

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**MESTRADO EM QUÍMICA**

**Patrícia Barros Santos**

**Estudo da fotodegradação no visível do corante Reactive Black 5 por catalisadores  
plasmônicos híbridos Ag/ZnO e Cu/ZnO**

**Juiz de Fora**

**2016**

**Patrícia Barros Santos**

**Estudo da fotodegradação no visível do corante Reactive Black 5 por catalisadores plasmônicos híbridos Ag/ZnO e Cu/ZnO**

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

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade  
Coorientadora: Profa. Dra. Paola Corio

**Juiz de Fora**

**2016**

Dedico esse trabalho aos meus pais, Raymundo e Mara, pelo apoio, incentivo e por todo amor que me concedem de forma incondicional. Essa vitória é para vocês!

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e ao Senhor João, por toda proteção durante essa caminhada.

Aos meus pais, Mara e Raymundo, pelo apoio, paciência e atenção. Vocês são meus heróis, responsáveis por proporcionar meu crescimento pessoal e intelectual. Sem vocês, nada disso seria possível.

Agradeço ao meu irmão André que, apesar dos desentendimentos típicos de irmãos, sei que me ama e torce pelo meu sucesso.

Sou imensamente agradecida a todos os membros da minha família, que acreditam no meu sucesso, apoiando minhas escolhas e se mantendo presentes nos momentos mais adversos.

Um agradecimento especial ao meu afilhado, Miguel, que há três anos faz meus dias mais felizes, e é fonte de renovação de energia e amor.

Ao Pedro, por me apoiar, me aturar, me amar e me completar. Obrigada pela companhia, paciência, atenção, amor, por acreditar em mim e por ter tornado o último ano de Mestrado mais leve e prazeroso. A vida é muito melhor com você!

Aos amigos Anderson, Mariana, Flavinha, Marianna Occhi, Marcela, Eduardo, Thiago e Lorraine pela parceria não só durante os dois anos de Mestrado, mas por todos os momentos nos quais me proporcionaram imensa alegria. A amizade de vocês é essencial.

Gostaria de agradecer imensamente a todos os integrantes do Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas. Foi, e continuará sendo, um imenso prazer trabalhar com vocês. Agradeço em especial, aos amigos Linus Pauling e Aline Filgueiras por todo auxílio e ensinamentos, e à aluna Tatiane pelo empenho e ajuda durante a realização dos experimentos.

Agradeço a todos os amigos que participaram de alguma forma da minha vida acadêmica e pessoal.

Ao meu orientador, Gustavo Andrade, muito obrigada pela oportunidade de realizar esse trabalho e muitos outros. Obrigada pela atenção, apoio, e por me fazer acreditar em mim e querer ir adiante, buscando o aperfeiçoamento intelectual e pessoal. Você é um excelente orientador e, acima de tudo, uma pessoa ímpar, com a qual eu tenho imenso prazer em conviver e trabalhar.

À Profa. Dra. Paola Corio (USP) pela coorientação, e ao pós-doutorando Dr. Jonnatan J. Santos pelas imagens de MEV e MET obtidas na Universidade de São Paulo.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana pelas contribuições durante o exame de qualificação e por todo apoio durante esses anos no LabNano.

À Profa. Dra. Charlane C. Corrêa e ao aluno M. Chris Hebert (UFJF) pelo auxílio com a obtenção e interpretação dos resultados de Difração de Raios X.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa, pelos cálculos teóricos realizados.

À Profa. Dra. Lílian Lúcia R. Silva pela oportunidade de realizar os experimentos preliminares em sua câmara UV.

Ao doutorando em Física, Jefferson Martins, pelos primeiros testes envolvendo espectrometria de massas.

Um agradecimento especial aos professores membros da banca de defesa da presente dissertação, Prof. Dr. Eduardo Ponzio (UFF) e Prof. Dr. Rafael Arromba (UFJF), por aceitarem o convite, pela atenção dada ao trabalho, pelas excelentes sugestões e contribuições, e pela forma como conduziram a arguição, com respeito e maestria.

À Dra. Lídia A. Sena, pesquisadora do Inmetro, pelas imagens de MEV.

À CAPES, pelos dois anos de bolsa de Mestrado.

À FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Uma pessoa inteligente resolve um problema, um sábio o previne.”

Albert Einstein

## RESUMO

O presente trabalho consistiu na síntese e caracterização de catalisadores plasmônicos nanoestruturados híbridos metal/semicondutor, para aplicação na fotodegradação do corante têxtil *Reactive Black 5* (RB5), utilizando irradiação no visível. Foram sintetizadas nanopartículas de óxido de zinco, cobre (CuNPs) e prata (AgNPs), bem como catalisadores plasmônicos híbridos do tipo Cu/ZnO e Ag/ZnO que foram submetidos a diversas técnicas de caracterização como, espectroscopia Raman, UV-VIS, DRX de policristais, MEV e MET. Os processos de fotodegradação foram realizados em um reator *labmade*, no qual a solução de corante ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi irradiada utilizando lâmpada fluorescente (11W) e/ou incandescente (100W) como fontes de irradiação no visível. A fotodegradação do corante RB5 foi monitorada através de espectroscopia eletrônica no UV-VIS, espectroscopia vibracional Raman ressonante (RR) e intensificada por superfície (SERS), sendo possível observar mudanças relacionadas ao processo de fotodegradação. A espectroscopia no UV-VIS mostrou a queda na intensidade da banda de absorção do grupo cromóforo com o tempo de irradiação; por outro lado, RR e SERS permitiram observar a formação de espécies fluorescentes e mudanças no perfil espectral vibracional. Não ocorreu a fotólise do corante por nenhuma das duas fontes de irradiação utilizadas. AgNPs não promoveram a fotodegradação do RB5, porém nanopartículas de ZnO degradaram cerca de 66% das moléculas de corante, sob irradiação no visível (lâmpada incandescente). Fotocatalisadores plasmônicos do tipo Ag/ZnO foram utilizados nos processos de degradação do RB5 utilizando ambas as fontes de irradiação no visível, sendo adicionados ao meio do corante de formas diferentes. Quando utilizado diretamente em suspensão e sob irradiação da lâmpada fluorescente o percentual de fotodegradação foi de 97%. Já com a adição do catalisador no estado sólido à solução de corante e sob irradiação da lâmpada fluorescente 72% das moléculas de RB5 foram degradadas. Esse último resultado pode ser comparado ao obtido utilizando ZnO como catalisador, e mostra um ganho de 22% na eficiência catalítica no visível na presença do material plasmônico AgNP/ZnO.

Palavras-chave: Fotocatálise, plasmônica, Raman, *Reactive Black 5*

## ABSTRACT

The present work consisted in the synthesis and characterization of plasmonic nanostructured hybrids metal/semiconductor catalysts, for application on photodegradation of the Reactive Black 5 (RB5) textile dye using visible irradiation. Nanoparticles consisting of zinc oxide, copper (CuNPs) and silver (AgNPs) were synthesized, as well as plasmonics catalysts of Cu/ZnO and Ag/ZnO types. The materials underwent several characterizations using techniques such as Raman Spectroscopy, UV-VIS, polycrystal DRX, SEM and TEM. Photodegradation processes were carried out in a labmade reactor, in which a dye solution ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) was irradiated using fluorescent (11W) and/or glowing (100W) lamp bulb as sources of radiation in the visible range. The photodegradation of the RB5 dye was monitored through electronic spectroscopy UV-VIS, and vibrational spectroscopies resonant Raman (RR) and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). UV-VIS allowed observing changes related to the photodegradation process, as a drop in intensity of the absorption band of the chromophoric group. RR and SERS techniques results presented the formation of fluorescent species and changes in the vibrational spectral profile. The photolysis of the dye didn't occur under any of the sources of irradiation used. AgNPs didn't promote the photodegradation of the RB5, but nanoparticles of ZnO degraded about 66% of the dye molecules, under the visible radiation (incandescent lamp). Plasmonics photocatalysts Ag/ZnO were used in the processes of degradation of the RB5 using both sources of irradiation in the visible range, but it was added to the dye solution in different ways. When used directly in suspension and under fluorescent lamp irradiation the photodegradation percentage was 97%. With the addition of the catalyst in the solid state to the dye solution and under fluorescent lamp irradiation 72% of the RB5 molecules were degraded. This last result can be compared to that achieved using ZnO as catalyst and shows a 22% gain in catalytic efficiency under visible light in the presence of the plasmonic material AgNP/ZnO.

Keywords: photocatalysis, plasmonics, Raman, Reactive Black 5



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema representativo de uma partícula de semiconductor com as bandas de condução e de valência e formação e recombinação do par $e^-/h^+$ .....	19
Figura 2 – Esquema da interação de luz solar em um sistema corante-semiconductor e a ocorrência de reações redox .....	20
Figura 3 – Estruturas cristalinas do ZnO ( Esferas cinzas são referentes à átomos de Zinco e esferas pretas se referem à átomos de oxigênio) .....	21
Figura 4 – Representação esquemática da ressonância de plasmon de superfície localizado em uma esfera metálica homogênea .....	23
Figura 5 – Esquemas para o decaimento de energia de plasmons e mecanismo de intensificação óptica .....	26
Figura 6 – Esquema representativo do mecanismo por injeção de elétrons quentes através da interface metal/semiconductor .....	27
Figura 7 – Esquema representativo dos processos fotoquímicos que ocorrem em estruturas híbridas metal/semiconductor durante a fotodegradação no visível de poluentes orgânicos .....	28
Figura 8 – Esquema dos mecanismos de espalhamento .....	31
Figura 9 – Esquema representativo para o espalhamento Raman em condições de ressonância com alguma transição eletrônica da molécula analisada .....	32
Figura 10 – Estrutura molecular do corante Reactive Black 5.....	36
Quadro 1 – Denominação dos fotocatalisadores do tipo Ag/ZnO(3), diferentes proporções em volume das soluções de AgNP ( $V_{\text{AgNP}}$ ) e ZnO ( $V_{\text{ZnO}}$ ) e a concentração final de AgNP e ZnO .....	44
Figura 11 – Reator <i>labmade</i> com controle de temperatura .....	46
Figura 12 – Difratoograma para o ZnO sintetizado, com indicação dos picos referentes às faces da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO .....	48
Figura 13 – Espectro Raman do ZnO com $\lambda_0 = 532$ nm, potência de 20 mW e 100 segundos de acumulação .....	49
Figura 14 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as nanopartículas de óxido de zinco .....	50
Figura 15 – Espectro UV-VIS para AgNPL e Ag/ZnO(1) .....	51
Figura 16 – Imagens de Microscopia Eletrônica Transmissão para as amostras de AgNPL e Ag/ZnO(1).....	52

Figura 17 – Espectro UV-VIS para as amostras AgNPC, ZnO e Ag/ZnO(2).....	53
Figura 18 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura para AgNPC .....	54
Figura 19 – Espectro UV-VIS para as amostras AgNPL(2), ZnO e 2Ag8ZnO(3) .....	55
Figura 20 – Difratoograma obtido para Ag/ZnO(3) em diferentes proporções Ag:ZnO .....	57
Figura 21 – Espectro UV-VIS de CuNP(1) em diferentes tempos de reação e de Cu/ZnO(1).....	58
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura, no modo transmissão para a amostra CuNP(1) .....	59
Figura 23 – Espectros Raman do corante IR-820 $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> em solução e na presença de CuNP(1) e Cu/ZnO(1). $\lambda_0=785$ nm .....	61
Figura 24 – Espectro UV-VIS de CuNP(2) .....	62
Figura 25 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de Cobre.....	62
Figura 26 – Difratoogramas para as amostras de CuNP(2), Cu/ZnO(2) e ZnO .....	63
Figura 27 – Espectro UV-VIS e espectros Raman, RR e SERRS do corante RB5 .....	65
Figura 28 – Espectro Raman e espectros SERS do corante RB5 na presença de CuNP(1). .....	67
Figura 29 – Espectro de emissão das lâmpadas incandescente (100 W), flusorescente (11 W) e espectro de emissão da luz solar .....	69
Figura 30 – Resultados UV-VIS e SERRS para o monitoramento do processo de fotodegradação do corante RB5 utilizando Ag/ZnO(2) como catalisador plasmônico .....	70
Figura 31 – Resultados UV-VIS para o monitoramento da fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando 2Ag8ZnO(3) em suspensão como catalisador .....	73
Figura 32 – Resultados ICA para o processo de fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando 2Ag8ZnO(3) em suspensão como catalisador .....	74
Figura 33 – Espectros Raman obtidos para as alíquotas de RB5 após 0, 1020 e 1260 minutos de irradiação no visível, utilizando 2Ag8ZnO(3) em suspensão como catalisador. $\lambda_0=633$ nm .....	75
Figura 34 – Curvas de $A/A_0$ vs tempo de irradiação para a fotólise do corante RB5 ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) sob irradiação por lâmpada de 100 W. Comparação entre as curvas com e sem correção de perda de água por aquecimento .....	77
Figura 35 – Resultados obtidos para irradiação da mistura reacional contendo o corante RB5 ( $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) e AgNPL(2) diluída cinco vezes .....	79

Figura 36 – Resultados obtidos para o processo de fotodegradação no visível do corante RB5 ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) utilizando ZnO (0,5 g L <sup>-1</sup> ) como catalisador e lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação .....	79
Figura 37 – Espectros Raman ressonante, Raman e SERRS do corante RB5 após 0, 70, 780 e 1020 minutos de irradiação no visível, na presença de ZnO como catalisador. ( $\lambda_0 = 633$ nm, 400 segundos de acumulação, potência de 20 mW e AgNPL como substrato SERRS) .....	81
Figura 38 – Resultados UV-VIS para o monitoramento da fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando 2Ag/8ZnO(3) como catalisador .....	83
Figura 39 – Resultados ICA para o processo de fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando 2Ag/8ZnO(3) 0,5 g L <sup>-1</sup> como catalisador, e lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação .....	84
Figura 40 – Resultados para o monitoramento da fotodegradação do corante RB5 através da espectroscopia Raman e do efeito SERS, para as alíquotas em 0, 420 e 780 minutos de irradiação (100 W). $\lambda_0=633$ nm .....	85
Figura 41– Teste de degradação do corante RB5 utilizando Cu/ZnO(2) como catalisador e lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação, com controle de temperatura .....	87
Figura 42 – Resultados do monitoramento da fotodegradação do corante RB5 utilizando Ag/ZnO(3c) e Ag/ZnO(3d) como catalisadores, sob irradiação de lâmpada incandescente de 100 W e com controle de temperatura .....	88
Figura 43 – Ajuste cinético para os processos de degradação do corante RB5 sem controle de temperatura .....	90
Figura 44 – Comparação entre os espectros eletrônicos e vibracionais de alíquotas degradadas por diferentes catalisadores, utilizando lâmpada incandescente de 100 W como fonte de irradiação no visível .....	92
Figura 45 – Ajuste cinético para os processos de fotodegradação do corante RB5 utilizando 4Ag/6ZnO(3) e 5Ag/5ZnO(3), lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação no visível e controle de temperatura .....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	17
Tabela 2 – Atribuição vibracional do espectro Raman ressonante para o corante RB5 em solução aquosa ( $\lambda_0=633$ nm).....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POA's Processos Oxidativos Avançados

UV Ultravioleta

UV-VIS Ultravioleta - visível

eV elétrons Volts

BC Banda de Condução

BV Banda de Valência

$E_{bg}$  Energia de *band gap*

RB5 *Reactive Black 5*

LSPR *Localized Surface Plasmon Resonance*

SERS *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*

SERRS *Surface Enhanced Raman Resonant Spectroscopy*

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

MET Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

AgNPs Nanopartículas de Prata

CuNPs Nanopartículas de Cobre

AgNPL Nanopartículas de prata sintetizadas através de procedimento reportado por Lee e Meisel

AgNPC Nanopartículas de prata sintetizadas através de procedimento reportado por Creightone colaboradores

