etapa o sistema inicialmente vedado, não exposto à luz, somente perturbado em tempos para coleta de alíquotas de 1,0 mL, em intervalos de 30 min até 2 horas e no tempo final, de 24h. Nos testes de fotólise não foi empregado o *overnight*. Após esta fase, foram

realizados os testes de degradação. A fonte de radiação no visível, uma lâmpada LED, foi posicionada acima do sistema, centralizada em relação à solução, com a distância em relação à superfície inicial do líquido fixada em 10 cm. As alíquotas foram coletadas em tempos fixos especificados, centrifugadas por 30 min a 14000 rpm e monitoradas por espectroscopia no UV-VIS. O decréscimo da intensidade das bandas características dos corantes, bem como alterações no perfil espectral, indicam alterações na estrutura da molécula que inicialmente fora adicionada. Para corroborar dados do monitoramento, o espectro SERS foi realizado para as alíquotas retiradas. Os espectros SERS em tempos iniciais, na metade e no final do período de exposição foram obtidas com a finalidade de analisar o comportamento das bandas existentes e determinar bandas que possam surgir ou desaparecer nos testes de degradação. Foram realizados os espectros SERS dos testes que a espectroscopia no UV-VIS indicou a maior eficiência de degradação. Os procedimentos foram repetidos para o estudo de fotodegradação com lâmpada de UV.

Os procedimentos experimentais de fotodegradação para o corante catiônico cristal violeta e o corante aniônico *Reactive Black Five* (RB5), estudados com e sem alteração do pH inicial da solução foram realizados com os seguintes parâmetros experimentais:

- a) Volume inicial de 50,0 mL;
- b) Concentração do corante cristal violeta de 1×10^{-5} mol L⁻¹ em solução;
- c) Concentração de semicondutor no catalisador de 0,5 g L⁻¹, para cada análise;
- d) Concentrações totais de Au@AgNps nos fotocatalisadores estão apresentados na tabela 1 da seção 3.2.3 conforme razão de massas. A fração de Au@AgNps correspondentes a 0,5 g L⁻¹ de catalisador empregados nos testes de degradação estiveram em 4,3 mg L⁻¹, 0,86 mg L⁻¹ e 0,43 mg L⁻¹ do sistema mais concentrado para o menos respectivamente;
- e) As alterações de pH foram realizadas com ácido sulfúrico 0,2 mol L⁻¹ com auxílio de pHmetro;
- f) O pH foi ajustado para 4 nos testes com o corante CV;
- g) O pH foi ajustado para nas faixas de 2 e 1 nos testes com o corante RB5;
- h) Alíquotas de 1,0 mL foram retiradas em tempos definidos, ao longo de 7 horas de exposição à fonte de radiação;
- i) Fonte de excitação na região visível, lâmpada LED de 13,5 W de potência e fluxo luminoso de 1600 lm e eficiência luminosa 119 lm W⁻¹;
- j) Fonte de excitação no ultravioleta de 26 W de potência.

As reações foram realizadas em um reator montado no laboratório (*labmade*) para limitação de radiações externas interferentes, sob agitação magnética constante. Alíquotas retiradas foram centrifugadas para o monitoramento do espectro no UV-VIS e espectro SERS. Os tempos de coleta de alíquotas foram nos tempos de 30, 60, 90, 120, 180, 360, 420, 720, 840, 960, 1080 e 1440 min. Para os testes de fotodegradações iniciais com o semiconductor comercial e os catalisadores de código $\times A16$ (código adotado para os catalisadores que possuem o menor *seed* de ouro sintetizado), foram mantidos todos os tempos descritos acima, cuja finalidade foi a determinação da eficiência de degradação máxima em 24 h, sob irradiação com luz visível. Para os testes seguintes, com os catalisadores de código $\times B41$ (código adotado para os catalisadores que possuem o maior *seed* de ouro sintetizado), na tentativa de otimização dos fotocatalisadores $\times A16$, e com alteração do pH, o monitoramento foi realizado até 420 minutos; nessa condição, os tempos de coleta de alíquotas foram, nos tempos de 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 min.

3.3 EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

Os processos de fotodegradação foram realizados em um reator *labmade*, que consiste em caixa de madeira com porta para a vedação de iluminação externa que tem no interior um agitador magnético e suporte para lâmpadas. Foram utilizadas lâmpadas no visível de LED de potência de 13,5 W com eficiência luminosa especificada em 119 lm W⁻¹ e fluxo luminoso de 1600 lm e lâmpadas no UV de 26 W de potência. Foram empregados para a caracterização dos materiais produzidos, bem como nos produtos de degradação e fotólise o equipamento de espectroscopia no UV-VIS Ocean Optics USB2000+, de resolução de 1 nm, com cubetas de quartzo com caminho óptico de 5 mm. O mesmo espectrômetro foi utilizado para os experimentos de espectroscopia por reflectância difusa no UV-VIS para os sólidos dos catalisadores plasmônicos, utilizando acessório específico para esse fim. Os espectros Raman e SERS foram obtidos em um espectrômetro Raman Bruker SENTERRA com excitação em 632,8 nm, produzida por laser de He-Ne. Foram obtidos espectros Raman e SERS, nas condições experimentais de potência de 20 mW, com uso de objetiva 50 \times (NA=0,51), com abertura de 50 \times 1000 nm e resolução de 3-5 cm⁻¹. As medidas de DLS e potencial- ζ foram realizados no instrumento da Malvern Zetasizer modelo Nano ZS90, para determinação do tamanho do raio hidrodinâmico dos materiais e carga superficial, respectivamente. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um microscópio de marca FEI,

modelo Quanta 250, com intervalo de tensão de 200 V a 20 kV. As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro D8 Advance DaVinci.

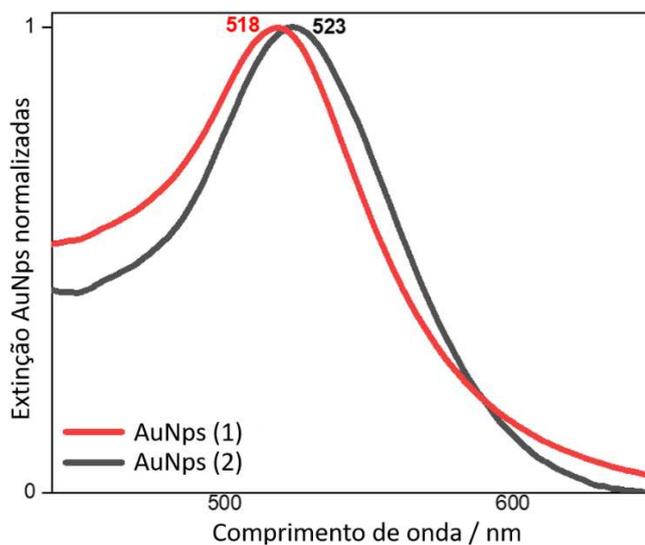
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados provenientes dos procedimentos experimentais realizados estão apresentados subseções a seguintes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

As AuNps foram caracterizadas por UV-VIS, os espectros de extinção normalizados para os dois volumes de citrato estão contidos na Figura 16. Os valores dos máximos das bandas LSPR estão em 518 e 523 nm, ou seja, foi observado o deslocamento de 5 nm no comprimento de onda entre as bandas referentes às sínteses, em que uma banda LSPR em menor comprimento de onda é referente ao material sintetizado de menor tamanho, referido como AuNps (1). Foram obtidos valores típicos para a posição das bandas plasmônicas de AuNps com os tamanhos reportados e as sínteses se mostraram eficientes em retratar distribuições de tamanhos distintos (CHAO *et al.*, 2012; CRAIG *et al.*, 2012; MARCELINO *et al.*, 2021; PIELLA; BASTÚS; PUNTES, 2016; ZHANG, ZHIQIANG *et al.*, 2014). Outros aspectos presentes são os formatos dos perfis espectrais relativamente alargados, indicando distribuições de tamanhos de partículas em torno de um tamanho médio.

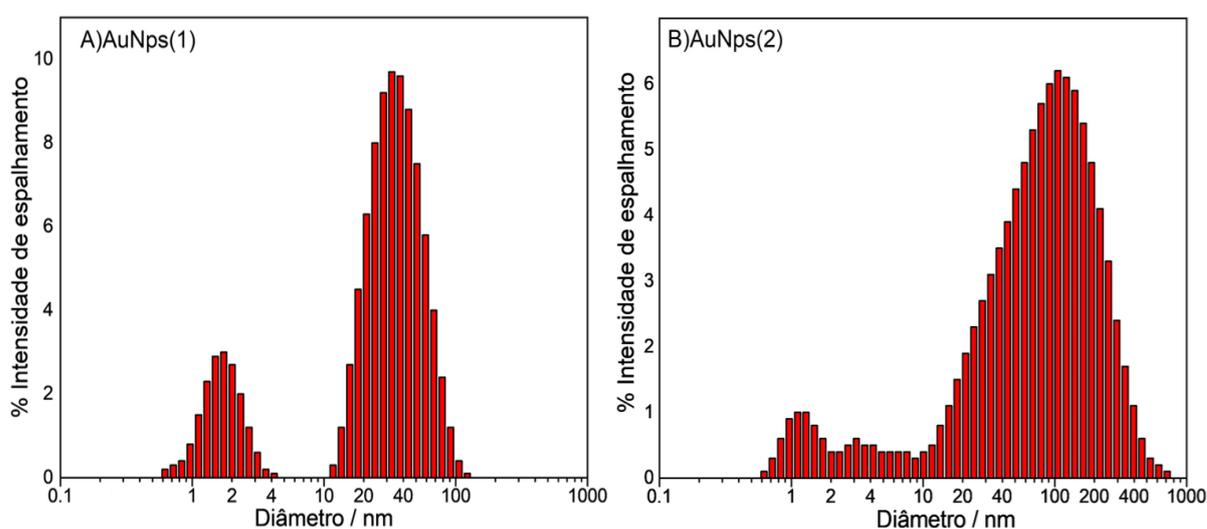
Figura 16 – Espectros UV-VIS normalizados para as AuNps sintetizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para adicionar informações de caracterização dos dados provenientes do espectro de extinção foram realizadas medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS), expressos na Figura 17, que fornecem informações sobre o diâmetro hidrodinâmico das partículas em suspensão. Foram analisados os histogramas de percentual de intensidade de espalhamento, o valor médio proporcionados pelo equipamento e o percentual de números de partículas em função do tamanho.

Figura 17 – Distribuição de tamanho hidrodinâmico por intensidade de espalhamento para as sínteses de AuNps.



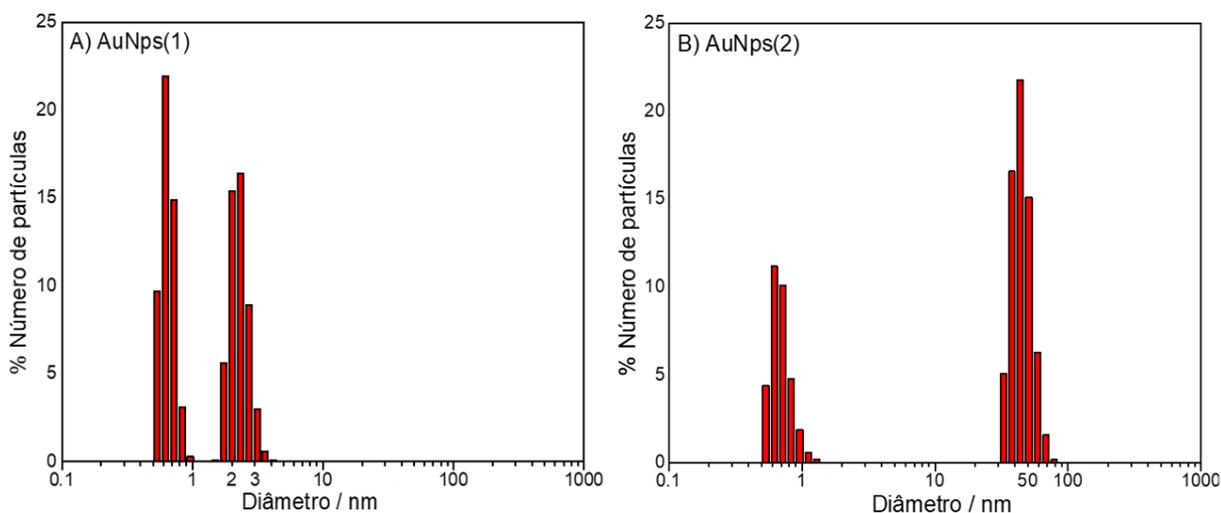
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A análise da suspensão coloidal por DLS apresentou uma distribuição de tamanhos médios do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas em torno de (14 ± 4) nm para a primeira síntese AuNps (1). Para a distribuição de tamanhos do segundo conjunto de AuNps (2) sintetizado, a distribuição apresentou tamanhos médios de (44 ± 2) nm. Os histogramas de intensidade apresentados também indicam a dispersão dos tamanhos presentes em ambas as suspensões coloidais sintetizadas, havendo nanopartículas pequenas, baixa porcentagem de espalhamento e nanopartículas maiores, melhores espalhadoras da radiação incidente.

Complementando as informações obtidas por DLS, além dos valores obtidos pelos valores médios, a Figura 18 mostra que a porcentagem do tamanho por número de partículas fornecido pela técnica indicou tamanhos das partículas para AuNps (1) menores do que o obtido pelo valor médio da intensidade de espalhamento; esta diferença pode estar relacionada à instrumentação, bem como à presença de nanopartículas grandes e eficazes espalhadoras, mas em baixa quantidade em percentual e outros fatores. O segundo conjunto de AuNps apresentou

percentual de nanopartículas dentro da faixa média de intensidade de espalhamento, e dentro do esperado, entre 40 e 45 nm, mas também foi observado a presença de partículas com dimensões menores.

Figura 18 – Distribuição de tamanho do diâmetro hidrodinâmico das AuNps.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Alguns fatores experimentais podem estar associados ao crescimento das nanopartículas acima do esperado; dentre eles, pode-se citar o controle da temperatura reacional, bem como crescimento da partícula mesmo após a finalização da síntese, durante o processo de resfriamento.

As técnicas de caracterização UV-VIS e DLS realizados indicaram que houve polidispersão de tamanhos nas partículas sintetizadas, mas com distribuições próximas ao que se espera para esse procedimento simples de síntese, que está em acordo com o foi reportado desde a proposição por Frens (BOGATYREV *et al.*, 2004; CHAKRABORTY *et al.*, 2020; CHAO *et al.*, 2012; SHIM; GUPTA, 2007).

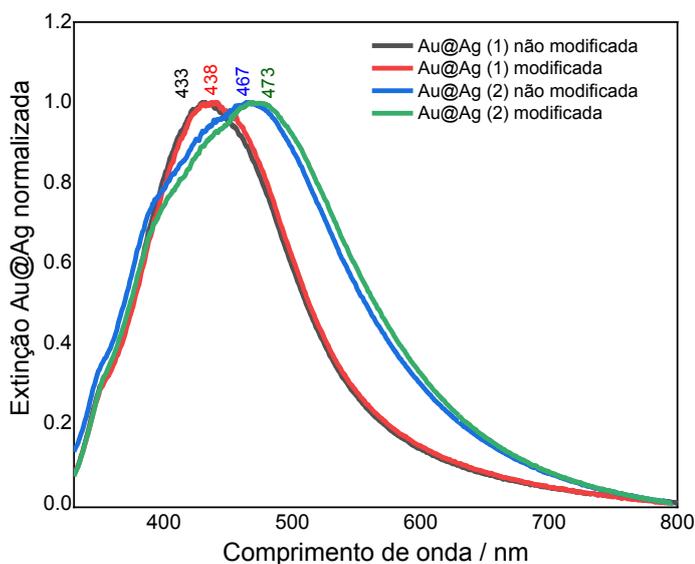
4.2 CARACTERIZAÇÃO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au@Ag

Uma das características presentes é a proporcionalidade entre o tamanho do núcleo e da casca com os fenômenos SERS e LSPR. Para verificar estes efeitos Wang *et al.* (2019) realizaram uma série de sínteses de recobrimento de AuNps pela prata, variando as dimensões tanto da casca de prata pela adição de AgNO₃, quanto do núcleo de Au. Através da espectroscopia UV-VIS os autores verificaram a diferenciação das bandas LSPR, de modo que a contribuição da banda LSPR com o recobrimento do ouro no espectro de extinção diminui à

medida que a banda LSPR da casca de prata em função do tamanho aumenta, sendo perceptível apenas uma banda LSPR alargada em região característica de AgNps, quando a proporção de prata é muito superior ao ouro (WANG *et al.* 2019).