ICA *Independents Components Analysis*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	17
1.1.1 <b>Óxido de Zinco (ZnO)</b> .....	20
1.2 FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA NO VISÍVEL .....	22
1.2.1 <b>Ressonância de Plasmons de Superfície Localizados</b> .....	22
1.2.2 <b>Fotocatalisadores plasmônicos – Mecanismos</b> .....	25
1.3 MONITORAMENTO DA FOTODEGRADAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL .....	29
1.3.1 <b>Fundamentos da Espectroscopia Raman</b> .....	29
1.3.1.1 <i>Raman ressonante</i> .....	31
1.3.1.2 <i>Efeito SERS</i> .....	32
1.4 MOLÉCULA PROVA: O CORANTE <i>REACTIVE BLACK 5</i> .....	34
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	37
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	38
3.1 REAGENTES.....	38
3.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	38
3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.....	39
3.4 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO.....	40
3.5 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	40
3.5.1 <b>Cu/ZnO</b> .....	42
3.5.2 <b>Ag/ZnO</b> .....	42
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	44
3.6.1 <b>Espectroscopia no UV-VIS</b> .....	44
3.6.2 <b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)</b> .....	44
3.6.3 <b>Espectroscopia Raman</b> .....	45
3.6.4 <b>Difração de Raios X de Policristais</b> .....	45
3.7 PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO NO VISÍVEL.....	45
3.8 MONITORAMENTO DO PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO.....	47
3.8.1 <b>Via UV-VIS</b> .....	47
3.8.2 <b>Via Espectroscopia Raman e SERS</b> .....	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	48

4.1.1 <b>ZnO</b> .....	48
4.1.2 <b>AgNP e Ag/ZnO</b> .....	50
4.1.2.1 <i>AgNPL e Ag/ZnO(1)</i> .....	50
4.1.2.2 <i>AgNPC e Ag/ZnO(2)</i> .....	52
4.1.2.3 <i>AgNPL(2) e Ag/ZnO(3)</i> .....	54
4.1.3 <b>CuNP e Cu/ZnO</b> .....	57
4.1.3.1 <i>CuNP 1 e Cu/ZnO(1)</i> .....	58
4.1.3.2 <i>CuNP 2 e Cu/ZnO(2)</i> .....	61
4.2 <b>FOTODEGRADAÇÃO NO VISÍVEL DO CORANTE RB5</b> .....	63
4.2.1 <b>Perfil espectral do corante RB5</b> .....	64
4.2.2 <b>Processos de Fotodegradação no visível</b> .....	68
4.2.2.1 <i>Fotodegradação no visível utilizando a lâmpada fluorescente de 11W como fonte de irradiação</i> .....	69
4.2.2.1.1 <i>Ag/ZnO(2) e 2Ag/8ZnO(3) como catalisadores</i> .....	69
4.2.2.2 <i>Fotodegradação no visível utilizando lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação</i> .....	76
4.2.2.2.1 <i>Temperatura ambiente</i> .....	76
4.2.2.2.2 <i>Com controle de temperatura</i> .....	86
4.3 <b>AJUSTE CINÉTICO E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE FOTODEGRADAÇÃO UTILIZANDO CATALISADORES PLASMÔNICOS HÍBRIDOS DO TIPO Ag/ZnO</b> .....	89
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	95
<b>6 PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	96
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	97

## 1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento urbano e industrial dos últimos anos vem aumentando consideravelmente a preocupação e atenção a fatores relacionados ao meio ambiente. A emissão exorbitante de poluentes em corpos d'água é de extrema relevância e merece atenção devido ao grande aumento da população e à necessidade de água limpa e tratada para sobrevivência. Dessa forma, o tratamento e reutilização de águas residuais vêm ganhando atenção redobrada, e uma série de estratégias vem sendo desenvolvidas com o intuito de aumentar as reservas de água limpa e utilizável (DONG et al., 2015).

A incineração e a degradação biológica (biodegradação) estão entre as técnicas mais utilizadas na desintoxicação de águas residuais, sendo consideradas eficazes pelo fato de promoverem a redução e oxidação de espécies tóxicas. Porém tais métodos apresentam algumas desvantagens, como o alto custo da incineração, a possível formação de produtos secundários ainda mais tóxicos, e a ineficácia da biodegradação na remoção de determinadas moléculas orgânicas (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Dentre as moléculas orgânicas que apresentam grande resistência à degradação por vias biológicas, estão os resíduos de indústrias têxteis, com destaque para os azo corantes (KHOUNI et al., 2011). Cerca de 67% dos corantes utilizados por indústrias têxteis são corantes do tipo azo, que apresentam uma ou mais grupos azo ( $-N=N-$ ). Tais corantes são amplamente utilizados devido à alta solubilidade em água, estabilidade térmica e variedade de cores. Contudo, muitos destes compostos, além de apresentarem forte resistência à biodegradação, são tóxicos, carcinogênicos e/ou mutagênicos, e apresentam tempo de meio vida sob luz solar superior a 2000 horas (BROWN; DEVITO, 1993)(SOLTANI; ENTEZARI, 2013).

Dentro desse contexto, tem sido crescente a busca por técnicas de degradação mais eficazes e viáveis. Um exemplo são os Processos Oxidativos Avançados (POA's) (KUNZ et al., 2002), que têm se mostrado eficientes na degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Os POA's se dividem entre homogêneos e heterogêneos, conforme exposto na Tabela 1. Dentre os heterogêneos, é válido destacar o processo de fotocatalise heterogênea, que se dá através da ativação de catalisadores pela incidência de irradiação.



Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA's)

<b>Classificação</b>	<b>Com irradiação</b>	<b>Sem irradiação</b>
<i>Homogêneo</i>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
<i>Heterogêneo</i>	Semicondutor/UV	
	Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	

Fonte: FELTRIN, 2010.

A fotocatalise tem sido considerada uma das opções mais atraentes no tratamento de águas residuais, devido à sua alta eficácia e a possibilidade de utilização de diferentes fontes de irradiação, que compreendem diferentes regiões do espectro eletromagnético, como luz solar, UV ou, até mesmo, visível (DONG et al., 2015). Dentro do cenário da crescente busca por técnicas eficazes, viáveis e de baixo custo para a despoluição de águas residuais, a fotocatalise heterogênea está em constante aprimoramento. O desenvolvimento e aplicação de fotocatalisadores eficientes, bem como a utilização de fontes de irradiação mais viáveis, de baixo custo e mais eficientes, como no visível, por exemplo, é de extrema relevância e vem sendo alvo de pesquisas em todo o mundo (DONG et al., 2015) (FAN; LEUNG, 2016).

### 1.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Um processo fotocatalítico está relacionado ao aumento na velocidade de um processo químico devido a reações específicas envolvendo espécies geradas pela ação da luz. É um processo no qual os elétrons são os reagentes principais e deve haver uma diminuição na energia livre do sistema ( $\Delta G < 0$ ) (FELTRIN, 2010). No caso da fotocatalise heterogênea tem-se o material semicondutor (catalisador) em estado físico diferente da espécie a ser degradada.

Os primórdios da fotocatalise heterogênea se deram na década de 1970, a partir do interesse em transformar energia solar em química, através de processos fotoeletroquímicos.

Um dos trabalhos pioneiros na área, reportado por Fujishima e Honda (1972), consistiu na irradiação de uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  em uma célula fotoeletroquímica para promover a oxidação da água, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir daí os estudos na área cresceram exponencialmente com o intuito de entender teoria e técnica do sistema. Foi em 1983, com a publicação de dois trabalhos independentes de Pruden e Ollis (1983(a), 1983(b)) que a fotocatalise heterogênea começou a ser utilizada para fins de descontaminação. Os autores reportaram a mineralização completa de clorofórmio e tricloroetileno em íons inorgânicos, através da iluminação de uma suspensão de  $\text{TiO}_2$ .

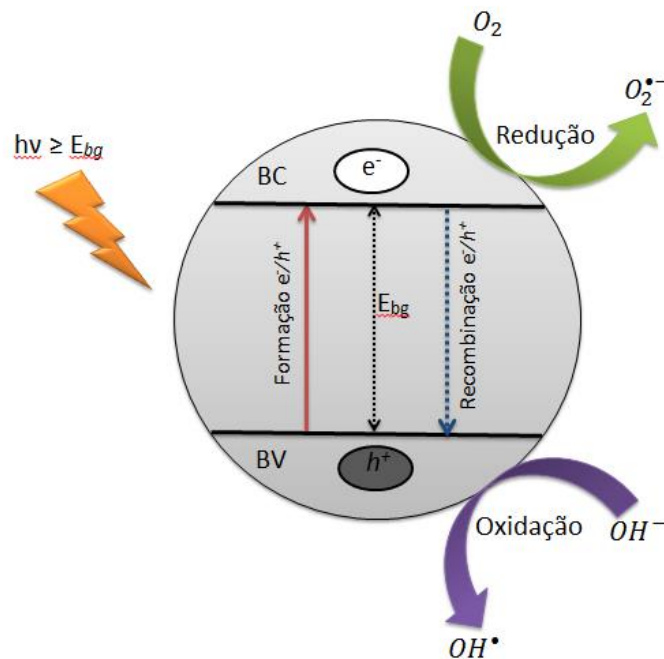
O princípio de atuação da fotocatalise heterogênea consiste na ativação de um semicondutor, seja através de luz solar ou artificial. Quando ocorre essa ativação, o semicondutor pode atuar no aumento da velocidade de uma reação química ou mesmo promover reações redox em sua superfície.

Semicondutores e isolantes possuem uma separação energética entre a banda de valência (maior nível de energia ocupado por elétrons) e a banda de condução (menor nível de energia desocupado) que é conhecida como “*band gap*” (HOFFMANN et al., 1995). O *band gap* está relacionado à estrutura eletrônica da substância e é uma zona proibida que, no caso dos isolantes, possui energia alta demais para ser transposta apenas com energia térmica em condições ambiente, o que adere à característica de não conduzir energia a materiais isolantes. Por outro lado, se houver incidência de fótons com energia igual ou maior do que a do *band gap* (de 0,4 a 4 eV para semicondutores) ocorre promoção de elétrons,  $e^-$ , da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com geração de uma lacuna  $h^+$  na BV.

Na Figura 1 está representado o esquema de uma partícula de semicondutor e a formação do par  $e^-/h^+$ . Os elétrons promovidos para a banda de condução possuem alto potencial de redução, enquanto as lacunas (buracos) possuem potenciais positivos, com alto poder oxidativo, sendo capaz de gerar radicais hidroxila em solução aquosa, entre outras espécies reativas, eficazes na decomposição de poluentes orgânicos (MILLS; LEHUNTE; PHOTOCH, 1997).

A energia absorvida para promover a ativação do semicondutor pode ser dissipada de diversas formas, inclusive pela recombinação do par  $e^-/h^+$ . Essa recombinação, também ilustrada na Figura 1, ocorre em poucos segundos e, caso algum defeito na superfície do semicondutor ou outro tipo de interferente previna a recombinação, as reações redox ocorrem de forma mais eficaz na superfície do semicondutor (HOFFMANN et al., 1995).

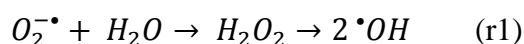
Figura 1 – Esquema representativo de uma partícula de semiconductor com as bandas de condução e de valência e formação e recombinação do par  $e^-/h^+$ .



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Como exemplo de reações redox que ocorrem na superfície dos semicondutores pode-se citar a fotodegradação de corantes têxteis. A fotocatalise heterogênea tem sido muito utilizada na degradação desse tipo de poluente, devido principalmente ao baixo custo dos semicondutores, como por exemplo, ZnO, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, e à eficácia dos mesmos na decomposição de compostos orgânicos. Na figura 2 está representado um esquema para a interação da luz solar com um sistema corante-semicondutor.

A componente visível da luz solar, pode promover transições eletrônicas na molécula de corante, enquanto a parte ultravioleta é suficientemente intensa para ativar o semiconductor. O buraco formado na BV pode reagir com moléculas de água, por exemplo, e formar radicais hidroxila altamente reativos. De maneira similar, os elétrons promovidos para a BC podem reagir com moléculas de oxigênio, formando o ânion radical superóxido. As novas espécies podem reagir com as moléculas do corante, promovendo a descoloração do mesmo (RAUF; ASHRAF, 2009). As reações abaixo representam esquematicamente o processo, no qual radicais superóxido geram radicais hidroxila, que promovem a oxidação do corante, enquanto os elétrons promovidos para a BC geram espécies reduzidas do corante.



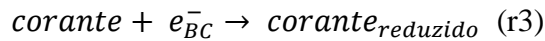
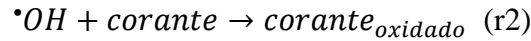
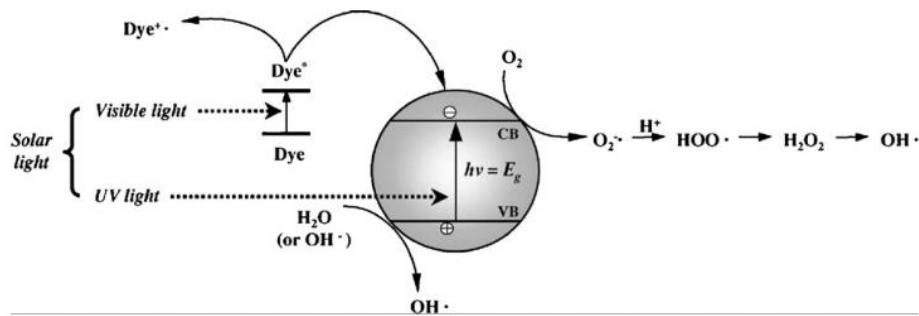
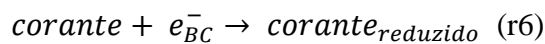
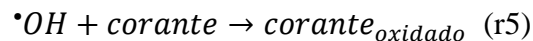
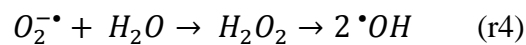


Figura 2 – Esquema da interação de luz solar em um sistema corante-semicondutor e a ocorrência de reações redox



Fonte: RAUF; ASHRAF (2009)

A componente visível da luz solar, pode promover transições eletrônicas na molécula de corante, enquanto a parte ultravioleta é suficientemente intensa para ativar o semicondutor. O buraco formado na BV pode reagir com moléculas de água, por exemplo, e formar radicais hidroxila altamente reativos. De maneira similar, os elétrons promovidos para a BC podem reagir com moléculas de oxigênio, formando o ânion radical superóxido. As novas espécies podem reagir com as moléculas do corante, promovendo a descoloração do mesmo (RAUF; ASHRAF, 2009). As reações abaixo representam esquematicamente o processo, no qual radicais superóxido geram radicais hidroxila, que promovem a oxidação do corante, enquanto os elétrons promovidos para a BC geram espécies reduzidas do corante.



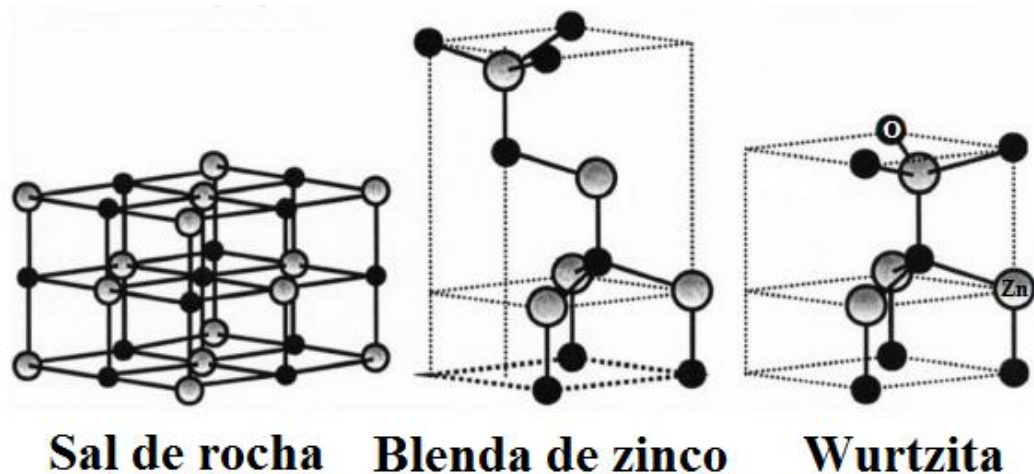
### 1.1.1 Óxido de Zinco (ZnO)

Uma série de semicondutores inorgânicos vem sendo utilizados em processos de fotocatalise heterogênea. No presente trabalho será dado destaque ao óxido de zinco (ZnO), também conhecido como Zincita. O ZnO vem sendo muito estudado nas últimas décadas, e seu potencial de aplicações vem se expandindo, envolvendo além de fotocatalise, aplicações em lasers de diodo, sensores, células solares e materiais nano geradores, por exemplo

(FELTRIN, 2010). Esse grande interesse no óxido de zinco é devido ao seu baixo custo, energia de *band gap* apropriada (aproximadamente 3,2 eV), e por possuir características adequadas à um catalisador, pois o processo fotocatalítico no mesmo é termodinamicamente favorável e possui uma cinética eficiente, contribuindo para o aumento da velocidade de uma reação química mediada por esse processo (HOFFMAN et al., 1995)

As estruturas cristalinas do ZnO se dividem em Sal de Rocha, Blenda de zinco e Wurtzita, e estão representadas na Figura 3. Em condições ambientes, a estrutura mais estável termodinamicamente é a Wurtzita. A estrutura Blenda de zinco é estabilizada apenas a partir de substratos cúbicos, enquanto a estrutura sal de rocha só é estabilizada sob pressões relativamente altas (OZGUR et al., 2005).

Figura 3 – Estruturas cristalinas do ZnO ( Esferas cinzas são referentes à átomos de Zinco e esferas pretas se referem à átomos de oxigênio)



Fonte: Adaptado de Ozgur et al.(2005)

Na estrutura hexagonal wurtzita cada ânion é rodeado por quatro cátions, e vice-versa, nos vértices de um tetraedro. Dessa forma, cada célula unitária é composta por quatro átomos, alternando entre átomos de oxigênio e zinco nos quatro vértices do tetraedro (OZGUR et al., 2005). Essa estrutura pode ser considerada relativamente aberta, de forma que é possível incorporar espécies dopantes na rede cristalina de ZnO (FELTRIN, 2010).

Uma das formas de obtenção e aplicação do óxido de zinco é através do material nanoestruturado. Uma série de procedimentos podem ser empregados para este fim, como co-precipitação, método hidrotérmico, sol-gel, entre outros (MAYRINCK et al., 2014). Além

disso, o óxido de Zinco vem sendo amplamente utilizado como catalisador na fotodegradação de corantes, seja em sua forma pura ou na presença de substâncias dopantes.

Song e colaboradores (2014) sintetizaram diferentes morfologias de ZnO nanoestruturado através de eletrodeposição e calcinação e demonstraram a atividade catalítica do semiconductor na fotodegradação do corante azul de metileno, utilizando lâmpada de mercúrio como fonte de irradiação. O mesmo corante foi fotodegradado sob luz visível de 250 W utilizando nanoestruturas híbridas Ag/ZnO como catalisador. Tal experimento, reportado por Bouzid e colaboradores (2015), demonstrou um ganho na eficiência catalítica de nanoestruturas de ZnO na presença de prata metálica. Essa intensificação do processo de fotodegradação é um dos princípios da fotocatalise plasmônica, que será discutida na próxima sessão e é foco do presente trabalho de mestrado.

## 1.2 FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA NO VISÍVEL

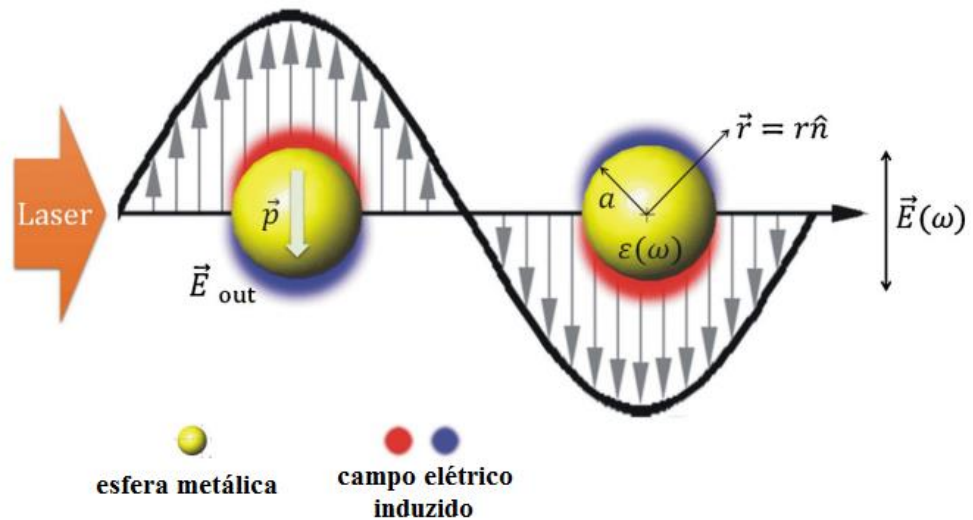
O termo fotocatalise plasmônica vem sendo empregado recentemente e se refere a uma técnica promissora no aprimoramento de processos fotocatalíticos heterogêneos. Trata-se da utilização de catalisadores constituídos de semicondutores combinados com nanopartículas de metais de cunhagem (Cu, Ag e Au), que são altamente capazes de intensificar processos de fotocatalise (ZHANG et al., 2013). Tais nanoestruturas metálicas possuem o fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*), que é o principal responsável pela intensificação dos processos fotocatalíticos, além de possibilitar a utilização de irradiação no visível durante a fotodegradação (DONG et al., 2015).

### 1.2.1 Ressonância de Plasmons de Superfície Localizados

Nanoestruturas de metais plasmônicos vêm ganhando grande interesse científico, devido à sua capacidade de interagir com a luz na região do visível, através da ressonância dos plasmons de superfície. O esforço em entender as propriedades plasmônicas surge da habilidade desses materiais como sítios ativos de reações, devido à alta afinidade por elétrons, e consequente aplicação em diversos processos fotofísicos (KOCHUVEEDU; JANG; KIM, 2013). Em seguida, serão explorados alguns conceitos teóricos que envolvem o fenômeno LSPR.

Considerando uma nanoesfera metálica homogênea, de raio  $a$ , em um meio isotrópico e não absorvente, com constante dielétrica  $\epsilon_m$  (MAIER, 2007), quando há incidência de um campo eletromagnético com frequência  $\omega$ , amplitude  $\vec{E}$ , sendo o raio  $a$  muito menor que o comprimento de onda da irradiação incidente ( $a \ll \lambda$ ), ocorre uma oscilação dos elétrons livres na superfície do metal (Figura 4). A oscilação periódica desses elétrons causa uma separação de cargas transiente na superfície da nanoesfera, gerando um dipolo induzido sobreposto no metal (CHEN et al., 2014).

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



Fonte: Adaptado Chen et al. (2014)

O momento de dipolo induzido ( $\vec{p}$ ) na superfície da nanoesfera pode ser expresso pela equação (1) e é obtido através das soluções de Laplace, que possibilitam calcular o campo elétrico ao redor da esfera metálica, expresso pela equação (2) e no interior da esfera (equação (3)) (MAIER, 2007).

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

$$\vec{E}_{out} = \vec{E} + \frac{3\hat{n}(\hat{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (2)$$

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

Através da equação (1) é possível notar que o momento de dipolo induzido é proporcional à constante dielétrica do meio circundante ( $\epsilon_m$ ), à intensidade do campo elétrico incidente ( $\vec{E}$ ) e a uma grandeza chamada polarizabilidade ( $\alpha$ ) de uma esfera metálica

pequena, que foi obtida através de aproximações eletrostáticas (MAIER, 2007). Na equação (2)  $\hat{n}$  é o vetor unitário na direção do momento de dipolo induzido  $\vec{p}$  e  $r$  é a distância do centro ao campo elétrico nas proximidades da esfera metálica. Considerando o modelo de Drude combinado com uma aproximação quasi-estática para uma esfera com raio ( $a \ll \lambda$ ), a equação para a polarizabilidade é expressa como:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \left( \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right) \quad (4)$$

onde  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_m$  são a permissividade elétrica no vácuo e no metal, respectivamente. Quando o denominador da equação (3) tende à zero, ou seja, quando  $\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m \rightarrow 0$  tem-se um valor máximo para o campo dentro da esfera ( $\vec{E}_{in}$ ). No mesmo sentido, quando o denominador do lado direito da equação (4) tende a zero,  $\alpha \rightarrow \infty$ . É, então, estabelecida a condição de ressonância que dá origem ao fenômeno LSPR, na qual  $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ .

Outra consequência do LSPR é uma intensificação do campo local ( $\vec{E}_{out}$ , equação (2)) na interface do meio metal-dielétrico, resultante da sobreposição do campo elétrico induzido sobre o campo elétrico incidente na presença da esfera metálica. A intensidade do campo elétrico induzido, relacionado com o segundo termo do lado direito da equação (2), é rapidamente atenuada devido à proporcionalidade com  $r^{-3}$ , comportamento este que confere a natureza localizada da intensificação e do efeito de ressonância de plasmon (CHEN et al, 2014).

Como pode ser observado na equação 5, a função dielétrica característica de metais, possui uma componente real ( $\epsilon(\omega)_{real}$ ) e outra imaginária ( $\epsilon(\omega)_{im}$ ).

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

Onde  $\gamma$  é uma constante de amortecimento e  $\omega_p$  é a frequência de plasma do material *bulk*, dependente da natureza do material. Para que a condição de ressonância seja alcançada é necessário que  $\epsilon(\omega)_{real} = -2\epsilon_m$  e  $\epsilon(\omega)_{im} \approx 0$  (CHEN et al., 2014). Dentro desse contexto, pode-se estimar uma frequência ressonante ( $\omega_{LSPR}$ ), como segue:

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

A equação (6) expressa a frequência da banda LSPR dependente do material da nanoestrutura metálica através  $\omega_p$  e da constante dielétrica do meio circundante ( $\epsilon_m$ ).



## 1.2.2 Fotocatalisadores plasmônicos – Mecanismos

Materiais semicondutores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , entre outros, podem atuar em processos de fotocatalise devido à sua estrutura eletrônica. Porém, ainda há certa dificuldade em promover a degradação em larga escala, devido ao fato do processo catalisado ocorrer apenas com excitação na região do UV, e ser muito lento com excitação no visível (HOU; CORIN, 2013). Dentro desse contexto, o estudo de novos catalisadores e o aprimoramento na eficiência dos mesmos visando a utilização de excitação na região do visível são de extrema importância e vêm ganhando grande destaque no meio científico.

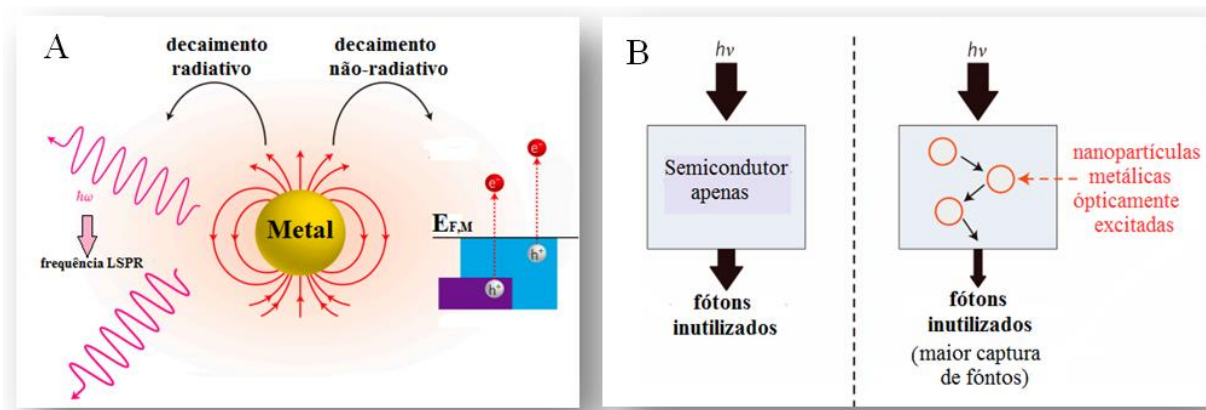
Como abordado na seção anterior, nanopartículas de metais de cunhagem (Cu, Ag e Au) apresentam o fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), que ocorre na região do visível e promove alta concentração de campo elétrico ao redor nas nanopartículas (AROCA, 2006). A formação de nanoestruturas híbridas entre nanopartículas metálicas, que apresentam o fenômeno LSPR, e óxidos semicondutores resulta em fotocatalisadores plasmônicos, capazes de intensificar processos de fotodegradação, além de possibilitar a utilização de fontes de irradiação no visível (HOU; CORIN, 2013).

Existe uma série de fenômenos envolvidos nos processos de fotocatalise plasmônica, que não são mutuamente dependentes, de forma que podem contribuir para o efeito global de forma isolada ou concomitante (FAN; LEUNG, 2016). O estado de alta energia formado ao redor de nanopartículas metálicas através do efeito LSPR pode decair de duas formas: sendo uma radiativa, através da re-emissão (espalhamento) de fótons e outra não-radiativa, que se dá através da formação de transportadores de carga altamente energéticos (excitação energética de pares  $e^-/h^+$  no metal), que podem induzir processos químicos e físicos ou decair na forma de calor (FAN; LEUNG, 2016)(ZHANG, et al., 2013). As formas de decaimento estão ilustradas na Figura 5.

Dentro desse contexto, Fan e Leung (2016), em uma revisão reportada recentemente, atribuíram três mecanismos majoritários envolvidos entre nanoestruturas plasmônicas híbridas metal/semicondutor, que são responsáveis pelo fenômeno de fotocatalise plasmônica. O primeiro deles está relacionado a uma intensificação ótica, tendo em vista que os fenômenos de absorção e re-emissão de fótons em LSPR resulta em espalhamento de luz. É como se as nanoestruturas plasmônicas fossem “nanoespelhos”, ocorrendo múltiplas reflexões entre elas, capazes de prolongar o caminho dos fótons na estrutura metal/semicondutor, aumentando a taxa de fótons capturados, bem como aumentando a energia disponível para ativar o catalisador como um todo. Tal mecanismo está representado na Figura 5B, sendo

possível notar que os fótons incidentes que não foram absorvidos pelo material em um primeiro momento, podem ser refletidos e espalhados pelas nanoestruturas plasmônicas.

Figura 5 – Esquemas para o decaimento de energia de plasmons e mecanismo de intensificação óptica.



Fonte: Adaptado de Fan e Leung (2016).

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

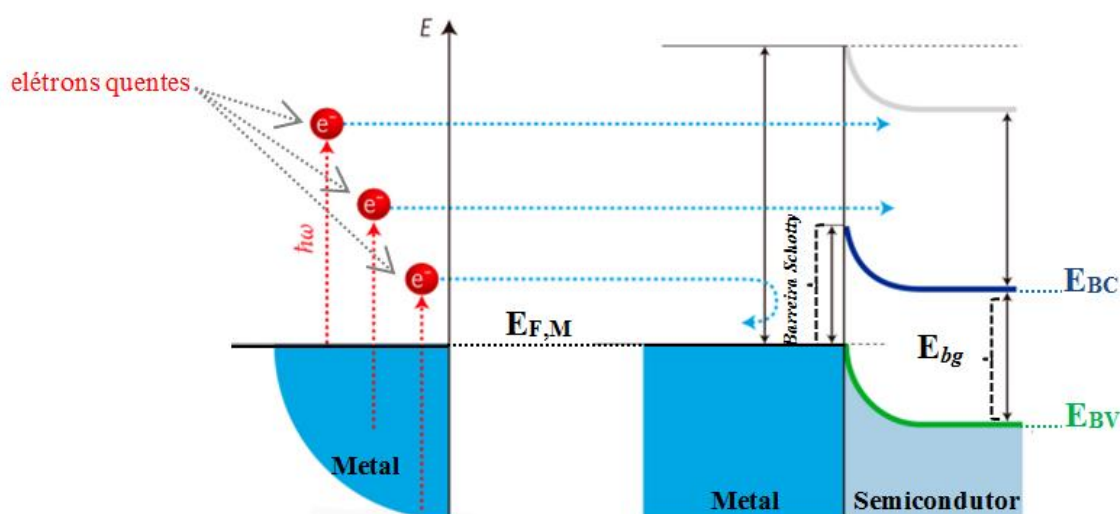
Um segundo mecanismo considerado majoritário em processos de fotocatalise plasmônica está relacionado ao decaimento não-radiativo dos plasmons, através da relaxação dos transportadores de carga em forma de calor, ocasionando aquecimento ao redor das nanoestruturas metálicas (CHEN, et al., 2014). Tal mecanismo pode ser denominado “injeção de elétrons quentes” e, segundo Fan e Leung (2016), elétrons são considerados quentes quando suas energias são maiores do que os níveis de excitação térmica.

Nanoestruturas híbridas metal/semicondutor possuem uma barreira na interface entre os dois materiais chamada barreira Schottky que bloqueia a transferência de elétrons entre eles. Porém, sob excitação LSPR, se os elétrons quentes possuírem energia suficiente, podem ultrapassar tal barreira e serem injetados na banda de condução do semicondutor, como pode ser observado na Figura 6. Esse processo depende do estado de excitação tanto do metal plasmônico quanto do semicondutor (FAN; LEUNG, 2016).