Os espectros de extinção obtidos a partir das sínteses realizadas no presente trabalho, com e sem modificação por 4-HMB, estão apresentados na Figura 19, para os dois tipos de *seed* empregados. Nos espectros obtidos foi observado que, primeiramente tratando das Au@AgNps sem modificações, houve o total recobrimento das bandas de extinção LSPR do ouro, restando somente as bandas em 433 nm, da Au@AgNp (1), e 467 nm para a banda Au@AgNp (2). Além disto, os dois diferentes *seeds* levaram a duas distribuições de tamanhos diferentes, com os maiores valores médios para a banda referente ao coloide Au@AgNp (2), conforme esperado. Há também que se ressaltar que os espectros mais largos das amostras sem modificação podem estar relacionados à distribuição de tamanho das nanopartículas em torno de um diâmetro médio e à aglomeração das nanopartículas, bem como a presença de outros modos plasmônicos presentes no perfil da banda LSPR da Au@AgNp (2). A modificação da superfície do nanomaterial pela adição do ácido 4-HMB, cuja finalidade foi proporcionar eficiência na interação entre Au@AgNps e o semiconductor, promoveu mudanças nos perfis espectrais perceptíveis para ambas as suspensões coloidais. Houve na Au@AgNp (1) uma modificação no posicionamento da banda LSPR, que antes estava em 433 nm e foi deslocada para 438 nm; o perfil e a largura da banda, no entanto manteve semelhança. Para as bandas da suspensão Au@AgNp (2), as modificações espectrais foram o deslocamento no máximo da extinção de 467 nm para 473 nm, porém com a semelhança do perfil spectral e das larguras de bandas com relação ao coloide não modificado. Estes deslocamentos estão atrelados à modificação superficial que alteram a propriedade ótica, como o índice de refração (MALAKHOVSKY *et al.*, 2021).

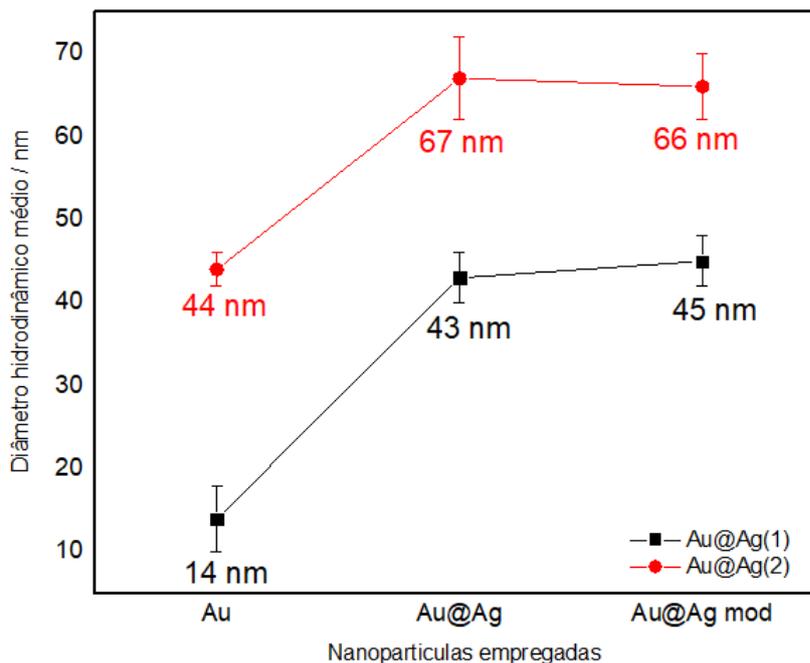
Figura 19 – Espectros UV-VIS para as Au@AgNps.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 20 apresenta um resumo do tamanho do diâmetro hidrodinâmico de todas as nanopartículas obtidas pela técnica DLS, obtidos a partir do valor médio da intensidade de espalhamento. A partir dos resultados, foi constatado o aumento do diâmetro hidrodinâmico médio, resultante da deposição da prata para formar as Au@AgNps (1), sintetizadas com o *seed* AuNps (1). O tamanho médio indicado foi de (43 ± 3) nm, a modificação superficial com 4-HMB o valor pouco alterou, o tamanho médio identificado foi para (45 ± 3) nm. Para a síntese das Au@AgNp (2), com o *seed* AuNps (2) (44 ± 2) nm, foi obtido o diâmetro hidrodinâmico médio de (67 ± 5) nm, indicativo que o recobrimento por prata foi eficaz, e com a modificação superficial a dimensão das nanopartículas da suspensão coloidal observada foi de (66 ± 4) nm. Foi possível constatar que o menor *seed* utilizado levou consequentemente a tamanhos médios de Au@AgNps menores e não foram observados indícios de agregação nas dispersões de Au@AgNps sintetizadas.

Figura 20 – Distribuição média do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas sintetizadas.



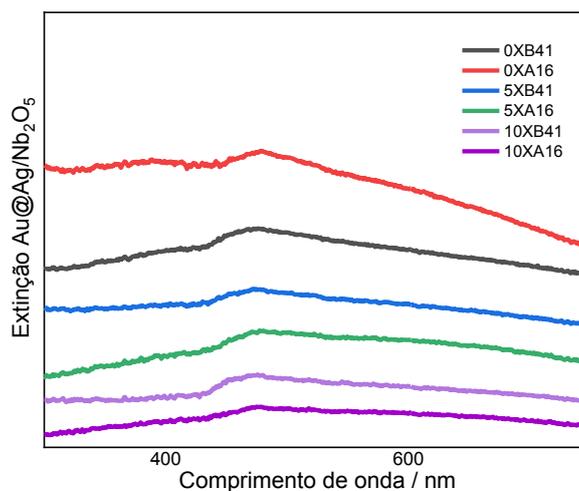
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

De modo geral, esperava-se que as maiores distribuições de tamanho de Au@AgNps e maiores aglomerados possuísem menor área superficial de contato com o semiconductor e com molécula de corante e assim menor atividade fotocatalítica; entretanto, há a possibilidade de espalhamento e ressonância com um intervalo mais amplo de comprimentos de onda, λ , devido à maior distribuição de tamanhos das nanopartículas, fatores que podem amplificar a capacidade fotocatalítica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Au@Ag/Nb₂O₅

Os espectros de extinção apresentados na Figura 21 foram obtidos após associação das Au@AgNps (1) e (2) com o semiconductor Nb₂O₅, com a suspensão coloidal submetida aos procedimentos descritos na seção 3.2.3. As bandas LSPR das Au@AgNps ainda estão presentes nos fotocatalisadores, com aparente alargamento, em 470 nm, apresentando-se sobre um fundo de espalhamento, que pode ser devido ao óxido. Este alargamento levanta a possibilidade de agregação entre as Au@AgNps, ou formação de aglomerados das Au@AgNps com o semiconductor.

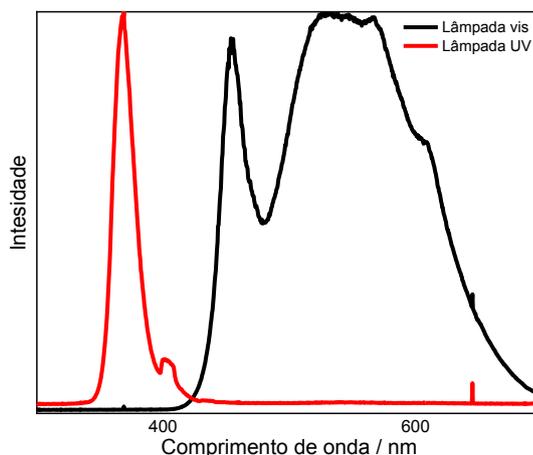
Figura 21 – Espectro de extinção dos fotocatalisadores plasmônicos produzidos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os espectros de emissão normalizado das fontes de radiação estão apresentados na Figura 22, com a lâmpada de LED branca e uma lâmpada UV. Entre algumas características da lâmpada de LED branca, é fonte com emissão no visível, comercial de baixo custo econômico e mais eficiente energeticamente do que modelos tradicionais de lâmpadas por filamentos ou modelos de linha fluorescente, apresenta especificações descritas de potência 13,5 W de potência e fluxo luminoso de 1600 lm. Outra particularidade está no aquecimento do bulbo da lâmpada, um fator influenciador considerado não influenciador nos testes de degradação devido a distância fixa de 10 cm mantida entre o lâmpada e a superfície da solução analisada. Para a Lâmpada UV não foi possível apresentar informações das especificações além da potência descrita, de 26 W, o que há torna energeticamente menos eficiente; além disso, é interessante notar que, apesar dos espectros apresentados estarem normalizados, foi observado que esta lâmpada possui intensidade de emissão cerca de 2,8 vezes inferior em relação a lâmpada no visível. Comparando os espectros de extinção dos catalisadores com o espectro de emissão das lâmpadas utilizadas, é possível observar que os catalisadores apresentam boa parte da banda plasmônica dentro da região de emissão da lâmpada LED, já o espectro da lâmpada UV se encontra fora da banda plasmônica, longe dos máximos observados, próximos de 470 nm.

Figura 22 – Espectro de emissão das fontes no visível e no UV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

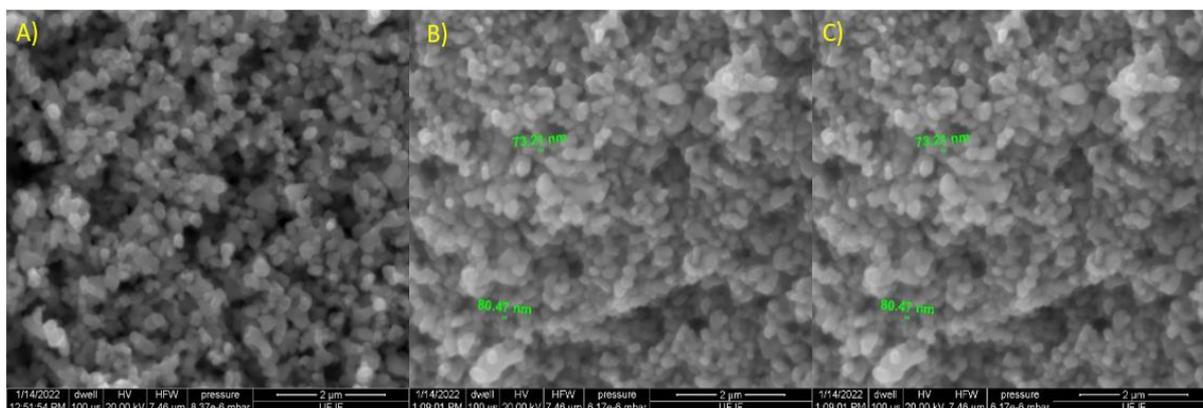
Estando a banda plasmônica compreendida entre 400 e 500 nm no espectro de extinção, o espectro da lâmpada LED abrange a região de extinção das Au@AgNps. Assim para os catalisadores sintetizados, é esperado haver um certo grau de atividade fotocatalítica observado com a lâmpada empregada no visível através da ressonância plasmônica, mesmo ressaltando que os máximos de extinção plasmônica observados nos fotocatalisadores sintetizados não estão coincidentes com os máximos de emissão da lâmpada LED, que ocorre em um região superior a 500 nm e uma estreita faixa em 450 nm, sendo no entanto, coincidente com mínimo da emissão da lâmpada, como pode ser observado na Figura 22.

Outro teste realizado com os fotocatalisadores plasmônicos sintetizados e com o Nb₂O₅ comercial foram as medidas de DLS, que informaram os parâmetros da distribuição de tamanho médio final dos materiais. O valor de intensidade de espalhamento médio encontrado para o óxido comercial indicou um diâmetro em torno de 470 nm, entretanto, com partículas grandes, detectadas até em escala micrométrica, estes valores de partículas com dimensões elevadas permitem inferir que o material possui grande dispersão de tamanhos e baixa área superficial de contato. Com os catalisadores plasmônicos não foi encontrado um padrão definido de alteração de tamanho no conjunto Au@Ag/Nb₂O₅ em função do tamanho de Au@AgNps usado, nem de sua concentração em relação ao valor do tamanho observado com o Nb₂O₅ comercial, oscilando em valores próximos do encontrado para o óxido comercial.

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do Nb₂O₅ e dos catalisadores plasmônicos 0xA16 e 0xB41, apresentadas na Figura 23 A-C, objetivando informações morfológicas e granulométricas dos materiais sintetizados e do semicondutor comercial. Foram realizadas medidas para o Nb₂O₅ comercial e para os catalisadores

plasmônicos híbridos com maior concentração de prata devido às limitações instrumentais, quanto à resolução e possibilidade de identificação dos componentes constituintes do fotocatalisador.

Figura 23 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Semicondutor Nb_2O_5 comercial; B) Catalisador plasmônico híbrido 0xA16; C) Catalisador plasmônico híbrido 0xB41. As barras de escala em cada imagem são de $2\mu\text{m}$. Em cada micrografia estão apresentados alguns valores de medida de tamanho de partículas selecionadas arbitrariamente.

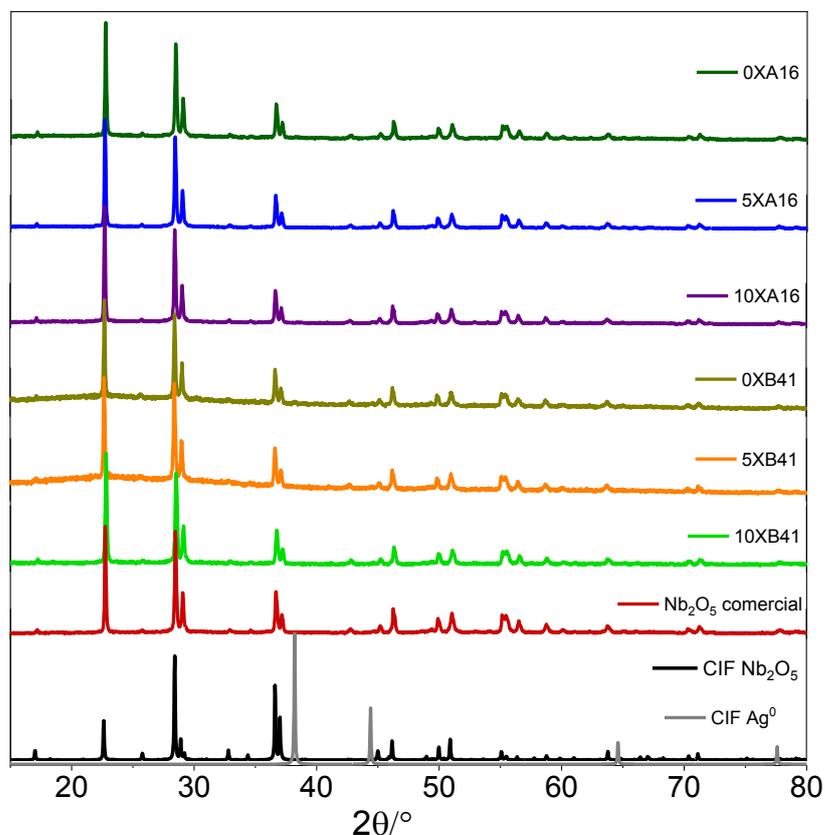
Há de se ressaltar que nas imagens de MEV apresentadas na Figura 23 não foi possível diferenciar inequivocamente as partículas do pentóxido de nióbio das partículas de prata nas imagens B-C; entretanto, foi possível inferir que há maior estado de agregação devido à presença do conjunto Au@AgNps semicondutor nas amostras modificadas em certos pontos das imagens MEV nas Figuras 23 B e C. A análise morfológica das imagens indica que há a presença de partículas sem formato definidos, talvez observadas dessa forma devido à resolução espacial limitada do microscópio eletrônico utilizado, bem como partículas que se assemelham a esferas; estas últimas são indícios da possível presença das Au@AgNps , sendo necessária análise elementar para confirmação. Foram medidos os tamanhos de algumas partículas selecionadas arbitrariamente, como apresentados nas imagens das Figura 23 B e C, assim como nas medidas de DLS, foi observado a polidispersão de tamanho de partículas, variando entre dimensões nanométricas e micrométricas.