Através da injeção dos elétrons quentes, o *band gap* de semicondutores, que é originalmente inativo sob irradiação visível, ganha elétrons extras que poderão realizar

reações fotoquímicas redox na superfície do catalisador. A injeção dos elétrons quentes depende do contato direto entre metal e semicondutor, porém, mesmo distantes, a presença da nanoestrutura metálica pode melhorar a geração de transportadores de carga na superfície do semicondutor através do mecanismo de intensificação de campo próximo, que será discutido a seguir.

Figura 6 – Esquema representativo do mecanismo por injeção de elétrons quentes através da interface metal/semicondutor



Fonte: Adaptado de Fan e Leung (2016).

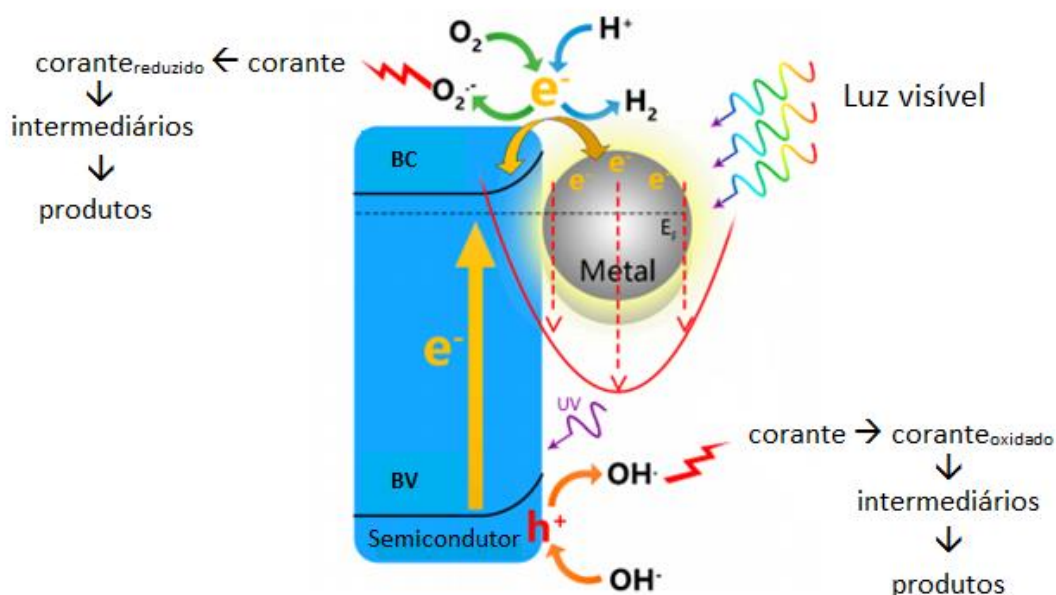
A incidência de luz com energia apropriada em nanoestruturas plasmônicas híbridas metal/semicondutor, pode promover, simultaneamente, a excitação LSPR referente ao metal e a excitação do bandgap do semicondutor, sendo que o forte campo elétrico concentrado ao redor de nanopartículas plasmônicas é muitas ordens de magnitude maior do que o campo distante da luz incidente (FAN; LEUNG, 2016). Tendo em vista que a ativação de um semicondutor é proporcional à intensidade de excitação de luz incidente, é esperado que, nas regiões do semicondutor próximas às partículas de metal onde há concentração de alto campo elétrico, ocorra um aumento na taxa de formação do par  $e^-/h^+$  e consequente diminuição na recombinação desse par (CHEN et al., 2014).

Desse modo, a introdução de um metal plasmônico pode facilitar a separação de cargas em semicondutores, o que está relacionado ao fato do nível de Fermi do metal possuir menor energia do que a banda de condução de semicondutores comuns (FAN; LEUNG, 2016). Esse comportamento também pode ser observado na Figura 6. Em resumo, a principal

função de nanoestruturas metálicas em processos de fotocatalise é que estas absorvem luz na região do visível, ocorrendo a oscilação coletiva dos elétrons, que por sua vez promove a formação de mais espécies reativas para processos de fotocatalise, reduzindo a taxa de recombinação do  $e^-/h^+$  (ZHANG, et al., 2013).

Um esquema ilustrativo que demonstra os processos fotoquímicos redox que ocorrem em fotocatalisadores plasmônicos híbridos metal/semicondutor sob irradiação visível está representado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema representativo dos processos fotoquímicos que ocorrem em estruturas híbridas metal/semicondutor durante a fotodegradação no visível de poluentes orgânicos



Fonte: Adaptado de Fan e Leung (2016).

A Figura 7 traz uma representação esquemática da ativação de um fotocatalisador plasmônico e a subsequente formação de espécies reativas que levam à degradação de poluentes. A incidência de irradiação no visível promove a ocorrência do fenômeno LSPR e a consequente formação do par  $e^-/h^+$ , ocasionando na formação de compostos reativos, responsáveis por reações de oxirredução na interface do catalisador. Essas reações de oxirredução geram espécies oxidadas e reduzidas de poluentes orgânicos, como corantes, por exemplo, seguida da formação de intermediários e produtos do processo

de fotodegradação. Tal processo pode ser acompanhado através de métodos espectroscópicos eletrônicos, vibracionais, entre outros, como será discutido adiante.

### 1.3 MONITORAMENTO DA FOTODEGRADAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A técnica espectroscópica de absorção no UV-VIS é uma ferramenta muito utilizada no monitoramento de processos de fotodegradação de corantes têxteis, tendo em vista que possibilita monitorar a queda na banda atribuída ao grupo cromóforo do composto, responsável pela coloração da substância. Através dos espectros de absorção obtidos, é possível obter informações de concentração, bem como de mudanças na estrutura eletrônica da molécula degradada. Uma forma de complementar as informações obtidas através da técnica UV-VIS é através da espectroscopia vibracional Raman, que fornece informações vibracionais da molécula, proporcionando maior riqueza de detalhes no que diz respeito a mudanças estruturais após o processo de degradação. É possível comparar o perfil espectral inicial da substância a ser degradada com aquele obtido após a mesma ser submetida ao processo de fotodegradação. Dessa forma, a espectroscopia Raman possibilita monitorar a degradação do grupo cromóforo, caracterizar os intermediários de reação, bem como os produtos formados (BONÂNCEA, 2010)(SOUZA; CORIO, 2013).

#### 1.3.1 Fundamentos da Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz que ocorre quando uma molécula é irradiada por uma fonte de radiação monocromática (SALA, 2008). A amostra é irradiada por um feixe de radiação e o detector mede a quantidade de radiação espalhada pela amostra. A diferença entre a radiação incidente e espalhada é relacionada com as transições vibracionais.

A variação do momento de dipolo induzido ( $\mathbf{P}$ ) na molécula pelo campo elétrico incidente ( $\mathbf{E}$ ) é responsável pelo efeito Raman. Classicamente, o vetor do momento de dipolo pode ser escrito como:

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

Onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula, que é uma medida do quanto a nuvem eletrônica se deforma na presença de um campo elétrico. Dessa forma, para que um modo vibracional seja ativo no Raman, deve haver mudança na polarizabilidade da molécula com a incidência de campo elétrico (SALA, 2008).

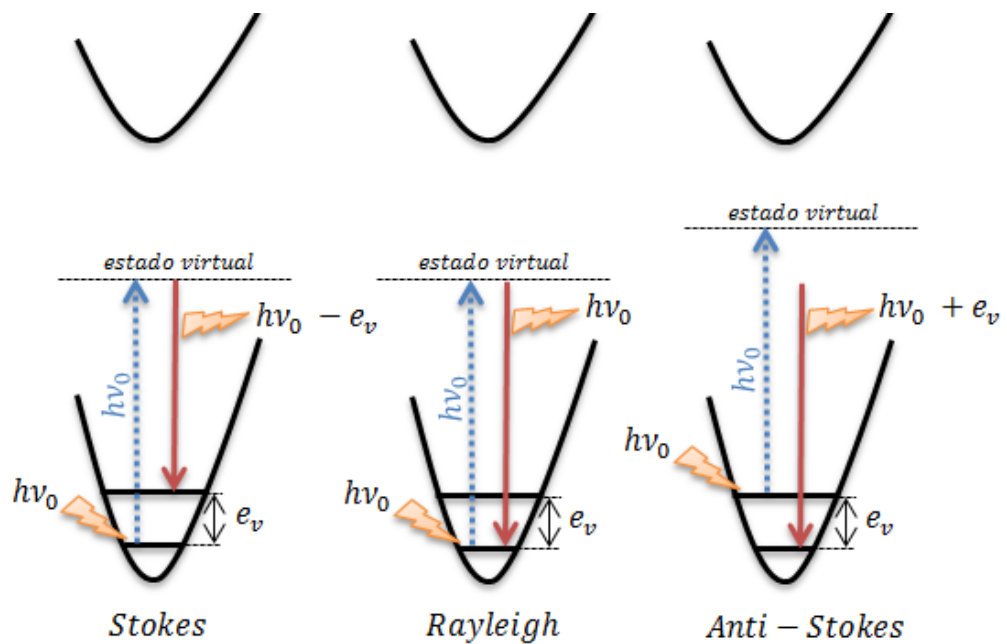
Através das definições matemáticas do vetor campo elétrico  $\mathbf{E}$ , da polarizabilidade  $\alpha$ , de relações trigonométricas e manipulações matemáticas, o momento dipolar induzido pode ser escrito na forma:

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

O primeiro termo do lado direito da equação (8) contém somente a frequência da radiação incidente, sem nenhuma modificação, e corresponde ao espalhamento elástico da radiação conhecido como Espalhamento Rayleigh. No segundo termo do lado direito aparecem radiações espalhadas com frequência menor que a frequência incidente ( $\nu_0 - \nu_v$ ), referente ao espalhamento Raman Stokes e maior que a frequência incidente ( $\nu_0 + \nu_v$ ) referente ao espalhamento Raman anti-Stokes. Vale destacar que para que estas duas últimas formas de espalhamento contribuam para  $\mathbf{P}$  é necessário que a variação de polarizabilidade em função da coordenada  $q$ ,  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0$ , seja diferente de zero. Assim, deve haver variação da polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em função da posição de equilíbrio (SALA, 2008). Os diferentes mecanismos de espalhamento estão representados na Figura 8.

No espalhamento Stokes, o fóton colide com a molécula no estado vibracional fundamental, que passa para um estado virtual e decai ao espalhar um fóton para um estado vibracional excitado de energia  $e_v$ . O fóton é espalhado com energia  $h\nu_0 - e_v$ , menor que a do fóton incidente  $h\nu_0$ . No espalhamento elástico Rayleigh a molécula volta ao estado vibracional fundamental após interagir com o fóton, de modo que o fóton é espalhado sem modificação de frequência. Já no espalhamento Anti-Stokes, o fóton interage com a molécula já em um estado vibracional excitado, e decai para o estado vibracional fundamental, originando em um fóton espalhado com frequência  $h\nu_0 + e_v$ , maior do que a incidente (SALA, 2008).

Figura 8 – Esquema dos mecanismos de espalhamento



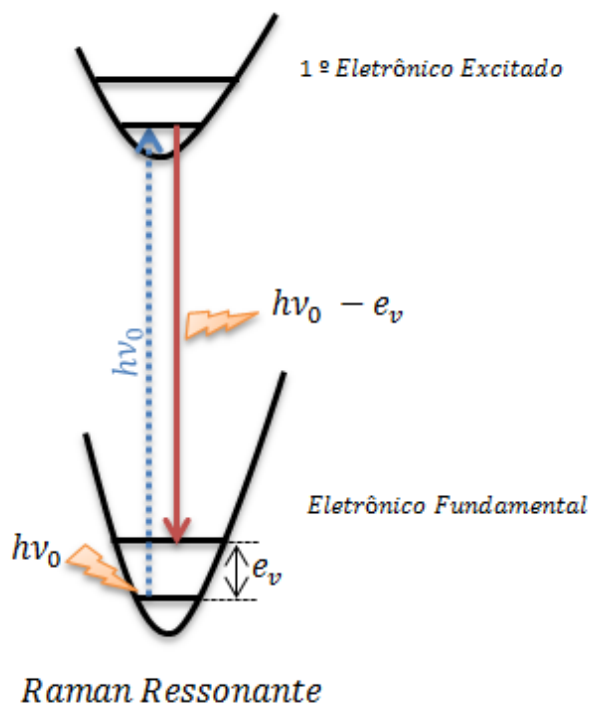
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O efeito Raman depende do número de espalhadores de luz e pode ser um efeito relativamente fraco. Além do efeito Raman normal, no qual a intensidade das bandas Stokes é mais elevada do que as Anti-Stokes, existem formas de obter espectros Raman intensificados. Serão aqui discutidos dois fenômenos capazes de intensificar o sinal Raman, o efeito Raman ressonante e o efeito Raman intensificado por superfície, ou efeito SERS (do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*).

#### 1.3.1.1 Raman ressonante

No efeito Raman normal, a energia da radiação incidente é bem menor do que a necessária para promover uma transição eletrônica na molécula. É possível observar no esquema da Figura 8 que o estado virtual atingido pela radiação incidente está afastado do primeiro estado eletrônico excitado. Porém, caso a radiação excitante coincida com alguma transição eletrônica do composto em análise, uma condição de ressonância entre transições vibracionais e eletrônicas é estabelecida, ocasionando a intensificação de alguns modos vibracionais da molécula (SALA, 2008), como pode ser observado no esquema representado na Figura 9. Esse é o princípio do efeito Raman ressonante.

Figura 9 – Esquema representativo para o espalhamento Raman em condições de ressonância com alguma transição eletrônica da molécula analisada



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Se a frequência da radiação incidente é suficiente para atingir o estado eletrônico excitado da molécula, o fóton espalhado terá intensidade maior do que no efeito Raman normal, quando a radiação atinge o estado virtual antes de decair. Tendo em vista que a intensidade Raman depende da probabilidade de transição, que é diretamente proporcional à quarta potência da frequência da radiação espalhada, tem-se um espectro Raman intensificado quando em condição de ressonância com alguma transição eletrônica da molécula. É válido ressaltar que não há nenhuma alteração de frequência nos espectros, tendo em vista que o processo envolve somente a diferença de energia entre os estado inicial e final do estado eletrônico fundamental (SALA, 2008).

### 1.3.1.2 Efeito SERS

O efeito SERS teve seu início quando Fleischmann e outros tentaram estudar espécies adsorvidas em eletrodos através da espectroscopia Raman (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). A intensidade Raman depende, entre outros fatores, do



número de espalhadores. Para aumentar o número de espalhadores, Fleischmann e colaboradores aplicaram vários ciclos de oxirredução em um eletrodo de Ag, o que acarreta um número maior de moléculas adsorvidas, aumentando a área superficial através de métodos eletroquímicos (FARIA; TEMPERINI; SALA, 1999). A fim de obter tais resultados, utilizaram uma solução aquosa de piridina ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) em KCl ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), o que levou a um espectro com ótima relação sinal-ruído. Tal resultado foi atribuído pelos autores ao aumento da área superficial efetiva do eletrodo. Porém, posteriormente, dois trabalhos independentes mostraram que a intensificação do sinal no espectro da piridina era em torno de seis ordens de grandeza, enquanto a intensificação relacionada ao aumento da área superficial por vias eletroquímicas não passava de uma a duas ordens de grandeza (JEANMAIRE; VANDUYNE, 1977) (ALBRECHT; CREIGHTON, 1977). Assim, a intensificação promovida pela superfície era maior do que a esperada através do aumento da rugosidade. Estava, então, descoberta a espectroscopia Raman intensificada por superfície – o efeito SERS.

A intensificação promovida pelo efeito SERS não tinha sido prevista teoricamente antes de sua descoberta, o que gerou um grande esforço da comunidade científica a fim de descobrir os mecanismos envolvidos na intensificação do sinal Raman pelas superfícies metálicas. Dois mecanismos principais são utilizados para elucidar tal efeito: o eletromagnético e o químico (FARIA; TEMPERINI; SALA, 1999). Sendo que o mecanismo eletromagnético pode ser considerado o principal responsável pela intensificação do sinal Raman através do efeito SERS.

O mecanismo eletromagnético trouxe como consequências a possibilidade de prever a forte dependência do efeito SERS com as dimensões e natureza de nanoestruturas metálicas, tornando-o fortemente relacionado com a *nanociência*, tendo em vista que o tamanho ideal das partículas metálicas para uso como substratos SERS é de poucas dezenas de nanômetros (AROCA, 2006). Basicamente, o mecanismo está baseado no fato da radiação incidente promover uma excitação coletiva do movimento dos elétrons na superfície metálica (*plasmons* de superfície localizado, no caso de nanoestruturas) causando a intensificação do campo eletromagnético local nas proximidades das nanopartículas, gerando intensificação do espalhamento Raman.