Os materiais sintetizados foram analisados via difração de raios X por policristais. Os difratogramas dos materiais obtidos foram comparados com arquivos de bases de dados cristalográficos do tipo CIF (*crystallographic information file*). Os resultados para os materiais preparados e a comparação com os arquivos CIF estão apresentados na Figura 24.

Comparando o difratograma do pentóxido de nióbio comercial, com aqueles obtidos para os catalisadores plasmônicos híbridos e com os do arquivo CIF (1840), foi observada grande semelhança entre os perfis dos catalisadores plasmônicos com os picos observados no arquivo CIF e do semicondutor comercial, com os principais picos presentes da referência CIF coincidentes com os de todos os catalisadores plasmônicos híbridos sintetizados. Entre alguns dos picos e planos de difração atribuídos presentes no difratogramas referentes a estrutura ortorrômbica estão em $22,6^\circ$ (0 0 1) *hkl*; $28,4^\circ$ (1 8 0) *hkl*; $36,6^\circ$ (1 8 1) *hkl*; $37,0^\circ$ (2 0 1) *hkl*; $44,9^\circ$ (1 8 1) *hkl*; $46,1^\circ$ (0 0 2) *hkl*; $49,9^\circ$ (3 0 1) *hkl*; $50,8^\circ$ (3 8 0) *hkl* (MA *et al.*, 2015; REAL *et al.*, 2022). Pode-se inferir, então, que o semicondutor comercial utilizado e os catalisadores plasmônicos apresentam picos correspondentes a fase T-Nb₂O₅, de estrutura ortorrômbica.

Por outro lado, ao comparar o perfil do difratograma dos catalisadores plasmônicos com o da prata metálica com arquivos disponíveis na literatura CIF Ag⁰ (9012961) (contido na Figura 26), e Ag⁰ (JCPDS n° 04-0783), os picos característicos em $38,4^\circ$ (111) *hkl*, $44,2^\circ$ (200) *hkl*, $64,6^\circ$ (220) *hkl* e $77,5^\circ$ (311) *hkl* não foram observados nos difratogramas dos catalisadores híbridos; esse resultado pode estar relacionado com a baixa proporção em massa a prata em relação à de óxido apresentados na seção 3.2.3 em todos os fotocatalisadores plasmônicos sintetizados analisados. Estas ausências podem ser indicativas de que a presença da prata, no que tange à proporção com o semicondutor possa ser aumentada, bem como o processo associativo. Os picos observados nos difratogramas de raios X para o óxido comercial e todos os catalisadores plasmônicos testados mantiveram grande semelhança, com as posições observados dos picos permanecendo inalteradas.

Figura 24 – Difratomogramas para os catalisadores híbridos plasmônicos e pentóxido de nióbio comercial, comparados aos arquivos CIF do Nb₂O₅ e da Ag, conforme indicado.

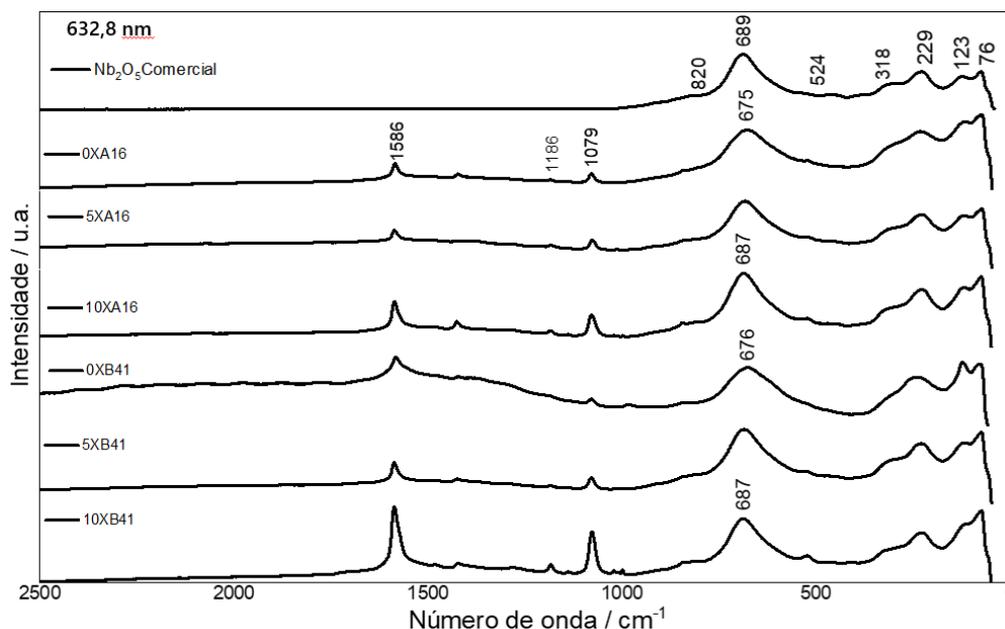


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os espectros Raman dos catalisadores da série 0×A16, 5×A16, 10×A16, 0×B41, 5×B41, 10×B41 e do Nb₂O₅ comercial estão mostrados nas Figuras 25. O pentóxido de nióbio é notavelmente reconhecido pela complexidade estrutural. O espectro do semicondutor comercial utilizado apresenta as bandas típicas do material na fase cristalina ortorrômbica T-Nb₂O₅ (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016).

A banda mais intensa do espectro Raman, em 689 cm⁻¹, modo vibracional A_{1g}, é atribuída também aos modos de estiramento poliédricos do NbO₆ e NbO₇, da estrutura ortorrômbica. Os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Nb-O-Nb e O-Nb-O estão atribuídos às bandas na região de baixo número de onda, entre 150 cm⁻¹ e 350 cm⁻¹ da fase T-Nb₂O₅ (RABA-PAÉZ *et al.*, 2020; GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018). Em geral nesta região de baixos números de onda são observadas vibrações da estrutura octaédrica e ligações de Nb-Nb, como a banda em 128 cm⁻¹, bem como o modo de estiramento da ligação Nb-O em 229 cm⁻¹ (SKRODCZKY *et al.*, 2019).

Figura 25 – Espectros Raman dos fotocatalisadores plasmônicos e semicondutor comercial.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os catalisadores produzidos apresentaram os perfis dos espectros Raman distintos entre si e em relação ao semicondutor comercial. Os catalisadores plasmônicos com as menores concentrações de prata tiveram o perfil semelhante ao Nb_2O_5 comercial, na região condizente ao óxido, indicativo de que as propriedades estruturais do óxido foram menos afetadas do que para os catalisadores com maiores concentrações de prata. A banda em 689 cm^{-1} , a mais intensa para o semicondutor comercial, teve modificações perceptíveis pela presença da prata nos catalisadores 0xA16 e 0xB41, apresentando alargamento e deslocamento para 675 cm^{-1} e 676 cm^{-1} , respectivamente. Os deslocamentos observados para a banda de 687 cm^{-1} se tornaram menos pronunciáveis à medida que as concentrações de nanopartículas plasmônicas reduziram, com deslocamentos de apenas 2 cm^{-1} para 10xA16 e 10xB41. Algumas modificações no perfil espectral das bandas na região entre 500 cm^{-1} e 350 cm^{-1} foram observadas, principalmente do catalisador 0xA16 e 0xB41, indício de que os modos de estiramento Nb-O-Nb e o modo de vibração no octaedro foram afetados. As bandas nos maiores números de onda, acima de 1000 cm^{-1} são referentes ao modificador superficial das nanopartículas, o 4-HMB (JIANG *et al.*, 2012). A banda em 1079 cm^{-1} é atribuída à deformação angular C-H no plano, bem como a respiração do anel benzênico, em 1586 cm^{-1} são as bandas do estiramento CC, referentes ao anel aromático. As bandas pouco intensas em 1186 cm^{-1} podem ser condizentes a outros modos de deformação vibracionais da ligação C-H (JIANG *et al.*, 2012). Estas bandas não só

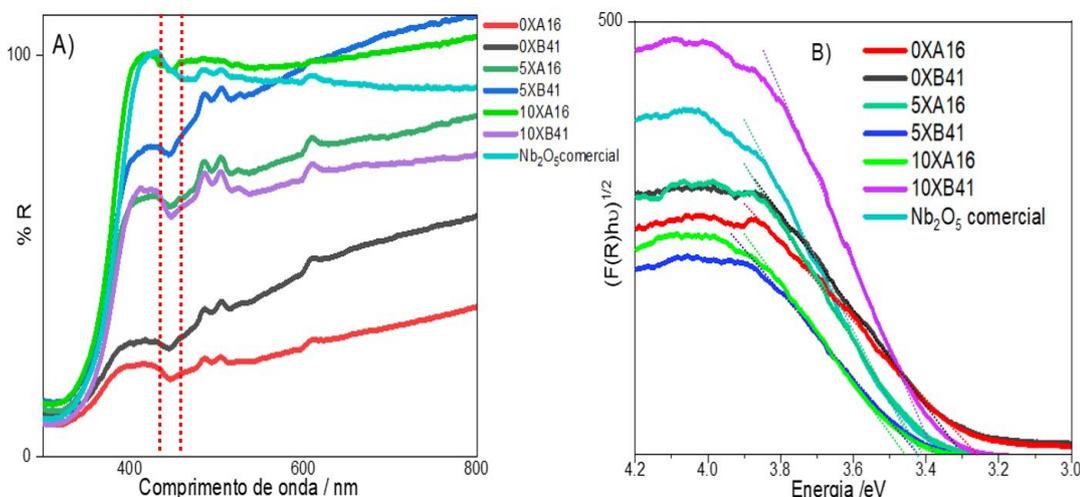
demonstram a presença do modificador superficial 4-HMB, como permitem inferir sobre a presença das Au@AgNps, presentes no catalisador plasmônico.

Os valores de *band gap* para o pentóxido de nióbio são descritos na literatura entre 3,1 e 4,0 eV (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016). Para determinar os valores de e_{bg} dos catalisadores envolvidos e sintetizados, os experimentos de refletância difusa foram realizados e estão expressos na Figura 26 A. A partir desses espectros foi possível construir o espectro de porcentagem de refletância em função do comprimento de onda. Foi constatado que os materiais possuem elevado índice de espalhamento de fótons na região do visível. Nota-se também nos espectros UV-VIS por refletância difusa a presença da banda plasmônica na região compreendida entre 430-480 nm no espectro dos catalisadores sintetizados (LIU *et al.*, 2013). Para estimar o *band gap* foi realizado o tratamento matemático dos dados do espectro de refletância através da transformada de Kubelka-Munk, equação 9. A partir dessa transformação foi construído o gráfico apresentado na Figura 26 B, e por extrapolação de uma reta tangente à região de inclinação descendente da função das curvas resultantes $(F(R)hv)^{1/n}$ por energia (em eV), foi possível estimar o valor de e_{bg} , considerando $n=2$, valor para transição direta (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). A equação 10 foi utilizada para a conversão entre as unidades elétron-Volt e nm e os valores obtidos, apresentados na tabela 3.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (9)$$

$$e_{bg} = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

Figura 26 – Espectro de refletância difusa e determinação do *band gap* via equação de Kubelka-MunK.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Espectros de Reflexão; B) Dados tratados matematicamente

Os valores obtidos estão apresentados na tabela 3:

Tabela 3 – Determinação dos valores de *band gap*.

Catalisador	N	Nb ₂ O ₅	0xA16	5xA16	10xA16	0xB41	5xB41	10xB41
Energia (eV)	2	3,44	3,28	3,40	3,42	3,29	3,43	3,37
Energia (nm)		360	378	364	362	377	362	367

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Foi possível verificar que a adição de prata com diferentes concentrações não alterou significativamente o *band gap* do semiconductor comercial, com pequenas reduções observadas, indicando que a absorção de fótons e a ativação dos catalisadores plasmônicos ocorre na região do UV. Observou-se também uma tendência de redução de e_{bg} conforme a concentração de prata aumentou em ambos os sistemas. Entretanto, há de se ressaltar que nas variações observadas da metodologia utilizada, erros podem estar associados devido à técnica de caracterização, que envolve uma estimativa associada a uma incerteza importante nos valores obtidos. Os valores ficaram na faixa de referência descrita pela literatura com valor médio de 3,4 eV (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

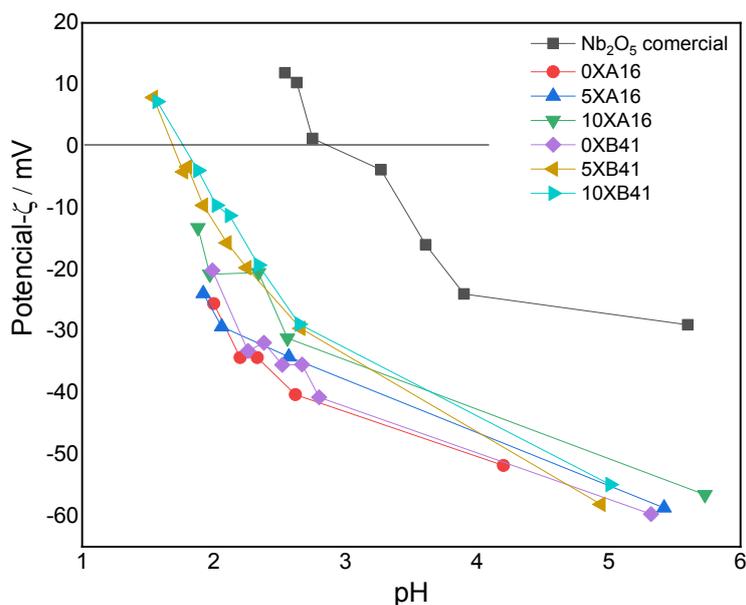
As nanopartículas e os materiais empregados para a catálise tiveram a carga superficial determinada pela técnica de potencial- ζ . Uma das informações que a determinação da carga superficial disponibiliza para nanopartículas está relacionada com a estabilidade delas em

suspensão, porque é bem conhecido que nanopartículas com cargas superficiais com valores a partir de 30 mV (em módulo) apresentem alta estabilidade; além disto, a carga superficial depende das dimensões da nanopartícula (KIM *et al.*, 2005). As AuNps sintetizadas e utilizadas para a construção do catalisador para ambos os casos apresentaram carga superficial negativa, com as AuNps (1) com valor de $-40,1$ mV e de $-40,0$ mV para as AuNps (2), que indica boa estabilidade em suspensão (XIA *et al.*, 2016). O recobrimento das AuNps para produzir Au@AgNps proporcionou redução do valor da carga superficial em módulo, os valores registrados foram de $-28,5$ mV para a Au@AgNps (1) e $-22,0$ mV para a Au@AgNps (2). A suspensão coloidal de Nb₂O₅ comercial também foi analisado e foi obtido que o semiconductor possui carga superficial negativa de $-33,0$ mV. Todos os conjuntos de catalisadores plasmônicos sintetizados apresentaram cargas inferiores a $-50,0$ mV.

Outra característica dos materiais analisados foram os testes de determinação do ponto de carga zero, expressos na Figura 27, para o pentóxido de nióbio comercial e para os catalisadores. A carga superficial dos materiais é influenciada pelas condições de pH do meio e o ponto de carga zero é obtido a partir da determinação do ponto isoelétrico do material. Este parâmetro proporciona informações importantes para o emprego nos processos catalíticos, como o entendimento das forças eletrostáticas, que podem ser ajustadas para promover forças atrativas entre os catalisadores e o analito (ABBAS, 2021).

Para medidas de potencial- ζ da determinação do ponto de carga zero, procedeu-se pela metodologia similar à apresentada no trabalho Souza *et al.* (2016); no presente caso, foi utilizado como eletrólito uma solução de NaNO₃ ($0,01$ mol L⁻¹).

Figura 27 – Determinação do potencial de carga zero do Nb₂O₅ em função do pH.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Foi observado inicialmente que todos os catalisadores testados, sem alterações prévias no pH possuem elevada carga superficial negativa, mas com os valores obtidos com os catalisadores plasmônicos com quase o dobro do valor em módulo, quando comparado ao óxido comercial. O ponto isoelétrico para o semiconductor comercial foi encontrado ajustando-se o pH entre 2 e 3, com o valor encontrado aproximado de 2,88, estando próximo do valor encontrado na literatura de 2,3 (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011). Os catalisadores plasmônicos híbridos sintetizados apresentaram-se distintos em relação ao óxido comercial, pois o ponto de carga zero foi atingido em pH de 1,76 e 1,69 para as amostras testadas dos catalisadores plasmônicos 5xB41 e 10xB41. Para os demais catalisadores plasmônicos testados não foi encontrado o ponto isoelétrico, devido a valores negativos distantes do ponto isoelétrico com o pH ligeiramente abaixo de 2. Comparando entre os catalisadores de mesmo código, a concentração de prata influenciou na carga superficial da suspensão, já que os sistemas mais concentrados apresentaram em geral maiores valores de cargas negativas em módulo, mesmo em pH baixos. Comparando entre os sistemas xA16 e xB41, o sistema com as maiores Au@AgNps produzidas levaram a sistemas com as menores cargas superficiais.

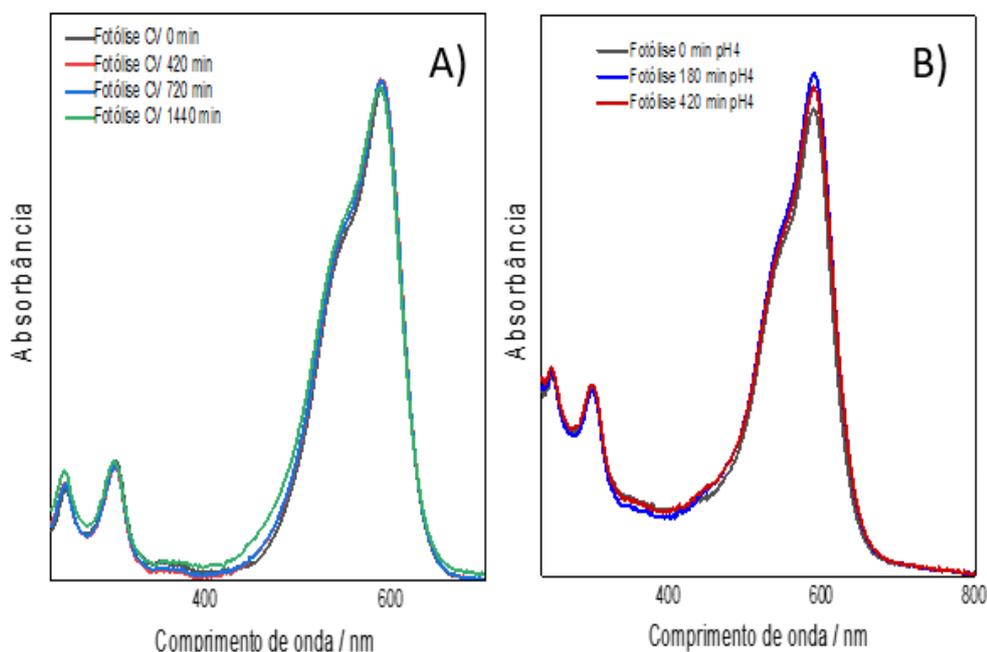
4.4 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE CRISTAL VIOLETA

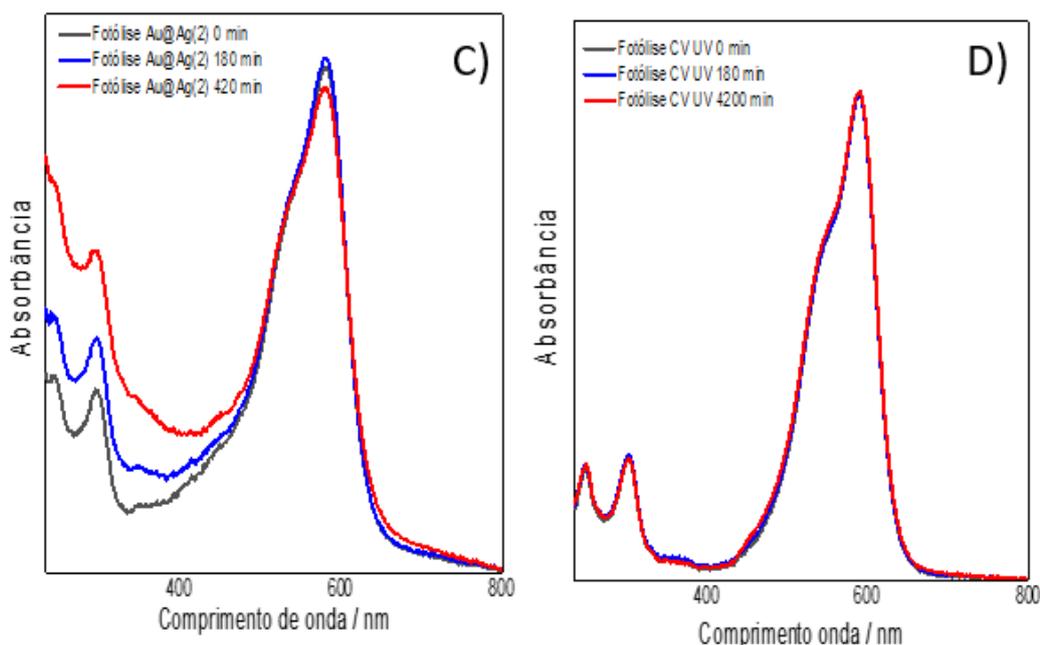
Os resultados dos testes de fotólise do CV realizados sob fontes de radiação UV e visível, bem como com alteração do pH para 4 e somente com a presença de Au@AgNps são

apresentados na Figura 28. Foi possível constatar com a espectroscopia no UV-VIS que não houve alteração nos perfis espectrais em função do tempo em todos os testes apresentados na Figura 28, o que indica que a estrutura molecular do corante permaneceu estável nas quatro condições estudadas, indicando que somente a radiação incidente, bem como somente Au@AgNps, não foram suficientes para a degradar o corante em nenhuma proporção mensurável pela técnica utilizada.

O CV (ver Figura 2), possui uma banda de absorção em 589 nm, atribuída a transições eletrônicas do tipo $\pi-\pi^*$ (essas transições são devidas aos elétrons deslocalizados presente nas ligações do tipo π nos anéis aromáticos) e uma segunda banda em 550 nm, reconhecida como um ombro, atribuída às modificações eletrônicas causadas pelas interações com o meio solvente que envolve a molécula, no presente caso, a água. As bandas eletrônicas são relativamente larga/s, de modo a se observarem sobreposições de bandas; esse alargamento é descrito na literatura como associado às interações entre transições vibracionais com as transições eletrônicas, chamadas de acoplamentos vibrônicos, ou mesmo a presença de transições eletrônicas de isômeros do CV (DIMITRIJEVIC; TAKAHASHI; JONAH, 2002). A presença de bandas menos intensas na região do UV podem estar relacionadas a transições proibidas na molécula, transições do tipo $n-\pi^*$, associada à presença do heteroátomo N na molécula, bem como contribuições individuais dos anéis aromáticos nas transições $\pi-\pi^*$ (MAKHLOUF *et al.*, 2021).

Figura 28 – Espectro de absorção do corante CV obtidos nos testes de fotólise em diferentes condições.





Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Fotólise do CV no visível, sem alterações.

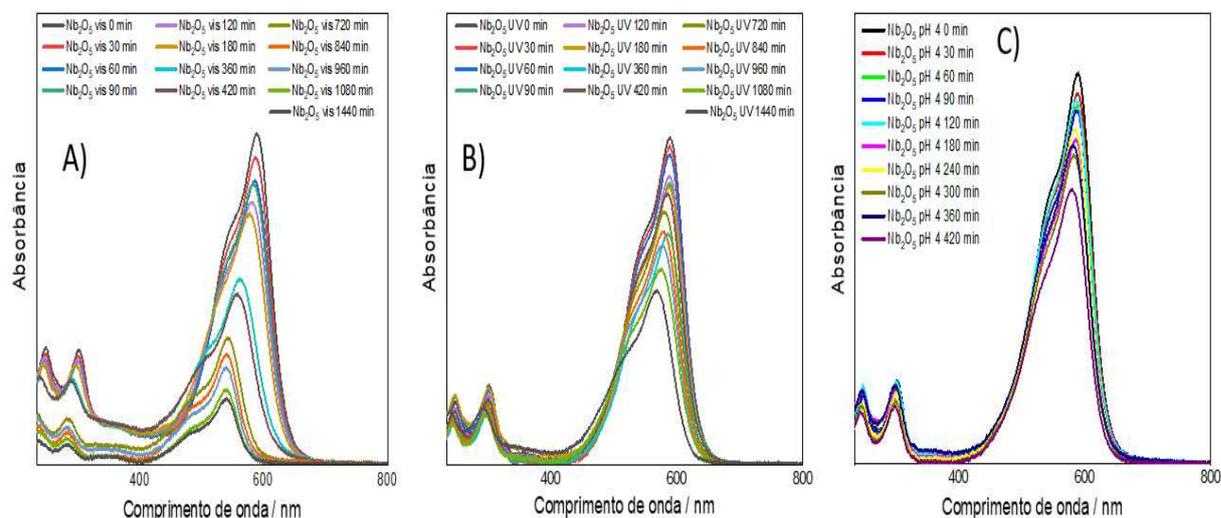
B) Fotólise do CV no visível, a pH=4,0.

C) Fotólise do CV no visível na presença de Au@Ag (2) sem alteração do pH.

D) Fotólise do CV na região do UV, sem alteração do pH.

Os testes de fotodegradação do CV utilizando o semicondutor comercial foram realizados e os espectros no UV-VIS de alíquotas obtidas ao longo do tempo de excitação são apresentados na Figura 29. Diferentemente da fotólise, os espectros no UV-VIS apresentados na Figura 29 indicam que foi observada degradação do corante CV, através de uma redução intensidade da banda em 589 nm em cerca de 74% sob a irradiação na região do visível, utilizando uma lâmpada de LED em 7 h de exposição. A replicata do teste indicou percentual de degradação semelhante, com cerca de 73% de degradação em 7 h. Os testes com 24 h de irradiação no visível indicaram que, ao final do teste, houve aproximadamente 99% de degradação do corante. Os testes com irradiação na região do visível também foram conduzidos com o ajuste do pH para 4, como resultado, foi observado decréscimo da eficiência da degradação, com apenas cerca de 35% em 7h. Os testes com a fonte de radiação UV também não proporcionaram melhores resultados que os obtidos com a fonte de radiação no visível, sendo observados apenas aproximadamente 19% de degradação em 7h e 64% em 24h. Também foi realizado um teste de degradação nos mesmos moldes de todos os outros testes, porém sem a presença de fonte de radiação, o resultado indicou que não houve degradação significativa do corante CV sem a presença de luz.

Figura 29 – Monitoramento da fotodegradação do CV com o Nb_2O_5 por UV-VIS nos intervalos de tempo indicados em cada figura.

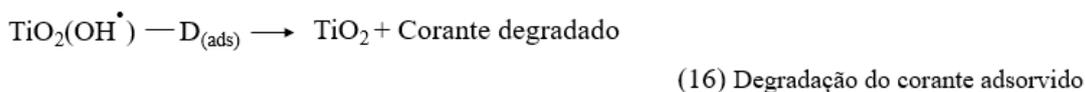
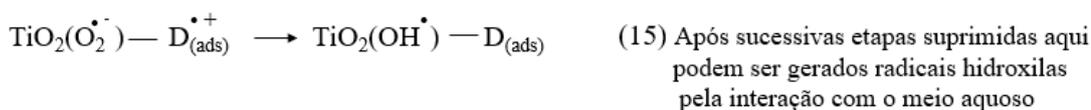
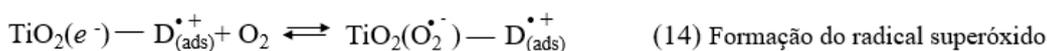
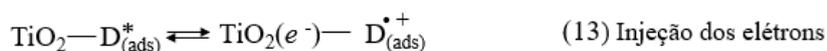


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Fonte no visível. B) Fonte no UV. C) Fonte no visível, a $\text{pH}=4$.

Os resultados apresentados na Figura 29 indicaram que, apesar da fonte UV ter energia na faixa de absorção necessária para a ativação do semicondutor, isto não foi um fator determinante no processo observado, visto que os melhores resultados observados foram com a fonte de radiação visível. A maior eficiência da irradiação no visível não deve estar associada à ativação do semicondutor; entre as possibilidades, pode estar presente um mecanismo de fotodegradação paralelo ao mecanismo de ativação do semicondutor, que se dá pela sensibilização do corante adsorvido na superfície do catalisador. Vina, Poliseti e Masdras (2010) estudaram a degradação de compostos via excitação no visível por corantes, em seus resultados propuseram mecanismos, onde além compostos fenólicos degradados, o corante também se degrada. Nas equações 11-16 abaixo ilustram algumas etapas do mecanismo de degradação propostos pelos autores Vina, Poliseti e Masdras (2010) de compostos e do corante via sensibilização de corante sob radiação de luz visível com o TiO_2 , e que podem estar associados, por analogia, a degradação observada do corante CV com Nb_2O_5 com fonte de luz visível. Neste mecanismo a molécula do corante seria excitada pela radiação na região do visível, promovendo uma excitação da molécula para um estado excitado tripleto; neste estado excitado, os elétrons podem ser transferidos para a banda de condução do semicondutor, produzindo radicais catiônicos e radicais aniônicos superóxidos $\text{O}_2^{\cdot-}$ na superfície do semicondutor, similarmente ao que ocorre na base de funcionamento de células solares (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; VINA; POLISETTI; MASDRAS, 2010). É importante

notar que que foi reportado na literatura a energia do orbital LUMO para a banda de condução do Nb₂O₅ como (-0.9V vs. NHE) (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014), para um total de 3,4 eV de energia e_{bg} , enquanto que estudos teóricos realizados por Radloff *et al* (2022) via DFT encontram que os orbitais LUMO para CV possuem energia -3,050 V para uma energia de separação ótica de 2,697 eV para os orbitais de fronteira em meio aquoso, valores que tornam possíveis as transições entre orbitais do corante e semiconductor.



Outros fatores podem estar relacionados com a queda da absorvância do corante, entre eles a estrutura do óxido, que pode conter defeitos superficiais e cristalinos que promovam em certo grau a interação com a luz visível (SANTOS *et al.*, 2019).