Considerando os pontos discutidos até o momento acerca da espectroscopia Raman, é possível obter espectros Raman intensificados através das contribuições dos efeitos Raman ressonante e SERS mutuamente. Dessa forma têm-se espectros intensificados através dos dois efeitos, que são denominados de espectros SERRS (*Surface Enhanced Raman*

*Ressonant Spectroscopy*). Dentro desse contexto, a espectroscopia vibracional Raman é uma ferramenta promissora, que vem sendo muito utilizada em diversos campos da ciência, incluindo a fotocatalise (CHEN et al., 2014). A possibilidade de intensificação do sinal Raman através dos efeitos Raman Ressonante e SERS conferiu certo caráter analítico à técnica. Além disso, a presença de nanoestruturas metálicas plasmônicas pode promover a supressão da fluorescência de certas moléculas orgânicas, como corantes, possibilitando a observação mais clara das bandas relacionadas à vibração da molécula (DULKEITH et al., 2002).

Um exemplo prático para esse trabalho de mestrado da aplicabilidade do efeito Raman intensificado, seria a fotodegradação de corantes têxteis. À medida que as moléculas dos corantes vão sendo degradadas, ocorre a diminuição na concentração do corante, bem como a possível formação de intermediários e produtos de degradação fluorescentes. Esse comportamento pode acarretar em grande perda do sinal Raman, seja pela queda na concentração (reduzindo o número de espalhadores) ou pela forte fluorescência das moléculas formadas, mascarando as bandas características das espécies analisadas. Dentro desse contexto, a utilização do efeito SERS, por exemplo, é de grande valia na análise vibracional das amostras degradadas.

#### 1.4 MOLÉCULA PROVA: O CORANTE *REACTIVE BLACK 5*

Uma classe importante de poluentes em água naturais são os corantes. As indústrias têxteis produzem grande volume de resíduos líquidos, compostos por matéria orgânica dissolvida, apresentando forte coloração, típica de corantes têxteis (KHOUNI et al., 2011). A contaminação de corpos d'água por esses compostos causa não só poluição visual, como também alteração em ciclos biológicos e no processo de fotossíntese (KUNZ et al., 2002). Além disso, a maioria dos corantes têxteis são sintéticos, com estrutura molecular complexa, estáveis e de difícil remoção por vias biológicas (GUPTA; SUHAS, 2009).

Estima-se que 90% das espécies químicas utilizadas no tingimento de fibras, sendo 20% corantes, são eliminados nos efluentes, o que gera um grande volume de resíduos, com forte coloração e alta concentração de compostos orgânicos (BONÂNCEA, 2010) (BERGAMINI, 2007). O efeito do corante é perceptível visualmente em efluentes líquidos mesmo em baixas concentrações (da ordem de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). A resolução do Conama nº 430, de 2011, que diz respeito aos padrões de lançamento de efluentes, não estipula valor de

referência máximos para o parâmetro de cor, estabelecendo que a presença do efluente não pode ocasionar alterações nas características originais do receptor, como a mudança na coloração, por exemplo.

Moléculas de corantes possuem dois grupos característicos: o grupo cromóforo, que é a parte insaturada da molécula, responsável pela coloração do corante, geralmente presente na forma de anéis aromáticos ou grupos azo (N=N); e o grupo auxocromo, que é responsável pela interação do corante com a fibra, através de grupos como CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, entre outros (BERGAMINI, 2007). Corantes possuem uma diversidade de estruturas e podem ser classificados de diversas formas, de acordo com sua estrutura química e forma de interação com a fibra têxtil. Dentre os solúveis em água pode-se citar os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos, enquanto os classificados como azoicos, sulfurosos e dispersivos, por exemplo, são insolúveis em água.

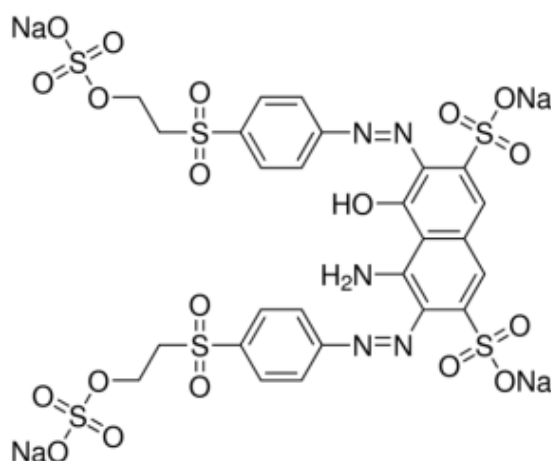
Dos corantes utilizados em indústrias têxteis, 60% são do tipo azo (que contém uma ou mais ligações do tipo -N=N-), e cerca de 65% à 70 % dos corantes produzidos atualmente também são azo corantes (GUPTA; SUHAS, 2009). As ligações do tipo azo são as mais ativas em moléculas de azo corantes e, em processos de fotodegradação, podem ser oxidadas pelos radicais hidroxil na banda de valência dos semicondutores, ou reduzidas através dos elétrons promovidos para a banda de condução. A quebra da ligação -N=N- leva a descoloração da solução de corante (GUPTA; SUHAS, 2009).

No presente trabalho de mestrado foi utilizado como molécula-prova nos processos de fotocatalise plasmônica o corante *Reactive Black 5* (RB5), cuja estrutura está demonstrada na Figura 10. O RB5 é um corante diazo, que possui dois grupos cromóforos do tipo -N=N-, separados por um grupamento aromático naftil, que contribui para deslocalização dos elétrons  $\pi$  na estrutura do corante (SOLTANI; ENTEZARI, 2013). O RB5 pertence à classe dos corantes reativos, pois interage com as fibras têxteis através de ligações covalentes (GUPTA; SUHAS, 2009), promovidas pelos grupamentos auxocromos (SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>, OH e NH<sub>2</sub>).

Já foram reportados na literatura trabalhos envolvendo a fotodegradação do corante RB5 em diferentes condições experimentais. Poullos e Tsachpinis (1999) reportaram a fotodegradação de uma solução  $4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante RB5, sob irradiação UV, na presença de TiO<sub>2</sub> e ZnO (1 g L<sup>-1</sup>) como catalisadores. Os autores observaram a total descoloração do corante após cerca de 30 minutos de irradiação em ambos os sistemas utilizados. Outro trabalho relevante foi reportado por Soltani e Entezari (2013) e consistiu na fotodegradação do RB5 ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) sob luz solar, e na presença do catalisador híbrido

BiFeO<sub>3</sub>. Os autores compararam o processo de fotodegradação em meios ácido e básico, atingindo descoloração da solução de corante após 50 minutos em meio ácido. Em meio básico, houve mudança de coloração da solução de azul para rosa, fato que os autores atribuíram à possível formação de intermediários, através da separação de grupos sulfônicos, sulfonatos e aminos da molécula de corante.

Figura 10 – Estrutura molecular do corante Reactive Black 5



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

---

## 2 OBJETIVOS

A presente dissertação de Mestrado teve como objetivos a síntese, otimização, caracterização e aplicação de novos catalisadores plasmônicos híbridos, constituídos de nanopartículas metálicas e óxidos semicondutores, com o intuito de promover maior atividade catalítica com irradiação no visível. Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) Sintetizar nanoestruturas híbridas de Cu/ZnO e Ag/ZnO para utilização em fotocatalise com irradiação no visível;
- b) Caracterizar os catalisadores por espectroscopia no UV-VIS, além de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX) por policristais;
- c) Estudar a fotodegradação utilizando irradiação visível do corante *Reactive Black 5* (RB5), através das técnicas SERS e UV-VIS;
- d) Comparar a eficiência catalítica dos diferentes catalisadores utilizados

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 REAGENTES

Citrato de Trissódio dihidratado (Merck); Nitrato de Prata > 99% (Sigma Aldrich); Borohidreto de Sódio  $\geq$  99% (Sigma Aldrich); L-Cisteína  $\geq$  98% (Sigma Aldrich); Cisteamina ~95% (Sigma Aldrich); Sulfato de Cobre > 99% (Vetec); Acetato de Zinco >99% (Vetec); Hidróxido de Sódio > 99% (Vetec), corante IR820 > 80%; corante Reactive Black 5 >55% (Sigma Aldrich).

#### 3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Nanopartículas de Prata (AgNPs) são muito utilizadas tanto como substrato SERS quanto com o intuito de intensificar os processos de fotodegradação. O coloide formado se mantém estável, em suspensão, durante meses, e as rotas sintéticas são relativamente simples.

Uma das sínteses realizadas seguiu o procedimento reportado por Lee e Meisel (1982), com algumas modificações, e caracteriza-se pela formação preferencial de nanoesferas de prata, com ampla distribuição de tamanho, podendo ocorrer a formação de outras morfologias. Inicialmente, 18,0 mg de  $\text{AgNO}_3$  foram solubilizados em 2,00 mL de água deionizada e adicionados em um balão de fundo redondo de três bocas, contendo 96 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida até à ebulição, sob refluxo. Em seguida foram adicionados, gota a gota, 2,0 mL de solução aquosa 1% em massa de citrato de trissódio. A solução permaneceu em aquecimento por cerca de 60 minutos. O coloide resultante apresentou coloração acinzentada e foi caracterizado via Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e Transmissão (MET) e UV-VIS. A concentração final de AgNPs nessa síntese é de  $114 \text{ mg L}^{-1}$ . As nanopartículas obtidas por essa metodologia foram denominadas AgNPL e AgNPL(2).

Outro procedimento para formação de nanopartículas de prata foi reportado por Creighton e colaboradores (1979), e se caracteriza pela formação de nanoesferas de prata com tamanho médio menor e uma distribuição de tamanho e forma mais homogênea do que a síntese anteriormente utilizada. A síntese ocorre em banho de gelo e sob agitação. Uma solução de  $\text{NaBH}_4$  ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; 150 mL) foi adicionada a uma solução de  $\text{AgNO}_3$

( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; 50 mL) ocorrendo a formação de uma suspensão coloidal amarelo-pálido, que foi levada ao ultrassom por cinco minutos para melhorar a monodispersão das partículas. Posteriormente, a suspensão foi aquecida, intercalando com agitação manual, a fim de retirar o excesso de redutor sem que ocorresse evaporação (SOUZA, 2013). A concentração de AgNPs nessa síntese foi de 27 mg L<sup>-1</sup>. As nanopartículas obtidas por essa metodologia serão denominadas AgNPC.

Ambos os coloides de Ag foram armazenados a 4<sup>o</sup>C e em frascos cobertos com filme protetor fosco.

### 3.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE COBRE

A síntese foi realizada de acordo com procedimentos já reportados na literatura (COYLE; CHUMANOV; JAGODZINSKI, 1998), porém com a adição de cisteamina como estabilizante, tendo em vista que espera-se interação do grupo -SH com a superfície da nanopartícula, através do enxofre. Inicialmente, a uma solução de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ( $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>; 750 µL) foi adicionada uma solução de cisteamina (0,1 mol L<sup>-1</sup>; 50µL). Posteriormente adicionou-se essa mistura a um balão de fundo redondo contendo uma solução de citrato de sódio ( $2,8 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; 10 mL), sob agitação. Ainda sob agitação, foi adicionado boroidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>;  $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>; 5mL) como redutor. A solução permaneceu sob agitação por 60 minutos, ocorrendo a mudança de coloração para marrom-avermelhado e o coloide foi caracterizado através do espectro de extinção e MEV. A concentração final de CuNPs é de 60mg L<sup>-1</sup>. A essa síntese deu-se o nome de CuNP(1).

Em uma segunda tentativa de obtenção de nanopartículas metálicas de cobre, adicionou-se a solução de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ( $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>; 3mL) em um balão de fundo redondo. Sob agitação magnética, adicionou-se ao balão solução de cisteamina (0,1 mol L<sup>-1</sup>; 200µL). Após 30 minutos sob agitação, a fim de estabelecer equilíbrio na formação da espécie que envolve a cisteamina e cobre em solução, foi adicionado, gota a gota, solução de NaBH<sub>4</sub> ( $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>; 10mL) como redutor. A solução fo mantida em agitação, à temperatura ambiente, por 60 minutos. Também ocorreu a mudança de coloração para marrom-avermelhado e o coloide foi caracterizado via espectroscopia UV-VIS, DRX por policristais e

MEV. A concentração final de nanopartículas foi de  $288 \text{ mg L}^{-1}$ . A essa síntese deu-se o nome de CuNP(2).

### 3.4 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO

Existem inúmeras formas de obtenção de ZnO já reportadas na literatura, porém no presente trabalho foi utilizado um método denominado sol-gel (BRITO-SILVA et al., 2014), que consiste na adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio em uma solução aquosa de acetato de zinco ( $\text{ZnAc}_2$ ), preservando a razão molar 2:1 ( $\text{NaOH}:\text{ZnAc}_2$ ). Como resultado tem-se um precipitado de ZnO gelatinoso e branco.

Para o preparo de 100 mL de suspensão de ZnO, adicionou-se 50 mL de solução de NaOH (160 mM) em 50 mL de solução de  $\text{ZnAc}_2$  (80 mM). Foi observada formação imediata de um sólido gelatinoso branco, insolúvel em água. O produto obtido foi mantido em aquecimento em um banho ultratermostático a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 minutos. A quantidade de ZnO formado em suspensão é equivalente à quantidade de Zinco adicionada, e é de  $3,26 \text{ g L}^{-1}$ . Posteriormente, o produto foi mantido em repouso, a temperatura ambiente, para decantação. O sobrenadante foi retirado e o sólido resultante foi seco a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa por 12 horas. O sólido foi lavado com água deionizada e centrifugado a 14000 rpm, por 30 minutos. O sobrenadante foi retirado e o precipitado levado novamente à estufa, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. O sólido branco final foi caracterizado por espectroscopia Raman, difração de raios X por policristais e MEV.

### 3.5 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

Uma das formas de se obter nanoestruturas híbridas entre metal e semicondutor para aplicação em fotocatalise, é através do recobrimento das nanopartículas metálicas com uma camada de óxido semicondutor (GAWANDE et al., 2015). A fim de obter o recobrimento das nanopartículas de Cu e Ag com ZnO uma série de procedimentos foram testados, e algumas dificuldades foram encontradas para alcançar um recobrimento homogêneo dessas nanoestruturas. Foram realizados cálculos, estimando o número de nanopartículas formadas, a fim de alcançar uma quantidade ideal de ZnO a ser formado na suspensão coloidal de Cu e Ag.



De maneira genérica, supondo que são obtidas apenas nanoesferas metálicas, com  $r$  nm de raio, pode-se encontrar o volume de uma nanoesfera ( $V_{1NE}$ ) através da equação:

$$V_{1NE} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (9)$$

Analogamente, o volume de uma nanopartícula esférica recoberta com camada homogênea de óxido semiconductor (NE@ZnO) pode ser expresso por:

$$V_{1NE@ZnO} = V_{1NP} + V_{camada} \quad (10)$$

$$V_{1NE@ZnO} = \frac{4}{3}\pi(r+x)^3 \quad (11)$$

sendo  $x$  a espessura da camada de ZnO em nm. Desse modo, rearranjando a equação (10), obtém-se o volume da camada de óxido:

$$V_{camada} = V_{1NE@ZnO} - V_{1NE} \quad (12)$$

Com o intuito de obter a quantidade total de ZnO que deve ser formada, foi necessário encontrar o número estimado de nanopartículas metálicas formadas. Levando em conta o volume de uma nanoesfera, obtido através da equação (9), obtém-se a massa em gramas da mesma, como segue:

$$d_{metal} = \frac{m_{1NE}}{V_{1NE}} \quad (13)$$

$$m_{1NE} = V_{1NE} \times d_{metal} \quad (14)$$

Onde  $d_{metal}$  é a densidade do metal que compõe a nanopartícula metálica em  $g/cm^3$ ,  $V_{1NE}$  é o volume obtido em (9) e  $m_{1NE}$  é a massa em gramas de uma nanoesfera. Sendo  $m_m$  a massa em gramas de metal utilizada na síntese, calculado a partir da quantidade conhecida de precursor, foi possível obter o número total de NEs formadas ( $n_{NE}$ ) através da seguinte relação:

$$n_{NE} = \frac{m_m}{m_{1NE}} \quad (15)$$

A massa em gramas de ZnO necessária para recobrir uma nanoesfera é dada por:

$$m_{ZnO} = V_{1NE@ZnO} \times d_{ZnO} \quad (16)$$

Sendo  $d_{ZnO}$  a densidade do óxido semiconductor em  $g/cm^3$ . Assim, a quantidade total de ZnO em gramas a ser formada é dada por:

$$m_{ZnOtotal} = n_{NE} \times m_{ZnO} \quad (17)$$

Desse modo, calculou-se o número de mol de ZnO necessário para o recobrimento, e essa quantidade molar foi obtida através da adição de volume apropriado tanto do sal acetato de zinco ( $\text{ZnAc}_2$ ) quanto de NaOH, que é a base responsável por promover a hidrólise do sal. A instabilidade das CuNPs dificultou a obtenção de Cu@ZnO. Já para AgNP duas formas de recobrimento foram testadas.

### 3.5.1 Cu/ZnO

Como síntese preliminar, imediatamente após o término da obtenção das CuNP(1), em 5 mL de CuNP(1)  $60 \text{ mg L}^{-1}$  foram adicionados  $176 \text{ }\mu\text{L}$  de acetato de zinco  $80 \text{ mmol L}^{-1}$  seguido da adição de  $176 \text{ }\mu\text{L}$  de NaOH  $160 \text{ mmol L}^{-1}$ , sendo a razão molar 1:2 (ZnAc:NaOH). O produto da síntese (Cu/ZnO(1)) foi submetido às técnicas MEV e DRX para caracterização. A concentração final de CuNP(1) foi de  $56 \text{ mg L}^{-1}$  e a de ZnO foi de  $423 \text{ mg L}^{-1}$ .

Já para CuNP(2), após o término da síntese, foi adicionado 1,0 mL de uma solução de ZnO  $40 \text{ mmol L}^{-1}$  preparada anteriormente em 5,0 mL de CuNP(2)  $288 \text{ mg L}^{-1}$ . O produto da síntese (Cu/ZnO(2)) foi caracterizado por MEV.

### 3.5.2 Ag/ZnO

Foram realizados diversos testes utilizando diferentes rotas de síntese para obtenção dos catalisadores de prata combinados com ZnO. Inicialmente, com o auxílio de cálculos aproximados para a quantidade de ZnO a ser formada, foram sintetizados volumes pequenos de amostra. Posteriormente, com o intuito de promover o recobrimento das AgNPs e uma maior quantidade de ZnO no catalisador, novas sínteses foram realizadas, em volumes maiores, para futura aplicação em fotodegradação.

- a) Ag/ZnO(1): Em 10 mL de AgNPL  $114 \text{ mg L}^{-1}$ , sob agitação magnética, foi adicionada uma solução de  $\text{ZnAc}_2$  (80 mM;  $114 \text{ }\mu\text{L}$ ). A solução resultante permaneceu sob agitação por vinte minutos. Então, foi adicionada solução de NaOH (160 mM,  $114 \text{ }\mu\text{L}$ ) para promover a hidrólise do zinco no meio das nanopartículas. A concentração final de AgNPL na suspensão de catalisador foi de  $111,5 \text{ mg L}^{-1}$  e a de ZnO foi de  $72,6 \text{ mg L}^{-1}$ . Alíquotas do catalisador após

diferentes tempos de reação foram analisadas por UV-VIS. O produto final também foi caracterizado por MEV e MET.

- b) Ag/ZnO(2): 15 mL de AgNPC  $27 \text{ mg L}^{-1}$  foram adicionados a um béquer de 250 mL seguido da adição de 105 mL de água deionizada. Sob agitação e a  $24,6^\circ \text{ C}$  (o controle de temperatura foi realizado com um acessório de temperatura acoplado ao agitador magnético) foram adicionados  $79 \text{ }\mu\text{L}$  de cisteína  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . A cisteína é um aminoácido que possui um grupo -SH que interage com a nanopartícula metálica pelo átomo de enxofre. A adição da mesma no meio se deu com a finalidade de promover maior interação do zinco com a superfície da nanopartícula, uma vez que Zn(II) interage fortemente com grupos carboxila livres após a interação da cisteína com AgNP. Após 20 minutos de agitação, adicionou-se  $\text{ZnAc}_2$  ( $80 \text{ mM}$ ;  $38,4 \text{ mL}$ ), e a solução passou de amarelo pálido para alaranjado. Adicionou-se NaOH ( $160 \text{ mM}$ ;  $38,4 \text{ mL}$ ) ocorrendo a formação de um precipitado gelatinoso, que foi levado ao ultrassom por 5 minutos para aumentar a monodispersão. A concentração final de AgNPC na suspensão de catalisador foi de  $2,06 \text{ mg L}^{-1}$  e a de ZnO foi de  $1,27 \text{ g L}^{-1}$ . O catalisador foi caracterizado por UV-VIS e DRX.
- c) Ag/ZnO(3): Em banho ultrassônico, adicionou-se  $80 \text{ mL}$  de suspensão de ZnO  $3,26 \text{ g L}^{-1}$  em  $20 \text{ mL}$  de AgNPL  $114 \text{ mg L}^{-1}$ . A mistura foi mantida em ultrassom por 5 minutos e posteriormente levada a um banho ultratermostático a  $60,0^\circ \text{ C}$  por 60 minutos. Parte do produto da reação foi armazenado ainda em suspensão a  $4^\circ \text{ C}$  em frasco recoberto com papel alumínio. Outra parte do catalisador foi centrifugada a  $14000 \text{ rpm}$  por 20 minutos, lavado com água deionizada, centrifugado novamente e o precipitado foi seco em estufa à  $80^\circ \text{ C}$  por 12 horas. O catalisador foi caracterizado por UV-VIS, DRX, MEV e MET.

Outras proporções de Ag:ZnO em volume foram sintetizadas seguindo o mesmo procedimento de Ag/ZnO(3). As denominações para os catalisadores, bem como as proporções em volume de Ag e ZnO e as concentrações relativas em  $\text{g L}^{-1}$  estão demonstradas no Quadro 1. Os produtos obtidos foram centrifugados a  $14000 \text{ rpm}$  por 20 minutos, lavados com água deionizada, centrifugados novamente e o precipitado foi seco em estufa à  $80^\circ \text{ C}$  por 12 horas. Todas as amostras foram caracterizadas por DRX

Quadro 1 – Denominação dos fotocatalisadores do tipo Ag/ZnO(3), diferentes proporções em volume das soluções de AgNP ( $V_{\text{AgNP}}$ ) e ZnO ( $V_{\text{ZnO}}$ ) e a concentração final de AgNP e ZnO

Catalisador	$V_{\text{AgNP}}$ (mL)	$V_{\text{ZnO}}$ (mL)	[AgNP] ( $\text{g L}^{-1}$ )	[ZnO] ( $\text{g L}^{-1}$ )	$m_{\text{ZnO}}/m_{\text{Ag}}$
Ag/ZnO(3a)	10	90	0,0114	2,93	257,0
Ag/ZnO(3b)	20	80	0,0228	2,61	114,5
Ag/ZnO(3c)	40	60	0,0456	1,96	43,0
Ag/ZnO(3d)	50	50	0,0570	1,63	28,6
Ag/ZnO(3e)	60	40	0,0684	1,30	19,0

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 3.6.1 Espectroscopia UV-VIS

Os espectros no UV-VIS foram obtidos em um dos dois equipamentos: espectrofotômetro Shimadzu 1800 ou Ocean-Optics USB2000, em ambos com resolução da ordem de 1 nm e caminho ótico de 0,5 cm, ambos disponíveis no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

#### 3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

As imagens de MEV foram obtidas em parceria com o INMETRO utilizando o equipamento microscópio eletrônico de varredura, Field Emission Gun, da FEI, mod.: Magellan, ou em parceria com a Universidade de São Paulo (USP) utilizando um equipamento SEM JEOL modelo JSM-7401 F. As imagens de MET foram todas obtidas no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP, através do microscópio eletrônico de transmissão Philips CM 200 equipado com detector EDS com feixe de espessura de 55 nm.

### 3.6.3 Espectroscopia Raman

A caracterização dos catalisadores foi realizada utilizando um equipamento espectrômetro dispersivo Bruker, modelo Senterra, com microscópio Raman, que permite a realização de mapeamentos Raman com resolução entre pontos de cerca de  $1\mu\text{m}$  e lasers com excitação em 532 nm (10 mW), 633 nm (20 mW) e 785 nm (25 mW). Foi utilizada uma objetiva de 50X de magnificação, com NA (abertura numérica) de 0,50 mm.

### 3.6.4 Difração de Raios X de policristais

Os dados de difração por policristais foram obtidos em um difratômetro D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano, tubo de cobre (1,54056 Å), filtro de Ni e detector linear LynxEye. Foi utilizada faixa angular de  $20$  a  $80^\circ$  e fenda de 6mm.

## 3.7 PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO NO VÍSEL

O processo de fotodegradação foi realizado em um sistema *labmade*, (Figura 11) contendo um agitador magnético com acessório de temperatura, uma luminária, lâmpadas fluorescentes (11 W) ou incandescentes (100 W) e béqueres (100 ou 250 mL) como recipiente reacional. A distância da lâmpada até a solução a ser degradada foi mantida fixa em 10 cm e os processos de fotodegradação foram realizados com agitação durante todo o tempo de reação.

Foram utilizados dois dos catalisadores sintetizados: Ag/ZnO(2) em suspensão, e Ag/ZnO(3) foi utilizado tanto diretamente após a preparação quanto através da secagem do material, e pesagem para garantir uma concentração de  $0,50\text{ g L}^{-1}$  em suspensão. O fotocatalisador Ag/ZnO(3) foi utilizado em diferentes proporções entre Ag e ZnO: Ag/ZnO(3b), Ag/ZnO(3c), Ag/ZnO(3d) (ver seção 3.5.2).

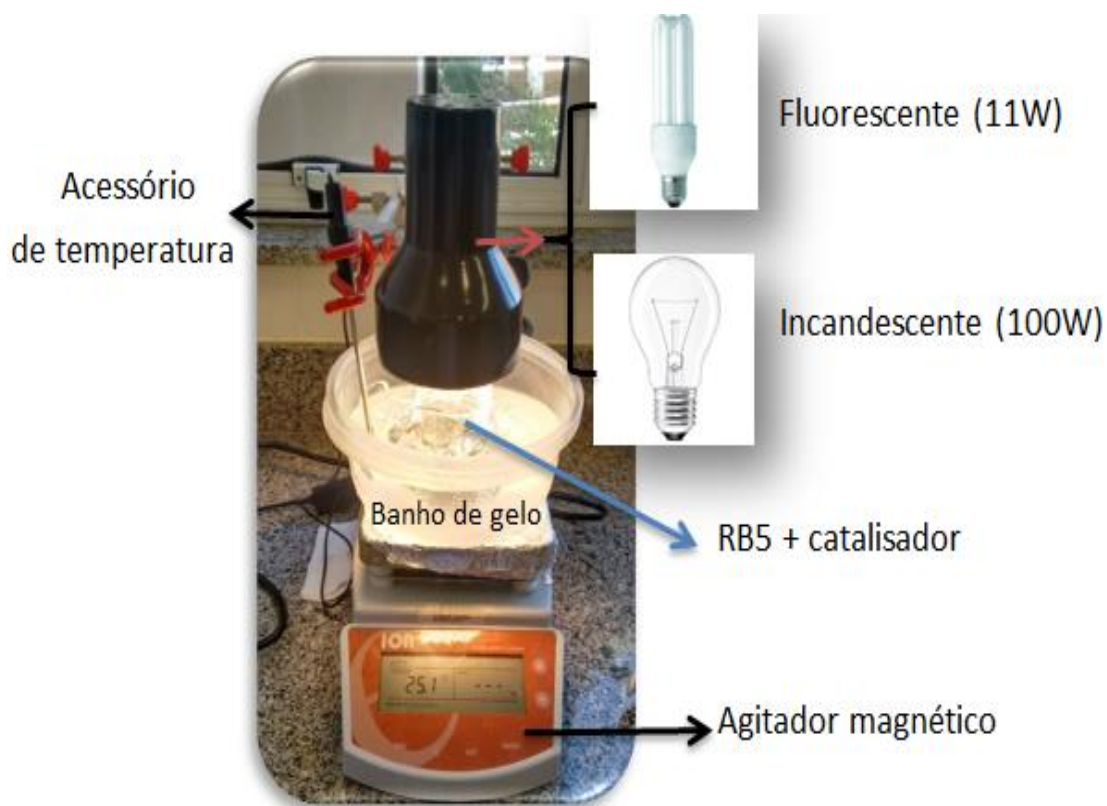
Para fotodegradação em suspensão, foram preparados 100 mL de solução, contendo o catalisador e o corante *Reactive Black 5* (RB5) com concentração inicial de  $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi mantida em agitação no escuro para que ocorresse o equilíbrio de adsorção do corante ao catalisador. Foram retiradas alíquotas de tempos em tempos, para estudo por UV-VIS. Então, a mistura reacional foi submetida à irradiação no visível, utilizando uma lâmpada fluorescente de 11 W (para Ag/ZnO(2) e Ag/ZnO(3b) em suspensão)

ou uma lâmpada incandescente de 100 W (para Ag/ZnO(3) adicionado sólido em diferentes proporções de Ag:ZnO, e para Cu/ZnO(2)).

Foi realizado controle de temperatura nos sistemas submetidos à irradiação através da lâmpada incandescente de 100 W utilizando os catalisadores Ag/ZnO(3c) e Ag/ZnO(3d). O controle foi realizado mantendo o recipiente reacional em banho de gelo e utilizando um acessório de temperatura acoplado ao agitador magnético. A temperatura foi mantida entre 25 e 27°C. As alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, seguindo o comportamento de cada sistema ao processo de fotodegradação.

A fim de comparar e comprovar a atividade catalítica dos catalisadores, também foram realizados testes de degradação, nas mesmas condições experimentais, utilizando apenas ZnO (11 W e 100 W), apenas AgNPL(2) (100 W), bem como a fotólise do corante (11W e 100 W). Para o teste utilizando apenas AgNPL(2), o coloide foi diluído cinco vezes no sistema reacional contendo o corante, sendo a concentração final de nanopartículas de 11,4 mg L<sup>-1</sup>.

Figura 11 – Reator *labmade* com controle de temperatura



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

### 3.8 MONITORAMENTO DO PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO

O processo de fotodegradação utilizando os diferentes catalisadores foi monitorado através da espectroscopia no UV-VIS, e também da espectroscopia Raman ressonante e SERRS.

#### 3.8.1 Via UV-VIS

As diferentes alíquotas retiradas em diferentes tempos de irradiação foram centrifugadas a 14000 rpm, por 20 minutos, e o sobrenadante foi analisado no espectrôfotometro Shimadzu 1800, com resolução de 1 nm e caminho ótico de 0,5 cm.

#### 3.8.2 Via espectroscopia Raman e SERRS

O monitoramento via espectroscopia vibracional para o sistema em suspensão contendo Ag/ZnO(2) + RB5 se deu através do efeito SERRS. As alíquotas retiradas em diferentes tempos de irradiação foram analisadas utilizando o espectrômetro Bruker, modelo Senterra, com excitação em 633 nm, potência de 20 mW e tempo total de acumulações de 100 segundos, sem centrifugação prévia das amostras, portanto, sem a consequente remoção do catalisador.

Para o sistema contendo Ag/ZnO(3b) + RB5, o monitoramento se deu via espectroscopia Raman ressonante e efeito SERRS. As alíquotas retiradas em diferentes tempos de irradiação foram centrifugadas a 14000 rpm por 20 minutos e os sobrenadantes foram analisados através do espectrômetro Senterra, com radiação excitante em 633 nm. Para as alíquotas que apresentaram forte fluorescência, utilizou-se AgNPL como substrato SERRS, e os espectros SERRS foram obtidos nas mesmas condições já citadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

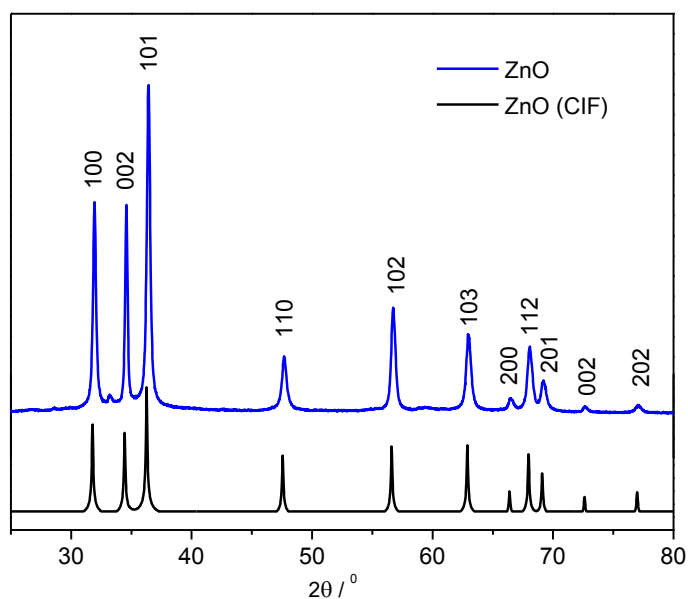
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 ZnO

As nanopartículas de ZnO sintetizadas foram caracterizadas via Difração de Raios X de policristais, MEV e Espectroscopia Raman, após procedimentos de lavagem e secagem já descritos anteriormente (Seção 3.4). A Figura 12 apresenta o difratograma obtido para uma amostra de ZnO e também o difratograma simulado através do arquivo CIF (*crystallographic information file*) para a estrutura monocristalina de ZnO.