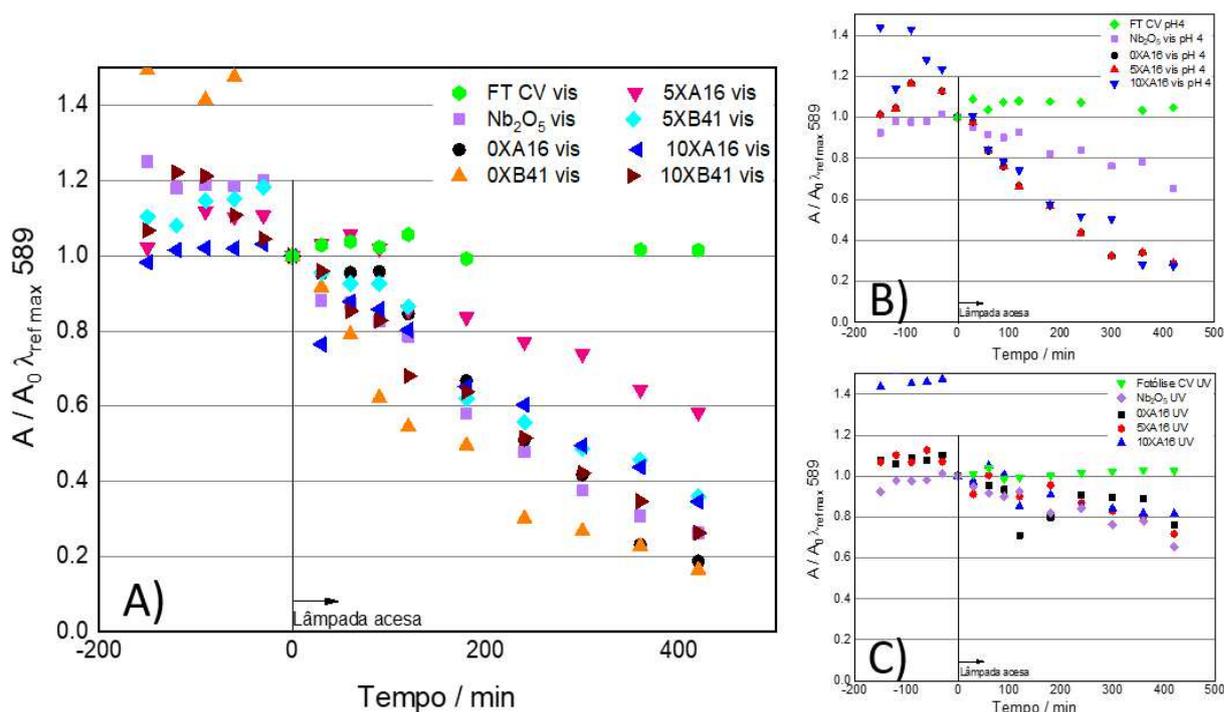
Comparando os testes com e sem alteração do pH para 4, inicialmente ressalta-se que o pH do sistema não ajustado teve valor entre 5 e 6; a redução da eficiência pode estar atrelada a efeitos eletrostáticos entre analito e catalisador, já que o CV é um corante catiônico e a superfície do catalisador comercial nas condições de preparação é negativa, como observada nas medidas de potencial- ζ , (ver seção 4.8). Assim, à medida que foi adicionado ácido ao sistema, percebeu-se que o meio superficial foi se tornando menos negativo (Figura 27), e portanto, seria esperada menor atração entre a superfície do óxido e o CV. A menor atração entre as espécies influencia na adsorção superficial, o que impacta ainda mais na eficiência de fotodegradação, visto que as reações de degradação tendem a ocorrer na superfície do catalisador, onde as espécies químicas radiculares, que possuem potenciais de promover reações

de degradação, são geradas, mas que possuem tempo de vida curto devido à alta reatividade (CHEN *et al.*, 2007; DEVI *et al.*, 2017).

As bandas eletrônicas do CV apresentaram mudanças significativas sob luz visível com a presença do Nb₂O₅, como pode ser observado na Figura 29, o que constitui informação afirmativas de mudança estrutural na molécula. No aspecto do perfil espectral, é possível observar que a banda em 589 nm perde consideravelmente a intensidade em função do tempo; além disso, há um deslocamento no máximo para menores comprimentos de onda, 562 nm em 360 min, 543 nm em 720 min, 542 nm em 1440 min. O ombro da banda em 542 nm acompanha a tendência de decréscimo de intensidade, mas com alargamento para menores comprimentos de onda. O deslocamento hipsocrômico pode ser um indicativo de degradação da molécula em função do tempo (HABIB *et al.*, 2013). A perda de massa molecular pode estar associada a este deslocamento, visto que vibrações e transições eletrônicas mais energéticas são favorecidas pelo decréscimo de massa e pela perda de substituintes. Uma das possíveis perdas indicadas por Habib *et al.* (2013) e Cesaratto, Lombardi e Leona (2016) é a N-demetilação. Além disto, a perda de sítios na molécula que são fontes de densidade e deslocalização eletrônica estão relacionados à queda da intensidade no perfil espectral. Outras mudanças estão em bandas na região do ultravioleta, 302 nm e 248 nm, que perdem intensidade e sofrem deslocamento para menores comprimento de onda. Esta perda de intensidade é indicativa de degradação de anéis aromáticos. Estes resultados podem ser, provavelmente, atribuídos a degradações da estrutura global do corante trifenilamina e ao surgimento de compostos aromáticos mais simples (SANTOS *et al.*, 2019).

Para comparação da eficiência e estudo da cinética dos testes fotocatalíticos, foi construído um gráfico da razão das intensidades da banda de referência em tempos definidos (A) com a intensidade da absorbância inicial (A₀), considerada a partir do momento no qual a lâmpada é ligada, ou seja, A/A₀, em função do tempo do experimento, como apresentado na Figura 30. Os pontos iniciais para todos os sistemas, à esquerda da linha vertical na Figura 30 são referentes ao monitoramento da etapa inicial do equilíbrio de adsorção/dessorção do corante nos catalizadores. À direita desta linha estão os pontos analisados a partir do início da irradiação, avaliados no período de 420 minutos e nas legendas da figura a abreviação FT foi utilizado para a palavra fotólise.

Figura 30 – Razão das absorvâncias A/A_0 em função do tempo para o corante CV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Sob irradiação por luz visível.

B) Sob irradiação por luz visível e pH ajustado para 4.

C) Sob irradiação por luz UV.

De modo geral, as tendências observadas nos testes de degradação com o semicondutor comercial foram observadas nos catalisadores plasmônicos sintetizados otimizados. Nos testes com alteração do pH, foram registrados maiores quedas de absorvância com a modificação do pH para 4 com os fotocatalisadores plasmônicos híbridos em relação ao Nb_2O_5 comercial com o mesmo pH sob luz visível, Figura 30B; no entanto, as eficiências foram próximas, mas inferiores ao observado para o Nb_2O_5 comercial sem alteração de pH sob luz visível. Tal aumento de eficiência pode estar relacionado aos mecanismos da fotocatalise plasmônica. Podem estar atuando também fatores eletrostáticos que aumentem a interação entre a superfície do catalisador híbrido e o analito, visto que a presença das $Au@AgNps$ no fotocatalisador torna o potencial superficial mais negativo, como verificado na Figura 27, e, portanto, mais atrativos para corantes catiônicos, reproduzindo então os fenômenos relacionados à transferência de carga entre o corante sensibilizado pela radiação visível e a superfície do fotocatalisador.

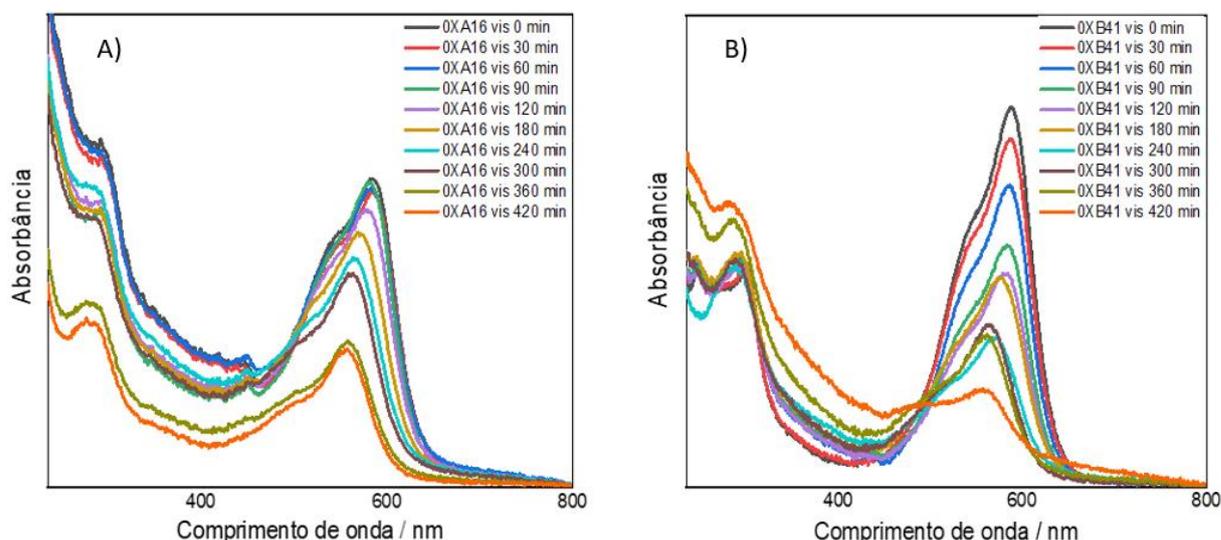
Os testes com radiação UV sem alteração de pH proporcionaram as quedas de absorvância mais baixas, como pode ser visto na Figura 30 C, com valores de 24%, 28% e 18% para sistemas envolvendo os fotocatalisadores de código 0xA16, 5xA16 e 10xA16,

respectivamente. Devido às eficiências baixas obtidas não foram realizados testes posteriores com esses catalisadores plasmônicos.

Sob irradiação no visível, os catalisadores com maior concentração de Au@AgNps, 0×A16 e 0×B41 proporcionaram índices de queda de absorbância da banda em 589 nm superior ao observado com o semiconductor comercial, com aproximadamente 82% e 84% de queda da absorbância, como mostrado na Figura 30 A, no entanto, esse valor não foi tão significativo quando comparado àqueles observados com o teste com Nb₂O₅, com um ganho observado de até cerca de 11%. A diferença de eficiência observada entre os sistemas 0×A16 e 0×B41 indicou que a diferença de tamanho entre as Au@AgNps utilizadas (seção 4.2) nos sistemas foi pouco significativa no resultado do teste. Nos outros sistemas testados com os catalisadores de menores concentrações de Au@AgNps, os percentuais observados foram próximos ou inferiores com o Nb₂O₅, indicando que houve efeito da concentração de Au@AgNps nos catalisadores plasmônicos.

Além do que foi discutido acima, a respeito da queda de absorbância da banda mais intensa em 589 nm, nos espectros UV-VIS resultantes do monitoramento dos testes de degradação com os catalisadores 0×A16 e 0×B41 apresentados na Figura 31, a tendência de deslocamentos hipsocrômicos observadas nos perfis dos espectros eletrônicos dos testes com o Nb₂O₅ comercial se repetiram. Entretanto, informações experimentais distintas foram obtidas na região entre 230-390 nm, onde apresentou-se uma banda em 280 nm, que pode estar relacionada ao aparecimento de subprodutos aromáticos mais simples (CAO *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2019).

Figura 31 – Monitoramento por espectroscopia no UV-VIS do processo de fotodegradação do CV com os fotocatalisadores plasmônicos 0xA16 e 0xB41.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) 0xA16; B) 0xB41.

Para comparação mais detalhada entre os testes realizados, foram determinadas as constantes de velocidade k em função do tempo de exposição t , dos processos de fotodegradação irradiados pela fonte no visível com os catalisadores plasmônicos, expressos na tabela 4, comparados com o Nb_2O_5 sob irradiação UV e visível. A lei de velocidade ajustada inicialmente foi de pseudo-primeira ordem, utilizando a equação 17 destacada abaixo, na qual a constante de velocidade é o coeficiente angular da reta de um gráfico de $\ln(A/A_0)$ em função do tempo, apresentados na Figura 32. Com os valores obtidos, foi possível construir a Figura 32 e a partir dela montar a tabela 4 para comparar os números e os ajustes das retas para os sistemas 0xA16 e 0xB41 frente ao Nb_2O_5 sob irradiação por luz visível. Essas amostras foram analisadas porque que apresentaram o melhor desempenho fotocatalítico.

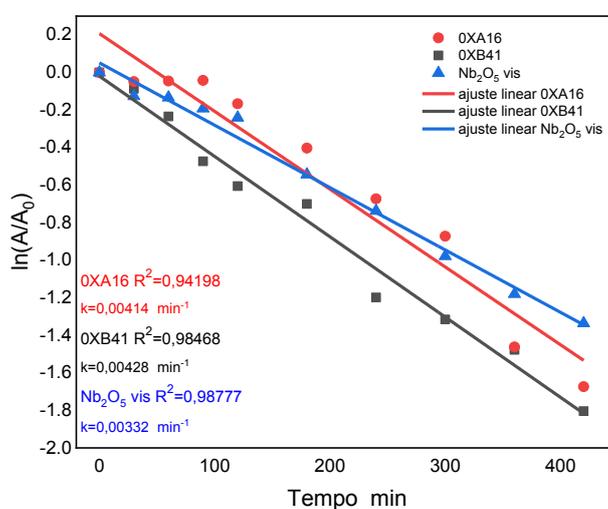
$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad (17)$$

Tabela 4 – Constantes de velocidade determinadas no tempo de 420 minutos.

	Constante de velocidade (min^{-1})	
	até 420 minutos	Incerteza
Nb ₂ O ₅ UV	0,0006	$\pm 0,0002$
Nb ₂ O ₅ Vis	0,0033	$\pm 0,0001$
0xA16	0,00414	$\pm 0,0004$
5xA16	0,0014	$\pm 0,0001$
10xA16	0,0023	$\pm 0,0002$
0xB41	0,00428	$\pm 0,0002$
5xB41	0,0025	$\pm 0,0001$
10xB41	0,0031	$\pm 0,0001$

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 32 – Ajustes cinéticos e constantes de velocidade obtidos para as amostras 0xA16, 0xB41 e Nb₂O₅ atuando como fotocatalisadores da degradação do CV, conforme indicado.



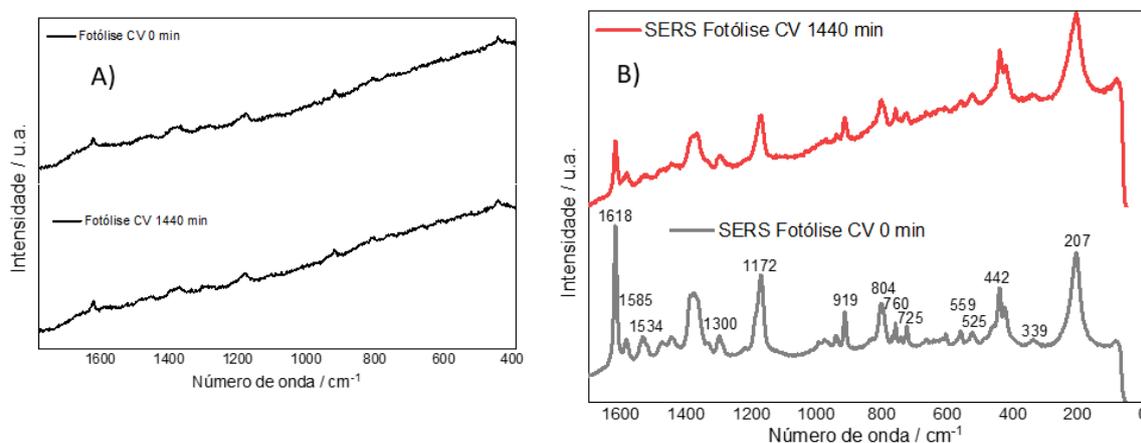
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Com os dados provenientes do ajuste da lei cinética foi possível constatar que o ajuste foi aceitável, devido ao parâmetro estatístico R^2 ter valor próximo de 1, que indicou que a escolha da função de ajuste foi pertinente; nota-se que o melhor ajuste obtido para a reta que envolveu o experimento com o Nb₂O₅ comercial. Os valores expressos na tabela 4 mostraram que as taxas de fotodegradação obtidas com os catalisadores plasmônicos de maior concentração, 0xA16 e 0xB41, foram as únicas superiores ao teste com o semiconductor comercial, com os valores de $0,00414 \text{ min}^{-1}$, $0,00428 \text{ min}^{-1}$ e $0,0033 \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

Sendo estes aumentos nas taxas de velocidade correspondentes de cerca de 29,7% e 25,5% em relação ao observado com o Nb₂O₅ comercial. Esse resultado é consequência da tendência observada durante o monitoramento dos testes de fotodegradação por espectroscopia UV-VIS, mas descrita por meio da taxa de velocidade de degradação registrada.

Para a complementação do monitoramento dos processos de fotodegradação do CV, foram obtidos espectros Raman e SERS de alíquotas recolhidas durante o processo de fotodegradação. Esses resultados são de fundamental importância, pois ampliam a capacidade de entendimento dos sistemas. Os espectros Raman e SERS estão apresentados na Figura 33, com alíquotas de tempos estratégicas coletadas a fim de acompanhar as possíveis transformações dos perfis espectrais em função do tempo de irradiação do corante. Os espectros Raman, com $\lambda_0 = 632.8$ nm, para alíquotas da fotólise foram realizados, como mostrado na Figura 33 A; verificou-se que as alíquotas apresentaram espectros Raman bastante ruidosos e sinais de algumas bandas com baixa intensidade, isto está relacionado ao fato da linha *laser* usada estar quase fora da banda de absorção do corante, com baixo aproveitamento proveniente do efeito de intensificação Raman pré-ressonante; no entanto, as poucas bandas Raman observadas podem ser relacionadas às bandas Raman conhecidas do CV (CAÑAMARES *et al.*, 2008). O SERS com o mesmo *laser*, foi realizado utilizando as AuNps (2) preparadas para a construção dos semicondutores híbridos e estão apresentados nas Figuras 33 B. Os espectros realizados sob as condições de solução de CV no tempo de 0 min e concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹, Figura 33 B. A tabela 5 apresenta atribuição de bandas presentes nos espectros SERS do corante CV, conforme reportado por Cañamares *et al.* (2008).

Figura 33 – Espectros Raman e SERS do corante CV referentes ao teste de fotólise.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Espectro Raman de alíquotas do processo de fotólise do corante CV para os tempos indicados;
B) Espectro SERS de alíquotas do processo de fotodegradação do corante CV para os tempos indicados.

Tabela 5 – Atribuição vibracional SERS para o corante cristal violeta, *laser* 632,8 nm.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional
207	τ (CH ₃)	919	δ (C-C _{central} -C)
339	γ (CNC)	1172	ν_{as} (C-C _{central} -C)
442	δ (CNC)	1300	δ (C-C _{central} -C), δ (-CH), ν (C _{anel} C)
525	δ (CNC)	1446	δ_{ass} (-CH ₃)
559	δ (CNC), δ (C-C _{central} -C), γ (C-C-C)	1480	δ_{ass} (-CH ₃)
725	ν (CN)	1534	ν (C _{anel} N), δ_s (CH ₃)
760	ν (CN), (C-C _{central} -C)	1584	8a benzeno
804	10a do benzeno	1618	8a benzeno

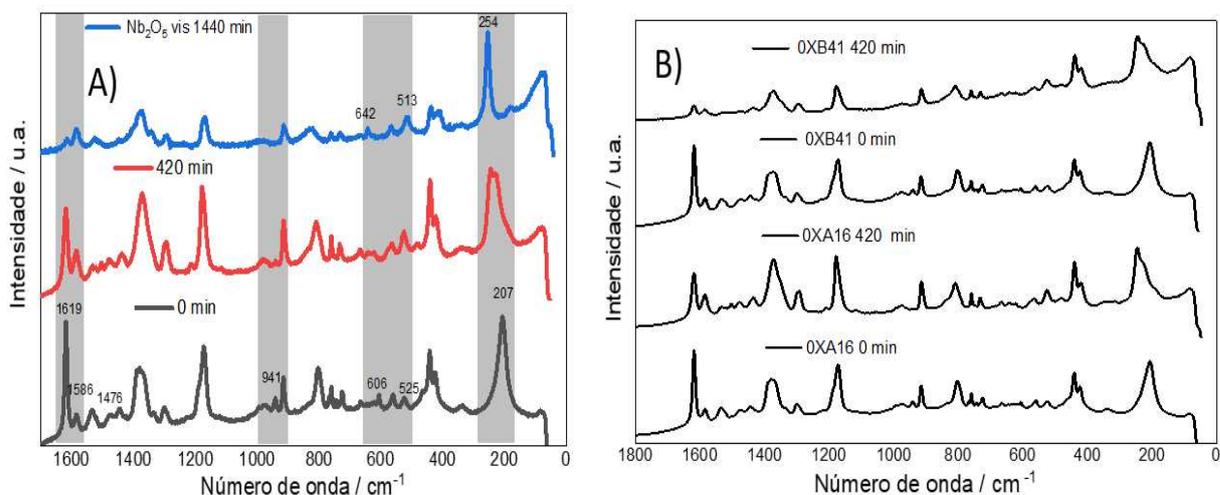
Fonte: Adaptado de (CAÑAMARES *et al.*, 2008).

O espectro SERS para as alíquotas da fotólise não apresentaram modificações significativas no perfil, com as posições das bandas mantidas em 0 e 1440 minutos de exposição, corroborando os dados apresentados no gráfico da razão de A/A_0 , dentro do tempo analisado, as moléculas permaneceram inalteradas. Há, portanto, mais uma evidência de que o corante CV não se degradou nas condições experimentais empregadas.

Os espectros SERS com o uso do semicondutor Nb₂O₅ são apresentados na Figura 34 A. Os espectros foram obtidos nos tempos de 0 min de exposição, 420 minutos e 1440 minutos. O espectro SERS obtido em 420 min apresenta grande semelhança com o perfil do espectro SERS em 0 min, foram observadas poucas mudanças no perfil espectral, apesar dos indícios de degradação observados com a espectroscopia UV-VIS; no entanto, devido ao efeito Raman pré-ressonante, a parcela não afetada pode estar predominando para a apresentação do perfil espectral observado. A alteração mais pronunciável ocorreu com a banda em 207 cm⁻¹, atribuída à torção -CH₃, que alarga e se desloca para 246 cm⁻¹. O perfil SERS em 1440 minutos apresentou mudanças mais perceptíveis, o que está atrelado ao maior índice de degradação observado com a espectroscopia UV-VIS neste tempo; as modificações espectrais mais significativas estão destacadas em partes cinzas da Figura 34 A. Entre as mudanças mais significativas, destacam-se algumas: a banda forte inicialmente em 207 cm⁻¹, que pode ser atribuída à torção da ligação -CH₃, deslocou-se para 254 cm⁻¹, semelhante ao observado por

Cesaratto, Lombardi e Leona (2016), que analisaram a degradação corante CV exposto a radiação visível em função do tempo e monitoraram via SERS. Outras alterações também aconteceram, na região de 500 a 1000 cm^{-1} , entre elas, a banda em 525 cm^{-1} , atribuída à deformação angular C-N-C deslocou-se para 513 cm^{-1} , a banda em 561 cm^{-1} deslocou-se para 566 cm^{-1} (relacionada à deformação para fora do plano da ligação C-C-C de anel aromático). As bandas em 606 cm^{-1} , que não teve atribuição, e 941 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-C-C do anel aromático e também do estiramento simétrico do N-fenil, desapareceram. (CESARATTO; LOMBARDI; LEONA, 2017). Por outro lado, uma banda apareceu em 642 cm^{-1} . Finalmente, bandas na região de 1400 a 1500 cm^{-1} também apresentaram modificações no perfil, com desaparecimento da banda em 1476 cm^{-1} . As bandas em 1586 cm^{-1} e 1618 cm^{-1} relativas a modos vibracionais de anéis aromáticos apresentaram inversão de intensidade relativa entre si, assim como também observado em Cesaratto, Lombardi e Leona (2016) e Lai *et al.*, (2011).

Figura 34 – Espectros SERS do corante CV referentes aos testes de degradação com o Nb_2O_5 comercial e com os catalisadores plasmônicos 0xA16 e 0xB41.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Espectros SERS para o teste de degradação com o Nb_2O_5 comercial

B) Espectros SERS para o teste de degradação com os catalisadores 0xA16 e 0xB41.

Os espectros SERS obtidos com o uso dos catalisadores 0xA16 e 0xB41, Figura 34 B, tiveram o perfil com semelhanças de modo geral ao observado com o semicondutor comercial com alterações similares. Foram observados os mesmos deslocamentos em ambos perfis da banda em 207 cm^{-1} para 246 cm^{-1} e a perda de intensidade da banda em 1618 cm^{-1} , sendo que a queda de intensidade relativa mais pronunciável no perfil da alíquota com o catalisador 0xB41. A banda em 941 cm^{-1} também desaparece, bem como bandas na região de 1400 a 1500

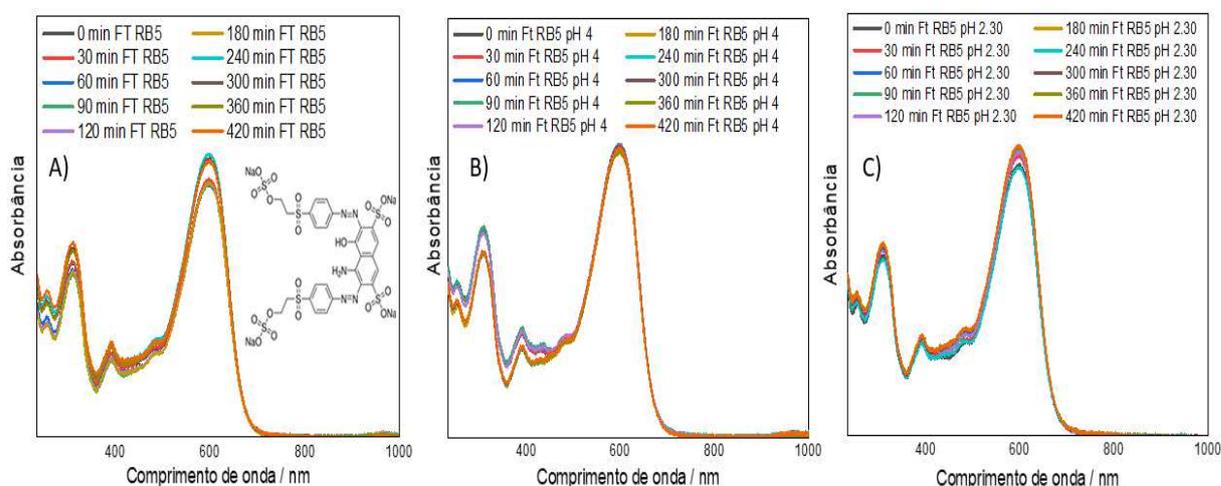
cm^{-1} tiveram intensidades afetadas no espectro de 0xB41. De modo geral, os espectros observados confirmaram que houve mudanças nas estruturas do corante que estão atreladas ao processo fotocatalítico de degradação do CV nas condições testadas.

4.5 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5

Para o processo de fotodegradação do corante Reactive black five (RB5), foram utilizadas condições análogas às realizadas com o CV, com concentração do corante de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para os catalisadores $0,5 \text{ g L}^{-1}$, e volume final de 50 mL. Devido aos resultados obtidos com o corante CV, que mostraram a baixa eficiência da irradiação no UV, não foram realizados testes com esta fonte de radiação com o RB5. Os testes de degradação e fotólise foram conduzidos inicialmente sem alteração de pH, e posteriormente com acidificações.

Para o monitoramento no UV-VIS, a intensidade da banda em 599 nm do RB5 foi o parâmetro de comparação adotado. Os espectros eletrônicos obtidos nos testes de avaliação da fotólise do corante, apresentados na Figura 35, têm uma banda característica em 599 nm e um ombro aproximadamente em 500 nm, bem como outras três bandas na região do UV. A banda na região do visível é atribuída à transição eletrônica entre orbitais HOMO-LUMO, tipo π - π^* entre o extenso sistema de ligações π conjugados que engloba os grupos cromóforos (-N=N-) e os anéis aromáticos presentes na estrutura do RB5. As bandas na região do UV em 310 nm e 254 nm são características das estruturas de anéis naftalênicos e anéis benzênicos respectivamente, presentes na estrutura do corante (RIVERA; PAZOS; SANROMÁN, 2011; SAHEL *et al.*, 2007). Os espectros no UV-VIS para os testes de fotólise sob fontes de irradiação no visível realizados com alteração do pH, para 2,3 e 4 e sem alteração (pH em torno de 5) são apresentados na Figura 35, onde nas legendas da figura a abreviação FT foi utilizado para a palavra fotólise. A espectroscopia UV-VIS indicou que houve a manutenção dos perfis espectrais em todos os testes realizados, logo inferiu-se que somente a presença da radiação incidente não provocou a degradação do corante. O aumento da absorbância observado em função do tempo, foi observado em todos os testes de estabilidade do RB5, isto pode estar relacionado, entre outros fatores com o ligeiro aumento da concentração do corante, devido a evaporação da solução.

Figura 35 – Espectro de absorção do corante RB5 em função do tempo durante os testes de fotólise.

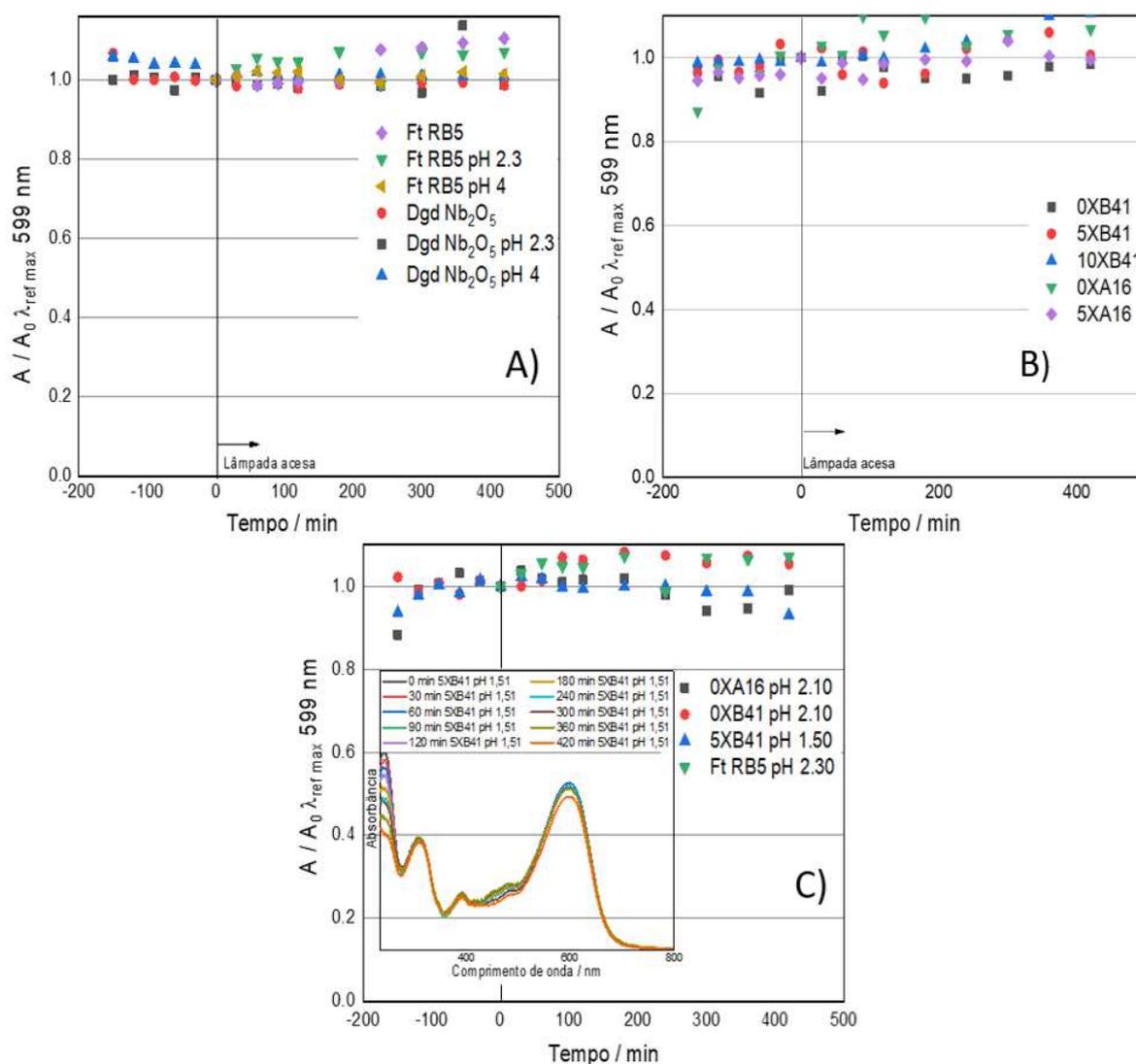


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) pH não alterado. B) pH 4,0. C) pH 2,30.