É possível observar a grande similaridade entre os difratogramas da amostra de óxido de zinco simulado para o monocristal, o que indica a formação do óxido semiconductor durante a síntese. Os valores indexados na Figura 12 são referentes à estrutura de ZnO mais estável termodinamicamente (hexagonal unitária - wurtzita), indicando que o óxido sintetizado cristalizou, preferencialmente, na estrutura hexagonal (FELTRIN, 2010). É válido ressaltar a presença de um pico em aproximadamente  $34^\circ$  no difratograma da amostra sintetizada, ausente no difratograma simulado, que pode estar relacionado à presença de outras estruturas de zinco como, por exemplo,  $\text{Zn(OH)}_2$ .

Figura 12 – Difratograma para o ZnO sintetizado, com indicação dos picos referentes às faces da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO



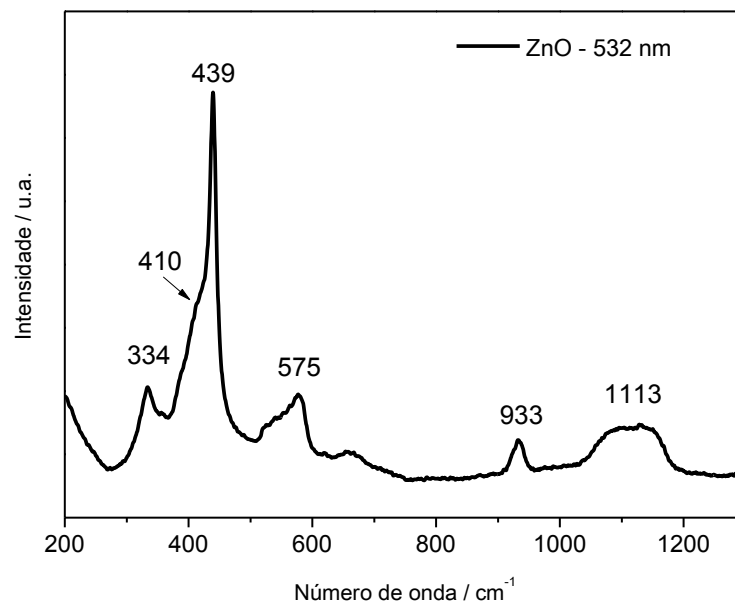
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA



A espectroscopia Raman também possibilitou inferir a estrutura cristalina preferencial do óxido. O espectro Raman obtido com radiação incidente em 532 nm está representado na Figura 13 e é coerente com o perfil esperado para nanoestruturas de zinco que cristalizaram na estrutura termodinamicamente mais estável (Wurtzita).

A estrutura wurtzita do ZnO, possui quatro átomos por célula unitária, pertence ao grupo de simetria  $C_{6v}$  e apresenta um total de 12 modos de fônons (relacionados à vibração de um retículo cristalino rígido), sendo 6 modos ativos no Raman (KUMAR et al., 2012). No espectro obtido foram observadas 4 bandas referentes ao ZnO. A banda em  $334\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a uma vibração de segunda ordem, de baixa intensidade, que possui contribuições dos modos  $E_2$  e  $E_{2h}$  ( $h - high$ ). O ombro aparente em  $410\text{ cm}^{-1}$  se refere ao modo  $E_1$  Óptico Transversal (OT), enquanto a banda em  $575\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo  $A_1$  Óptico Longitudinal (OL). A banda larga na região de  $1113\text{ cm}^{-1}$  também está relacionada a um modo de segunda ordem (KUMAR et al., 2012). Já na região de  $933\text{ cm}^{-1}$  há uma banda de baixa intensidade, que pode estar relacionada a alguma impureza da amostra, tendo em vista que não se correlaciona com nenhuma vibração da estrutura cristalina do óxido de zinco.

Figura 13 – Espectro Raman do ZnO com  $\lambda_0 = 532\text{ nm}$ , potência de 20 mW e 100 segundos de acumulação



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

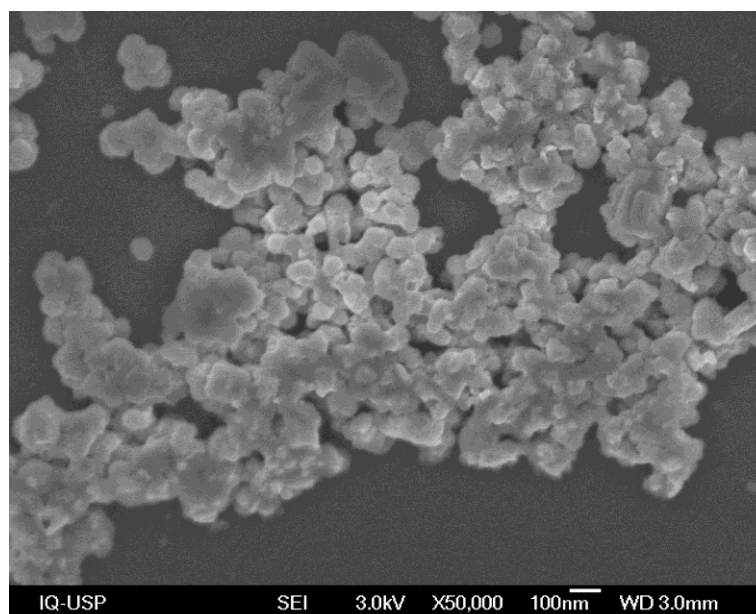
Uma das imagens obtidas através da técnica MEV para o ZnO sintetizado pode ser observada na Figura 14. A imagem de MEV mostra que as nanopartículas de ZnO obtidas apresentam diâmetro aproximado de 50 nm e formam aglomerados de nanoestruturas.

#### 4.1.2 AgNP e Ag/ZnO

##### 4.1.2.1 AgNPL e Ag/ZnO(1)

Uma abordagem para a obtenção de nanoestruturas híbridas Ag/ZnO se deu através da formação do ZnO no meio reacional após a preparação do coloide de prata pelo método proposto por de Lee e Meisel (1982). Como descrito na seção 3.5, foram realizados cálculos para determinar a quantidade do precursor  $Zn(Ac)_2$  necessária para obter certa espessura da camada de óxido; esse cálculos consideraram uma distribuição de tamanhos das AgNP e densidade da Ag reportados na literatura (LEE; MEISEL, 1982). A Figura 15 apresenta os resultados obtidos através de análise UV-VIS para AgNPL e Ag/ZnO.

Figura 14 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as nanopartículas de óxido de zinco

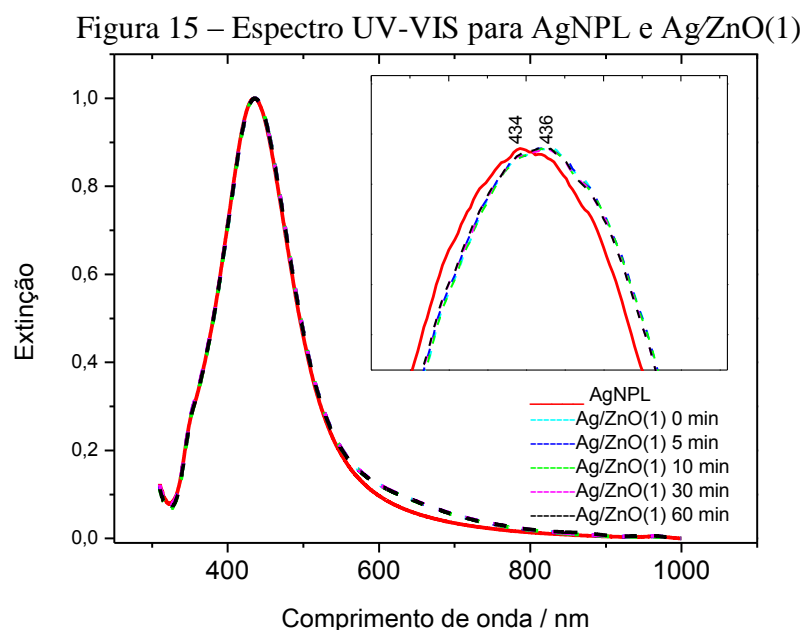


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O espectro de extinção da Figura 15 apresenta uma banda característica de nanopartículas de prata em 434 nm (LEE; MEISEL, 1982) para a amostra AgNPL. Já os espectros para a amostra Ag/ZnO(1) apresentam um deslocamento de cerca de 2 nm em relação ao máximo de absorção do coloide puro. Esse comportamento já era esperado, tendo

em vista que a presença de óxido de zinco ao meio das nanopartículas altera o índice de difração do meio, provocando deslocamento da banda LSPR (AROCA, 2006) (ANEMA et al., 2011).

A formação de outras espécies na superfície de nanopartículas metálicas modifica o índice de refração local, acarretando no deslocamento da banda LSPR. O óxido de zinco ( $\eta_{\text{ZnO}} = 1,92$ ) possui um índice de refração maior do que o da água ( $\eta_{\text{H}_2\text{O}}=1,33$ ), dessa forma, são esperados deslocamentos da banda LSPR das AgNPs para maiores comprimentos de onda, na presença de ZnO (DAS et al., 2015). Além disso, não foram observadas modificações significativas nos espectros UV-VIS para tempos de reação maiores que 5 min, indicando que a formação do ZnO ocorre de forma rápida.

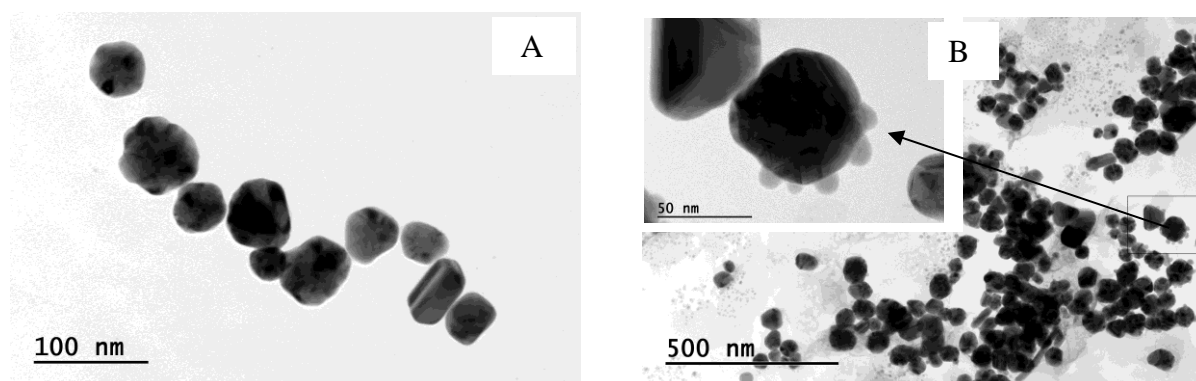


As amostras de AgNPL e Ag/ZnO(1) também foram caracterizadas via microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. Na Figura 16 tem-se imagens de MET para AgNPL (Fig.16A) e para Ag/ZnO(1) (Fig.16B) .

As imagens de microscopia possibilitaram observar diferenças significativas entre as amostras AgNPL e Ag/ZnO(1). A Figura 16A apresentam partículas com diferentes tamanhos, predominando nanoesferoides de prata, com diâmetros variando entre 20 e 60 nm, aproximadamente. Esse mesmo perfil ocorre na Figura 16B, porém é possível notar a presença de nanoestruturas menores de ZnO, com cerca de 3 a 10 nm de diâmetro. Tais

nanopartículas de ZnO se encontram tanto dispersas isoladamente quanto adsorvidas à superfície das AgNPs. Portanto, houve a formação de ZnO no meio das AgNPs, e, aparentemente, a quantidade de óxido semicondutor formada foi menor do que a pretendida para realizar o recobrimento completo das AgNP.

Figura 16 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as amostras de AgNPL e Ag/ZnO(1)



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

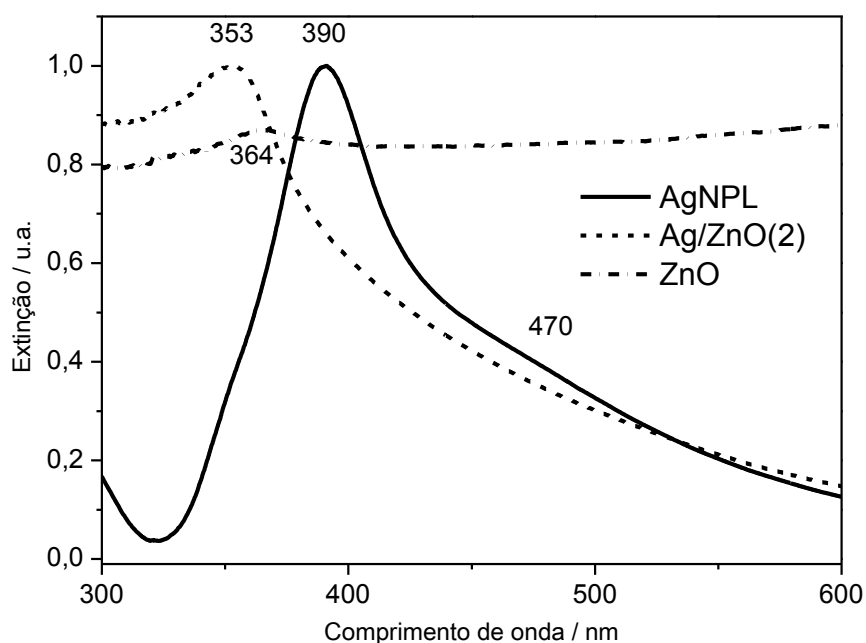
#### 4.1.2.2 AgNPC e Ag/ZnO(2)

Dentro desse contexto e após análise dos resultados preliminares, uma nova rota sintética foi testada, utilizando outra síntese de AgNP's (CREIGHTON; BLATCHFORD; ALBRECHT,1979), com menor tamanho médio e maior homogeneidade. Além disso, a síntese de Ag/ZnO(2) contou com a adição de cisteína para facilitar a interação das AgNPL com ZnO, como discutido na Seção 3.5.3(b). A figura 17 traz o espectro de extinção para AgNPC, ZnO e Ag/ZnO(2).

Os espectros de extinção da Figura 17 demonstram uma banda de absorção máxima para AgNPC em torno de 390 nm, ou seja, em menor comprimento de onda do que para AgNPL. Esse deslocamento ocorreu devido ao menor tamanho médio das partículas formadas através da síntese proposta por Creighton e colaboradores (1979) em relação à síntese reportada por Lee e Meisel (1982). Além disso, há o aparecimento de um ombro em torno de 470 nm no espectro de AgNPC, o que está relacionado à agregação das nanoestruturas, formando aglomerados. Esse fato pode ser observado na Figura 18, onde está apresentada uma imagem de MEV para essa amostra. Pela imagem também se pode notar a

presença de nanopartículas com menor tamanho médio (aproximadamente 20 nm de diâmetro) e uma distribuição de forma mais homogênea do que a para AgNPL.