Os testes de fotodegradação do RB5 com o Nb_2O_5 foram realizados e Figura 36 A apresenta os espectros UV-VIS com o tempo de irradiação no visível. Os espectros no UV-VIS na Figura 36 A, independentemente do pH da solução utilizado, indicam que a irradiação não proporcionou queda de absorbância da banda de referência do corante, consequentemente não foi observado degradação do corante. Mesmo com as acidificações do meio, que visavam aumentar a atração entre a superfície do catalisador e o RB5, que é um corante aniônico, não surtiu nenhum efeito na eficiência da fotodegradação estudada.

Figura 36 – Gráfico da razão A/A_0 em função do tempo de irradiação no visível para o monitoramento dos testes de fotodegradação do RB5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A) Testes com o Nb_2O_5 e fotólise do RB5; B) Testes de degradação do RB5 com os catalisadores plasmônicos; C) Testes de degradação do RB5 com os catalisadores plasmônicos com pH 2 e 1,5.

*Dgd abreviação para o teste de degradação. Ft abreviação para o teste de fotólise.

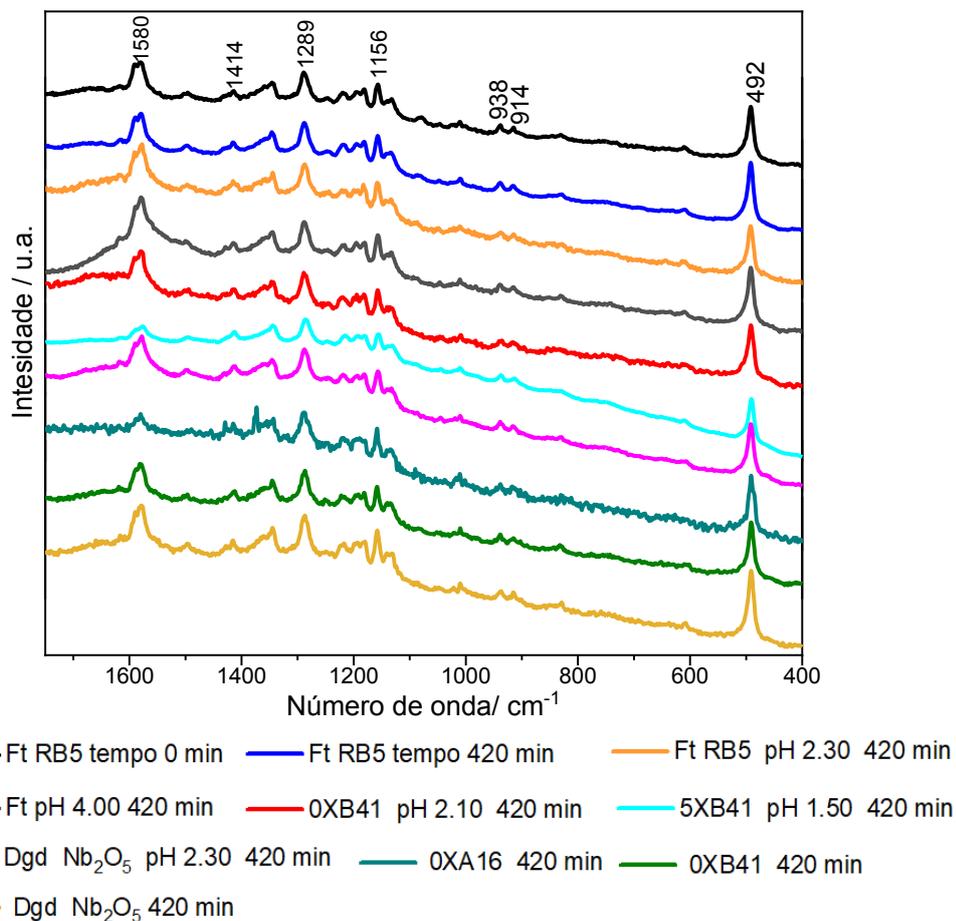
Nos testes de irradiação no visível de uma solução de RB5 na presença dos fotocatalisadores plasmônicos, que foram realizados sem alteração de pH, repetiram a tendência observada nos testes com o catalisador comercial como pode ser visto no gráfico da razão A/A_0 em função do tempo de irradiação apresentado na Figura 36 B. No gráfico citado não foram verificadas quedas de absorbância que impliquem na conclusão de degradação do corante, indicando que o efeito da concentração de $Au@AgNps$ empregada não foi um fator eficaz. Com relação aos testes com alteração do pH, inicialmente com a diminuição do pH para 4, novamente não surtiram efeitos observáveis, gerando resultados similares aos obtidos com os testes com o

semicondutor comercial (resultados que não são apresentados devido à redundância); esses resultados para pH 4 são considerados como esperados, devido aos resultados apresentados na seção 4.8, com informações sobre condições de atratividade superficial dos catalisadores.

Por fim, foram conduzidos testes para fotodegradação do RB5 com os catalisadores plasmônicos 0×A16 e 0×B41 em pH ainda mais baixo, em pH 2,10 e com o catalisador 5×B41 em pH 1,50. A escolha dos testes com os catalisadores 0×A16 e 0×B41 em pH 2,1 se deveu ao fato de estes terem melhor desempenho nos testes com o corante CV, o que poderia estar relacionado com fenômenos plasmônicos. Entretanto, conforme a Figura 27, este pH ainda não foi suficiente para atingir o pcz dos catalisadores, já que as Au@AgNps interferem na carga superficial final do material. Já para o catalisador 5×B41, com o pcz experimental determinada na seção 4.8, em 1,76, o teste com pH 1,5 seria suficiente para atingir a condição de atratividade superficial eletrostática entre catalisador e corante. O monitoramento por espectroscopia no UV-VIS foi realizado durante a irradiação da solução de RB5 na presença dos catalisadores citados, em pH baixo, e os resultados são apresentados na Figura 36 C. Os testes seguiram as tendências obtidas nos outros testes de degradação e novamente não foi observado, de modo geral, indicativo significativo de degradação do corante RB5. Conforme mencionado trecho acima, nos testes com os catalisadores 0×A16 e 0×B41 um dos motivos possíveis seria a realização do experimento em região de pH fora da condição de atratividade superficial entre catalisador e corante aniônico. Já no teste com o catalisador 5×B41, apresentou queda de absorvância de cerca de 7% ao final de 7 h de exposição (36 C, figura inserida), valor não significativo; entretanto, uma tendência de queda de absorvância em função do tempo aparentou se apresentar, o que pode indicar que esta condição de teste realizada se apresenta promissora, desde que sejam realizados ensaios para otimizações do processo dentro desta faixa de pH.

Os espectros SERS das alíquotas de solução de RB5 em função do tempo de irradiação são apresentados na Figura 37. Os espectros SERS foram realizados nas condições experimentais de 100 s de acumulação com linha laser em 632,8 nm. Os espectros foram obtidos para alíquotas dos testes de fotólise, em tempos de interesse, inicial de 0 min e final de 420 min e dos testes de degradação do RB5 utilizando diferentes fotocatalisadores para tempo final de 420 min. É importante notar que todos os espectros SERS obtidos apresentaram perfis similares, independente da condição analisada, e não foram observadas modificações significativas, seja desaparecimento ou surgimento de bandas, bem como não foram registrados deslocamentos. Esses resultados SERS confirmam os indícios de não degradação do RB5.

Figura 37 – Espectros SERS para alíquotas dos testes com o RB5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Algumas bandas destacadas nos espectros SERS do RB5 na Figura 37 foram atribuídas: a banda presente em 492 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos δCCC do grupo naftil, as bandas em 914 e 938 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento ρCH do grupo naftil, a banda em 1156 cm^{-1} ao estiramento βCH aromático, 1414 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação $\text{N}=\text{N}$, a banda em 1289 cm^{-1} foi associada ao estiramento βCH alifático e a banda em 1580 cm^{-1} a estiramento νCC do grupo naftil (SANTOS *et al.*, 2019). Devido aos resultados negativos de fotodegradação para a degradação do RB5, não foram determinados constantes de velocidade.

5. CONCLUSÕES

Com os procedimentos de caracterização adotados foi possível constatar a formação dos nanomateriais com diferentes tamanhos. Os catalizadores plasmônicos sintetizados foram caracterizados satisfatoriamente, dentro das técnicas propostas. A rota sintética utilizada para a produção de catalizadores plasmônicos com diferentes concentrações de Au@AgNps levou a catalisadores com diferentes eficiências catalíticas.

O monitoramento dos processos de fotodegradação por espectroscopia UV-VIS indicou que os catalisadores com maiores concentrações de Au@AgNps apresentaram melhor desempenho na fotodegradação do CV sob luz visível, acima do observado nos testes com o semicondutor comercial sob mesma fonte. As modificações espectrais observadas pela técnica SERS com o tempo de reação ratificaram a fotodegradação do corante. Nos testes com fonte no UV foram observadas quedas significativas de eficiência catalítica. Não houve diferença significativa de eficiência nos resultados dos testes de degradação em função do tamanho das Au@AgNps. Não foram observados ganhos de eficiências nos testes de degradação com alteração para pH 4 com o corante CV. Os catalizadores sintetizados, não proporcionaram a degradação significativa do corante RB5 sob nenhuma das condições testadas.

Baseando nos resultados obtidos conclui-se que os catalisadores preparados apresentaram forte influência no desempenho fotocatalítico da carga da espécie a ser degradada, ao apresentar desempenho muito superior para a espécie catiônica CV em relação ao RB5, aniônico. Além disso, há a possibilidade de otimização dos catalisadores plasmônicos, em termos de concentração de materiais plasmônicos, aprimoramentos na rota sintética de construção do catalisador de modo geral e otimização do pH utilizado nos processos de fotodegradação. Por fim, os materiais sintetizados e testados como fotocatalisadores neste trabalho de mestrado cumpriram o principal objetivo proposto em grande parte, por proporcionar a obtenção de materiais com capacidade de atuar como fotocatalisadores para a degradação de poluentes, em especial para o corante CV, nas condições descritas no trabalho. Essas observações levam a perspectivas de continuação desse trabalho, como descrito a seguir.

5.1 PERSPECTIVAS PARA A EXTENSÃO DO TRABALHO

Os processos empregados na construção do catalisador plasmônico e processo fotocatalítico são passíveis de refinamento, como componentes do catalisador, rotas sintéticas que propiciem maior interação entre os seus constituintes, eficiência catalítica e reprodutibilidade, destacando:

- a) Otimização da concentração de nanomateriais nos catalisadores, para emprego em processos com corantes aniônicos e catiônicos, visando maior eficiência catalítica;
- b) Testes com outros tipos de nanomateriais plasmônicos com formas diferentes das empregadas nesse trabalho;
- c) Testes com outros modificadores superficiais de nanoestruturas;
- d) Tratamento dimensional do semicondutor, matéria prima do fotocatalisador, para proporcionar aumento de área de superfície, para maior interação com o analito;
- e) Otimização dos testes com variação de pH em ambos corantes;
- f) Uso de fontes distintas de irradiação, com maior potência e diferentes distribuições da intensidade luminosa, que possam ser promissoras para amplificar a eficiência do processo;
- g) Obtenção de dados sobre produtos e subprodutos gerados com o corante CV, que podem ser obtidos via técnicas analíticas como HPLC ou eletroforese capilar acopladas à espectrometria de massas ou por modelos computacionais;
- h) Buscar aprimorar as condições experimentais para favoreçam a degradação do RB5;
- i) Realização das técnicas de microscopia eletrônica de transmitância (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a EDS com maior resolução do que foi apresentado, para entender a interação entre as nanopartículas plasmônicas e a superfície do semicondutor;
- j) Reprodutibilidade dos resultados e testes com outros corantes ou outras classes de poluentes.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. Factors influencing the adsorption and photocatalysis of direct red 80 in the presence of a TiO₂: Equilibrium and kinetics modeling. **Journal of Chemical Research** v. 45, n. 7–8, p. 694–701, 16 jul. 2021.
- ABOUELELA, M. M.; KAWAMURA, G; MATSUDA, A. A review on plasmonic nanoparticle-semiconductor photocatalysts for water splitting. **Journal of Cleaner Production** v. 294, p. 126200, abr. 2021.
- AJMAL, A. *et al.* Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **RSC Adv.** v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.
- AL-TOHAMY, R. *et al.* A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 231, p. 113160, fev. 2022.
- ARAÚJO, K. S. *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science** v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO - ABIT. O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade. Brasília, 2017.
- BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications** v. 115, p. 107891, maio 2020.
- BERRADI, M. *et al.* Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon** v. 5, n. 11, p. e02711, nov. 2019.
- BOGATYREV, V. A. *et al.* Measurement of mean size and evaluation of polydispersity of gold nanoparticles from spectra of optical absorption and scattering. **Optics and Spectroscopy** v. 96, n. 1, p. 128–135, 12 jan. 2004.
- CAÑAMARES, M. V. *et al.* DFT, SERS, and Single-Molecule SERS of Crystal Violet. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 112, n. 51, p. 20295–20300, 25 dez. 2008.
- CAO, D. *et al.* Biodegradation of triphenylmethane dye crystal violet by *Cedecea davisae*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 210, p. 9–13, mar. 2019.
- CESARATTO, A.; LOMBARDI, J. R.; LEONA, M. Tracking photo-degradation of triarylmethane dyes with surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 48, n. 3, p. 418–424, 25 mar. 2017.

CHAKRABORTY, A. *et al.* Size-dependent apoptotic activity of gold nanoparticles on osteosarcoma cells correlated with SERS signal. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology** v. 203, p. 111778, jan. 2020.

CHAO, C. *et al.* A rapid and portable sensor based on protein-modified gold nanoparticle probes and lateral flow assay for naked eye detection of mercury ion. **Microelectronic Engineering** v. 97, p. 294–296, set. 2012.

CHEN, C. *et al.* Photocatalyzed N-de-methylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation. **Dyes and Pigments** v. 75, n. 2, p. 434–442, 2007.

CHEN, F. *et al.* Highly-efficient degradation of amiloride by sulfate radicals-based photocatalytic processes: Reactive kinetics, degradation products and mechanism. **Chemical Engineering Journal** v. 354, p. 983–994, dez. 2018.

CHEQUER, F. M. D. *et al.* Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**. [S.l.]: InTech, 16 Jan. 2013.

CHERUIYOT, G. K. *et al.* Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Scientific African** v. 5, p. e00116, set. 2019.

CLARK, R. J. H.; DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. *New Analytical Methods (27)*. **Angewandte Chemie International Edition in English** v. 25, n. 2, p. 131–158, fev. 1986.

CRAIG, G. E. *et al.* Cisplatin-Tethered Gold Nanoparticles That Exhibit Enhanced Reproducibility, Drug Loading, and Stability: a Step Closer to Pharmaceutical Approval? **Inorganic Chemistry** v. 51, n. 6, p. 3490–3497, 19 mar. 2012.

CUSHING, S. 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, 12 set. 2012.

DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy** v. 57, n. 2, p. 163–176, nov. 2011.

DEVI, L. G. *et al.* Influence of surface metallic silver deposit and surface fluorination on the photocatalytic activity of rutile TiO₂ for the degradation of crystal violet a cationic dye under UV light irradiation. **Materials Today Communications** v. 10, p. 1–13, 1 mar. 2017.

DIMITRIJEVIC, N. M.; TAKAHASHI, K.; JONAH, C. D. Visible absorption spectra of crystal violet in supercritical ethane–methanol solution. **The Journal of Supercritical Fluids** v. 24, n. 2, p. 153–159, nov. 2002.

DOS SANTOS, A. J. *et al.* Niobium Oxide Catalysts as Emerging Material for Textile Wastewater Reuse: Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes. **Catalysts** v. 9, n. 12, p. 1070, 14 dez. 2019.

FAN, M.; ANDRADE, G. F.S.; BROLO, A. G. A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta** v. 1097, p. 1–29, fev. 2020.

FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia** n. 12, p. 249–267, 2002.

FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova** v. 22, n. 4, p. 541–552, jul. 1999.

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, maio 1974.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature Physical Science** v. 241, n. 105, p. 20–22, jan. 1973.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature** v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972.

GARDAS, B. B.; RAUT, R. D.; NARKHEDE, B. Modelling the challenges to sustainability in the textile and apparel (T&A) sector: A Delphi-DEMATEL approach. **Sustainable Production and Consumption** v. 15, p. 96–108, jul. 2018.

GAYA, U. I. Principles of Heterogeneous Photocatalysis. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. Dordrecht: Springer Netherlands, p. 1–41, 2014.

GHALY, A. E. *et al.* Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. **J. Chem. Eng. Process. Technol.** v. 5, 1 jan. 2014.

GÓMEZ, C.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics** v. 12, n. 3, p. 218–229, 2018.

GOMES, G. H. M. *et al.* Synergistic Dual Catalysis for the Photoinduced Conversion of Glycerol into Solketal Through Defect Engineered Tt-Nb₂O₅ Nanoparticles. **SSRN Electronic Journal**, 2022.

GREGORY, P. Classification of Dyes by Chemical Structure. **The Chemistry and Application of Dyes**. Boston, MA: Springer US, 1990. p. 17–47.

GUO, G. *et al.* Decolorization and detoxification of azo dye by halo-alkaliphilic bacterial consortium: Systematic investigations of performance, pathway and metagenome. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 204, p. 111073, nov. 2020.

GÜRSES, A. *et al.* Classification of Dye and Pigments. [S.l: s.n.], p. 31–45. 2016.

HABIB, M. A. *et al.* Photocatalytic decolorization of crystal violet in aqueous nano-ZnO suspension under visible light irradiation. **Journal of Nanostructure in Chemistry** v. 3, n. 1, p. 70, 6 dez. 2013.

- HALDAR, K. K.; KUNDU, S.; PATRA, A. Core-Size-Dependent Catalytic Properties of Bimetallic Au/Ag Core–Shell Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces** v. 6, n. 24, p. 21946–21953, 24 dez. 2014.
- HAYNES, C. L.; MCFARLAND, A. D.; VAN DUYN, R. P. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry** v. 77, n. 17, p. 338 A–346 A, 1 set. 2005.
- HOU, W.; CRONIN, S. B. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. **Advanced Functional Materials** v. 23, n. 13, p. 1612–1619, 5 abr. 2013.
- JAIN, V.; KASHYAP, R. K.; PILLAI, P. P. Plasmonic Photocatalysis: Activating Chemical Bonds through Light and Plasmon. **Advanced Optical Materials** v. 10, n. 15, p. 2200463, 12 ago. 2022.
- JEBARANJITHAM, J. N.; KUMAR, B. G. Heterogeneous Type-I and Type-II Catalysts for the Degradation of Pollutants. [S.l: s.n.], p. 209–234, 2020.
- JIANG, X. *et al.* Surface-Enhanced Raman Scattering from Synergistic Contribution of Metal and Semiconductor in TiO₂/MBA/Ag (Au) and Ag (Au)/MBA/TiO₂ Assemblies. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 116, n. 27, p. 14650–14655, 12 jul. 2012.
- JUANGA-LABAYEN, J. P.; LABAYEN, I. V.; YUAN, Q. A Review on Textile Recycling Practices and Challenges. **Textiles** v. 2, n. 1, p. 174–188, 16 mar. 2022.
- KAMIMURA, S. *et al.* Effect of core@shell (Au@Ag) nanostructure on surface plasmon-induced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 211, p. 11–17, ago. 2017
- KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science** v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.
- KHANAM, S.; ROUT, S. K. A Photocatalytic Hydrolysis and Degradation of Toxic Dyes by Using Plasmonic Metal–Semiconductor Heterostructures: A Review. **Chemistry** v. 4, n. 2, p. 454–479, 15 maio 2022.
- KIM, T. *et al.* Control of Gold Nanoparticle Aggregates by Manipulation of Interparticle Interaction. **Langmuir** v. 21, n. 21, p. 9524–9528, 1 out. 2005.
- LAI, K. *et al.* Determination of chloramphenicol and crystal violet with surface enhanced Raman spectroscopy. **Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety** v. 5, n. 1, p. 19–24, mar. 2011a
- LANE, L. A.; QIAN, X.; NIE, S. SERS Nanoparticles in Medicine: From Label-Free Detection to Spectroscopic Tagging. **Chemical Reviews** v. 115, n. 19, p. 10489–10529, 14 out. 2015.
- LEONG, K. H. *et al.* Light Driven Nanomaterials for Removal of Agricultural Toxins. [S.l: s.n.], p. 225–242. 2016.

LIU, K. *et al.* Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology** v. 10, 15 mar. 2022.

LIU, W. *et al.* Hierarchical visible-light-response Ag/AgCl@TiO₂ plasmonic photocatalysts for organic dye degradation. **Nanotechnology** v. 24, n. 40, p. 405706, 11 out. 2013.

LINIC, S. *et al.* Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. **Nature Materials** v. 14, n. 6, p. 567–576, 20 jun. 2015.

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

LU, X. *et al.* Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. **Annual Review of Physical Chemistry** v. 60, n. 1, p. 167–192, 1 maio 2009.

MA, X. *et al.* Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites. **Light: Science & Applications** v. 5, n. 2, p. e16017–e16017, 12 fev. 2016.

MA, X. *et al.* Annealing-free synthesis of carbonaceous Nb₂O₅ microspheres by flame thermal method and enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution. **Materials Research Bulletin** v. 66, p. 51–58, jun. 2015.

MAKHLOUF, M. M. *et al.* Optical constants, dispersion parameters and energy loss functions of crystal violet as a potential absorber thin film for solar energy conversion and storage applications. **Optical Materials** v. 122, p. 111793, dez. 2021.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters** v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.

MALAKHOVSKY, P. *et al.* Determination of pseudo-refractive index in self-assembled ligand layers from spectral shift of surface plasmon resonances in colloidal silver nanoplates. **Zeitschrift für Physikalische Chemie** v. 235, n. 12, p. 1831–1848, 1 dez. 2021.

MANI, S.; BHARAGAVA, R. N. Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety. **Rev Environ Contam Toxicol.** [S.l: s.n.], p. 71–104, 2016.

MARCELINO, M. Y. *et al.* Synthesis and characterization of gold nanoparticles and their toxicity in alternative methods to the use of mammals. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 9, n. 6, p. 106779, dez. 2021.

MISRA, M. *et al.* Synthesis and visible photocatalytic activities of a Au@Ag@ZnO triple layer core–shell nanostructure. **New J. Chem.** v. 38, n. 9, p. 4197–4203, 2014.

MISRA, M.; SINGH, N.; GUPTA, R. K. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of Au@Ag core–shell bimetallic nanoparticles immobilized on electrospun TiO₂ nanofibers for degradation of organic compounds. **Catalysis Science & Technology** v. 7, n. 3, p. 570–580, 2017.

MEENA, R. A. A. *et al.* Trends and resource recovery in biological wastewater treatment system. **Bioresource Technology Reports** v. 7, p. 100235, set. 2019.

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

NIINIMÄKI, K. *et al.* The environmental price of fast fashion. **Nature Reviews Earth & Environment** v. 1, n. 4, p. 189–200, 7 abr. 2020.

NOOR, S.; TAJ, M. B.; ASHAR, A. Solubilization of cationic dye in single and mixed micellar media. **Journal of Molecular Liquids** v. 330, p. 115613, maio 2021.

OZIN, G. A.; ARSENAULT, A.; CADEMARTIRI, L. **Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials**. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2008. .978-1-84755-895-4.

PAVITHRA, K. G. *et al.* Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 75, p. 1–19, jul. 2019.

PIELLA, J.; BASTÚS, N. G.; PUNTES, V. Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties. **Chemistry of Materials** v. 28, n. 4, p. 1066–1075, 23 fev. 2016.

PILOT *et al.* A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering. **Biosensors** v. 9, n. 2, p. 57, 17 abr. 2019.

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, 10 out. 2016.

RABA-PAÉZ, A. M. *et al.* Niobium Pentoxide Samples with Addition of Manganese at Different Concentrations and Calcination Temperatures Applied in the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. **Applied Sciences** v. 10, n. 12, p. 4257, 21 jun. 2020.

RADLOFF, G. H. C. *et al.* Fabrication and characterization of highly efficient dye-sensitized solar cells with composited dyes. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures** v. 17, n. 2, p. 457–472, abr. 2022.

RAJA, A.S.M. *et al.* Water requirement and sustainability of textile processing industries. **Water in Textiles and Fashion**. [s.l.]: Elsevier, 2019. p. 155–173.

RAMOS, M. D. N. *et al.* A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering** v. 43, p. 102273, out. 2021.

REDDY, N. L. *et al.* A review on frontiers in plasmonic nano-photocatalysts for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy** v. 44, n. 21, p. 10453–10472, abr. 2019.

- REAL, C. G. *et al.* Freestanding niobium pentoxide-decorated multiwalled carbon nanotube electrode: Charge storage mechanism in sodium-ion pseudocapacitor and battery. **Journal of Energy Storage** v. 52, p. 104793, ago. 2022.
- RIVERA, M.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. Á. Development of an electrochemical cell for the removal of Reactive Black 5. **Desalination** v. 274, n. 1–3, p. 39–43, jul. 2011a.
- SAHA, A.; KHALKHO, B. R.; DEB, M. K. Au–Ag core–shell composite nanoparticles as a selective and sensitive plasmonic chemical probe for *L*-cysteine detection in *Lens culinaris* (lentils). **RSC Advances** v. 11, n. 33, p. 20380–20390, 2021.
- SAHEL, K. *et al.* Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 77, n. 1–2, p. 100–109, nov. 2007a.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia RAMAN e no infravermelho**. São Paulo: Unesp, 2008.
- SAMSAMI, S. *et al.* Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection** v. 143, p. 138–163, nov. 2020.
- SANTOS, D.; GRASSESCHI, D. Nanomateriais plasmônicos: parte II. Química de coordenação de superfície e sua aplicação em sensores e catalisadores. **Química Nova**, v. 43, n. 10, p. 1482-1499, 2020.
- 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, p. 159–165, fev. 2019.
- 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**. 2020. 192 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2020.
- SANTOS, P. B.; SANTOS, H. F.; ANDRADE, G. F.S. Photodegradation mechanism of the RB5 dye: A theoretical and spectroscopic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 416, p. 113315, jul. 2021.
- SARDAR, M. *et al.* Remediation of Dyes from Industrial Wastewater Using Low-Cost Adsorbents. [S.l: s.n.], p. 377–403, 2021.
- SCHLÜCKER, S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications. **Angewandte Chemie International Edition** v. 53, n. 19, p. 4756–4795, 5 maio 2014.
- SHEN, F. *et al.* Niobium pentoxide based materials for high rate rechargeable electrochemical energy storage. **Materials Horizons** v. 8, n. 4, p. 1130–1152, 2021.

SHIM, J.; GUPTA, V. K. Reversible aggregation of gold nanoparticles induced by pH dependent conformational transitions of a self-assembled polypeptide. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 316, n. 2, p. 977–983, dez. 2007

SKRODCZKY, K. *et al.* Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry** v. 2, n. 1, p. 129, 13 nov. 2019.

SLAMA, H. B. *et al.* Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. **Applied Sciences** v. 11, n. 14, p. 6255, 6 jul. 2021.

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

STRAMBEANU, N. *et al.* Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties. **Nanoparticles' Promises and Risks**. Cham: Springer International Publishing, p. 3–8, 2015.

SU, K. *et al.* Nb₂O₅-Based Photocatalysts. **Advanced Science** v. 8, n. 8, p. 2003156, 22 abr. 2021.

VIJAYARAGHAVAN, J.; SARDHAR BASHA, S. J.; JEGAN, J. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. **Journal of Urban and Environmental Engineering** p. 30–47, 16 ago. 2013.

VINU, R.; POLISETTI, S.; MADRAS, G. Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds. **Chemical Engineering Journal** v. 165, n. 3, p. 784–797, 15 dez. 2010.

TAGLIAFERRO, G. V. *et al.* Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova** v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TIAN, Y.; TATSUMA, T. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society** v. 127, n. 20, p. 7632–7637, 25 maio 2005.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment** v. 717, p. 137222, maio 2020.

ÜCKER, C. L. *et al.* Influence of Nb₂O₅ crystal structure on photocatalytic efficiency. **Chemical Physics Letters** v. 764, p. 138271, fev. 2021.

WANG, K. *et al.* Shell thickness-dependent Au@Ag nanoparticles aggregates for high-performance SERS applications. **Talanta** v. 195, p. 506–515, abr. 2019.

XIA, H. *et al.* Revitalizing the Frens Method to Synthesize Uniform, Quasi-Spherical Gold Nanoparticles with Deliberately Regulated Sizes from 2 to 330 nm. **Langmuir** v. 32, n. 23, p. 5870–5880, 14 jun. 2016.

ZAKARIA, W. F. W. *et al.* Visible-light driven photodegradation of phenol over niobium oxide-loaded fibrous silica titania composite catalyst. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology** p. jctb.6523, 12 ago. 2020.

ZHANG, X. *et al.* Plasmonic photocatalysis. **Reports on Progress in Physics** v. 76, n. 4, p. 046401, 1 abr. 2013.

ZHANG, Z. *et al.* Investigation of Halide-Induced Aggregation of Au Nanoparticles into Spongelike Gold. **Langmuir** v. 30, n. 10, p. 2648–2659, 18 mar. 2014.

ZHAO, F. *et al.* Core–shell nanoheterodimers: laser-assisted deposition of single bimetallic Au@M (M = Au, Ag, Pd, Pt) nanodots on TiO₂ nanoparticles. **Materials Advances** v. 4, n. 2, p. 694–708, 2023.

ZHAO, P.; LI, N.; ASTRUC, D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. **Coordination Chemistry Reviews** v. 257, n. 3–4, p. 638–665, fev. 2013.

ZHAO, Y. *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, jun. 2016.