Figura 17 – Espectro UV-VIS para as amostras AgNPC, ZnO e Ag/ZnO(2)



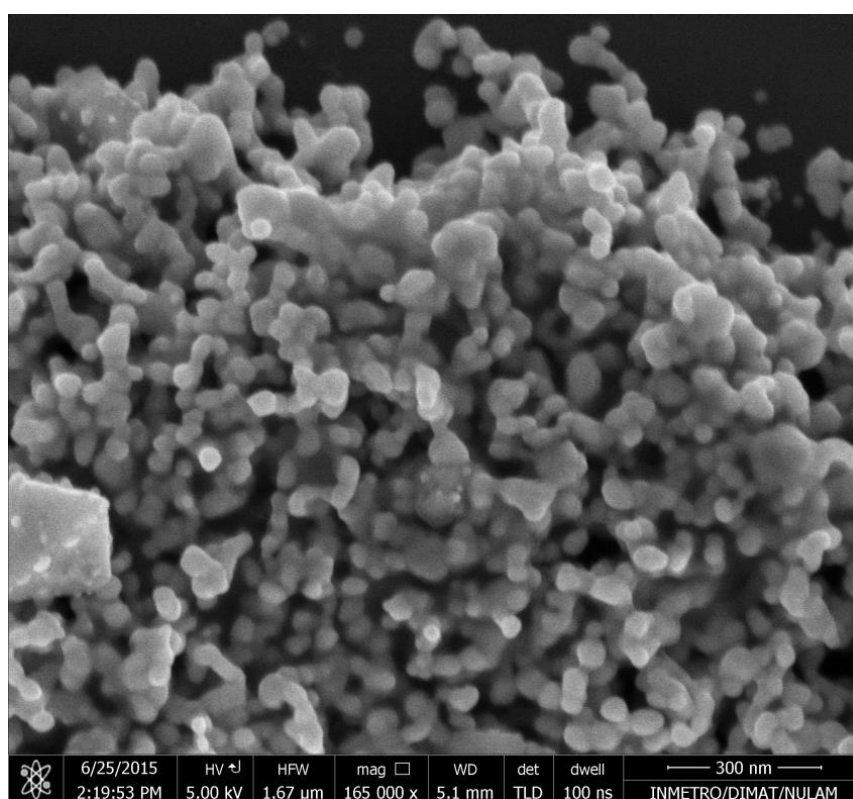
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Figura 17 ainda é possível observar o grande deslocamento para menor comprimento de onda da banda de absorção de Ag/ZnO(2) em relação à AgNPC. Esse fato pode ser explicado pela grande quantidade de ZnO ( $1,27\text{g L}^{-1}$ ) formada no meio das AgNPC ( $0,00259\text{ g L}^{-1}$ ), deslocando o máximo de absorção para a região do UV, onde ocorre a absorção do óxido, como pode ser observado no espectro apresentado na Figura 17. Além disso, é possível notar que o perfil do espectro obtido para Ag/ZnO(2) se aproxima do perfil observado para ZnO puro, fato esse que é explicado pela concentração de óxido formado ser, aproximadamente, mil vezes maior do que a concentração de nanopartículas de prata no meio. De maneira similar, também é válido ressaltar no espectro UV-VIS da Figura 17 para Ag/ZnO(2), que não foi possível observar nenhuma banda característica de AgNPC na região característica.

O catalisador também foi caracterizado por DRX, porém o difratograma apresentou apenas picos relativos às fases cristalinas de ZnO, não apresentando picos

relacionados à AgNPC, confirmando o que já havia sido observado nos espectros UV-VIS. Além disso, Ag/ZnO(2) foi utilizado em testes de fotodegradação catalítica no visível do corante RB5, porém a eficiência do mesmo foi baixa, o que pode ser explicado pela pequena quantidade de AgNPC ( $2,59 \text{ mg L}^{-1}$ ), não ocorrendo um processo de degradação satisfatório com irradiação no visível. Esse resultado já era esperado e será discutido com mais detalhes posteriormente, na Seção 4.2, relacionada à fotodegradação no visível do corante RB5.

Figura 18 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura para AgNPC



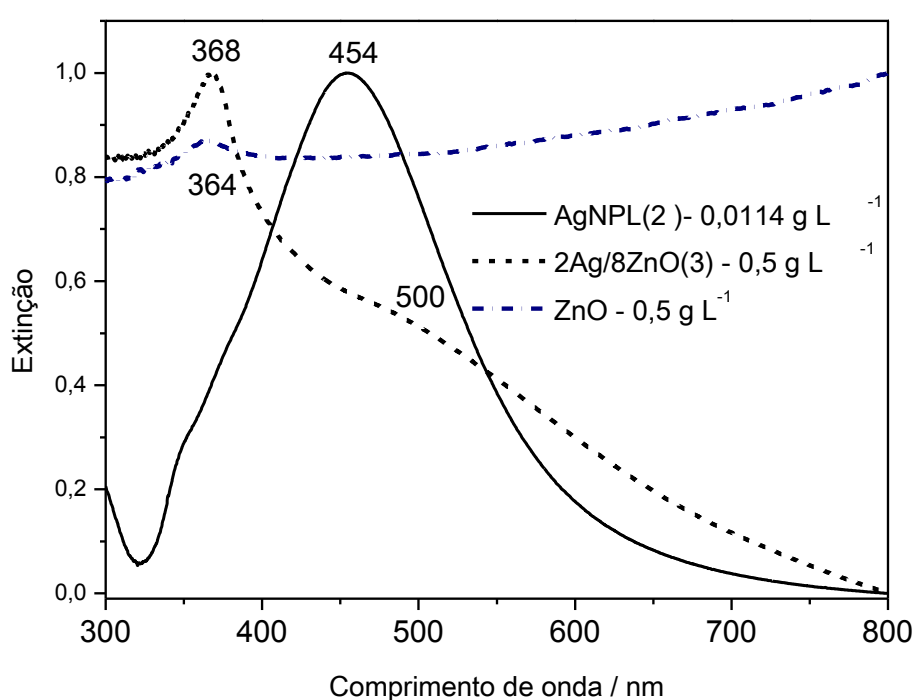
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.1.2.3 AgNPL(2) e Ag/ZnO(3)

Tendo em vista a baixa eficiência do catalisador Ag/ZnO(2) na fotodegradação do corante RB5, um novo catalisador foi sintetizado com o intuito de promover melhor atividade catalítica sob irradiação no visível. Para isso, optou-se pela síntese de AgNPs reportada por Lee e Meisel (1982) tendo em vista que a mesma gera maior concentração de nanoestruturas metálicas, que são essenciais para que a fotodegradação ocorra no visível (HOU; CORIN, 2013). Diferente do que foi realizado na síntese dos catalisadores Ag/ZnO(1) e Ag/ZnO(2), o

óxido de zinco foi formado antes de ser adicionado à suspensão de AgNPL(2), com o intuito de promover maior interação do óxido semiconductor com as nanoestruturas plasmônicas, o que pode intensificar o processo de fotodegradação. A alternativa de adicionar um modificador de superfície, como a cisteína, também foi testada com AgNPL(2), porém o modificador causou agregação das nanoestruturas, gerando precipitação das mesmas antes mesmo da tentativa de formação de ZnO. Logo, essa alternativa foi descartada. Na Figura 19 está representado o espectro de extinção obtido para AgNPL(2) e Ag/ZnO(3b).

Figura 19 – Espectro UV-VIS para as amostras AgNPL(2), ZnO e Ag/ZnO(3b)



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O espectro de extinção para AgNPL(2) apresentou uma banda atribuída à LSPR da Ag em maior comprimento de onda do que aquele observado para AgNPL, o que sugere a formação de nanopartículas um pouco maiores nessa segunda síntese. O perfil do espectro de extinção para o catalisador Ag/ZnO(3b) foi semelhante ao observado para Ag/ZnO(2), apresentando uma banda em 368 nm, devido à presença de ZnO. Porém, pode-se observar facilmente que a banda em 368 nm no espectro do Ag/ZnO(3b) está relacionada ao ZnO presente, devido à semelhança com o espectro obtido para ZnO puro. O ombro observado na região do visível, em torno de 500 nm, indica a presença das nanopartículas de prata no catalisador. De fato, a concentração de AgNP no catalisador Ag/ZnO(3b) é, aproximadamente, 11 vezes maior do que em Ag/ZnO(2), sendo que a concentração de ZnO é apenas duas vezes

maior em Ag/ZnO(3b) ( $2,61 \text{ g L}^{-1}$ ) quando comparado com Ag/ZnO(2) ( $1,27 \text{ g L}^{-1}$ ). Foram preparados diferentes materiais utilizando a mesma metodologia de Ag/ZnO(3) utilizando diferentes proporções entre as suspensões de AgNP e ZnO. A técnica DRX por policristais foi utilizada para caracterizar esses fotocatalisadores do tipo Ag/ZnO(3) com diferentes proporções entre os componentes. Os difratogramas obtidos para essas amostras estão apresentados na Figura 20.

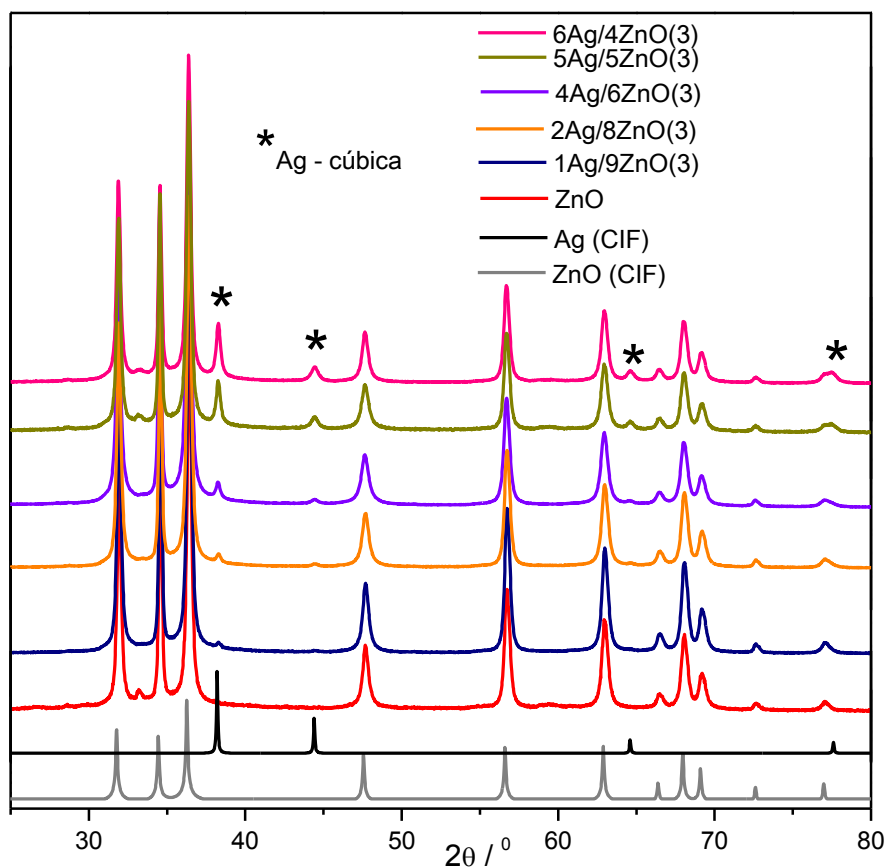
O espectro de extinção para AgNPL(2) apresentou uma banda atribuída à LSPR da Ag em maior comprimento de onda do que aquele observado para AgNPL, o que sugere a formação de nanopartículas um pouco maiores nessa segunda síntese. O perfil do espectro de extinção para o catalisador Ag/ZnO(3b) foi semelhante ao observado para Ag/ZnO(2), apresentando uma banda em 368 nm, devido à presença de ZnO. Porém, pode-se observar facilmente que a banda em 368 nm no espectro do Ag/ZnO(3b) está relacionada ao ZnO presente, devido à semelhança com o espectro obtido para ZnO puro. O ombro observado na região do visível, em torno de 500 nm, indica a presença das nanopartículas de prata no catalisador. De fato, a concentração de AgNP no catalisador Ag/ZnO(3b) é, aproximadamente, 11 vezes maior do que em Ag/ZnO(2), sendo que a concentração de ZnO é apenas duas vezes maior em Ag/ZnO(3b) ( $2,61 \text{ g L}^{-1}$ ) quando comparado com Ag/ZnO(2) ( $1,27 \text{ g L}^{-1}$ ). Foram preparados diferentes materiais utilizando a mesma metodologia de Ag/ZnO(3) utilizando diferentes proporções entre as suspensões de AgNP e ZnO. A técnica DRX por policristais foi utilizada para caracterizar esses fotocatalisadores do tipo Ag/ZnO(3) com diferentes proporções entre os componentes. Os difratogramas obtidos para essas amostras estão apresentados na Figura 20.

Todas as amostras analisadas possuem picos característicos da estrutura hexagonal Wurtzita do óxido de zinco, fato que pode ser confirmado através da comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas com o difratograma simulado através do arquivo CIF (do inglês *crystallographic information file*) para estrutura monocristalina de ZnO. Os picos marcados com asteriscos são atribuídos à prata metálica de estrutura cúbica, e também podem ser observados no difratograma obtido através do CIF para prata metálica. No difratograma da amostra 1Ag9ZnO(3), é possível observar a presença de um pico pouco intenso em  $38^\circ$  referente à presença de Ag metálica no catalisador. À medida que a proporção de prata aumenta em relação à de ZnO, os picos referentes à prata metálica ficam cada vez mais evidentes. A partir do difratograma referente à proporção 40:60 (Ag:ZnO) já são observados



picos em  $44^{\circ}$  e  $64^{\circ}$ , o pico em  $77^{\circ}$  fica evidente através do alargamento do pico referente ao ZnO, em  $76^{\circ}$ .

Figura 20 – Difratoograma obtido para Ag/ZnO(3) em diferentes proporções Ag:ZnO



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.1.3 CuNP e Cu/ZnO

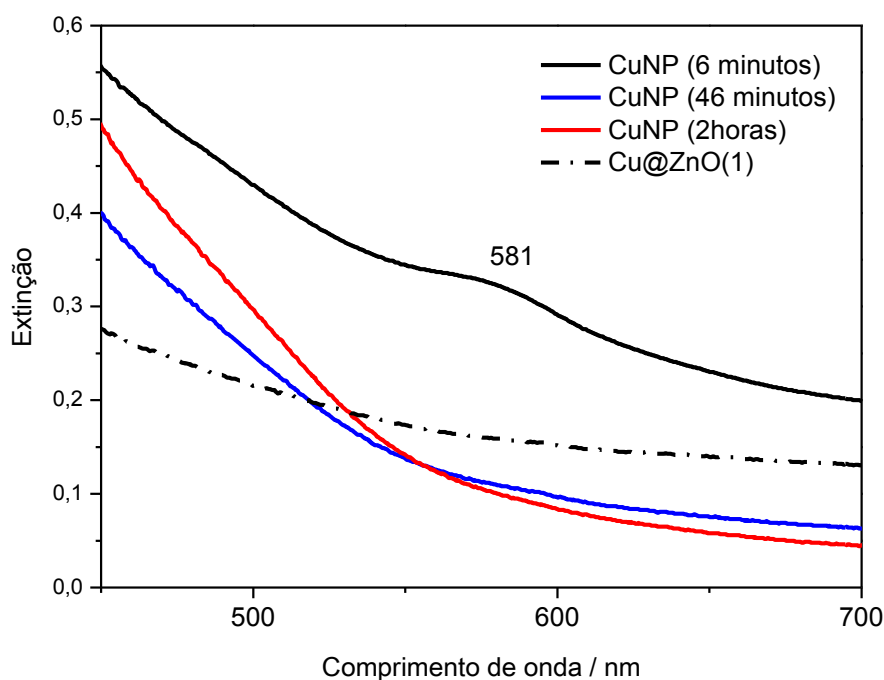
Enquanto estruturas nanométricas de Au e Ag apresentam boa estabilidade, nanopartículas de cobre (CuNPs) são instáveis devido à fácil oxidação do cobre em meio aquoso na presença de oxigênio, além da fácil agregação das nanopartículas (SOOMRO et al., 2014), fatos estes indesejados para aplicabilidade dessas estruturas. Dessa forma, se fez necessária a utilização de um estabilizante durante a síntese de CuNP, a fim de estender a durabilidade e estrutura do coloide. O composto utilizado para este fim foi a cisteamina ( $\beta$ -mercaptoetilamina), que interage com as nanopartículas de cobre através do grupo -SH.

Uma outra maneira de evitar essa rápida oxidação seria realizar a síntese em atmosfera de nitrogênio, garantindo maior estabilidade ao produto formado. Porém, mostrou-se inviável realizar esse experimento no laboratório devido a dificuldades com infraestrutura. Desse modo, houve grande dificuldade em obter e caracterizar CuNPs e Cu/ZnO. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos durante as diferentes tentativas realizadas nesse trabalho.

#### 4.1.3.1 CuNP1 e Cu/ZnO(1)

A Figura 21 mostra o espectro UV-VIS para a primeira tentativa de obtenção de nanopartículas de Cobre e Cu/ZnO (CuNP1 e Cu@ZnO(1)).

Figura 21 – Espectro UV-VIS de CuNP(1) em diferentes tempos de reação e de Cu/ZnO(1)



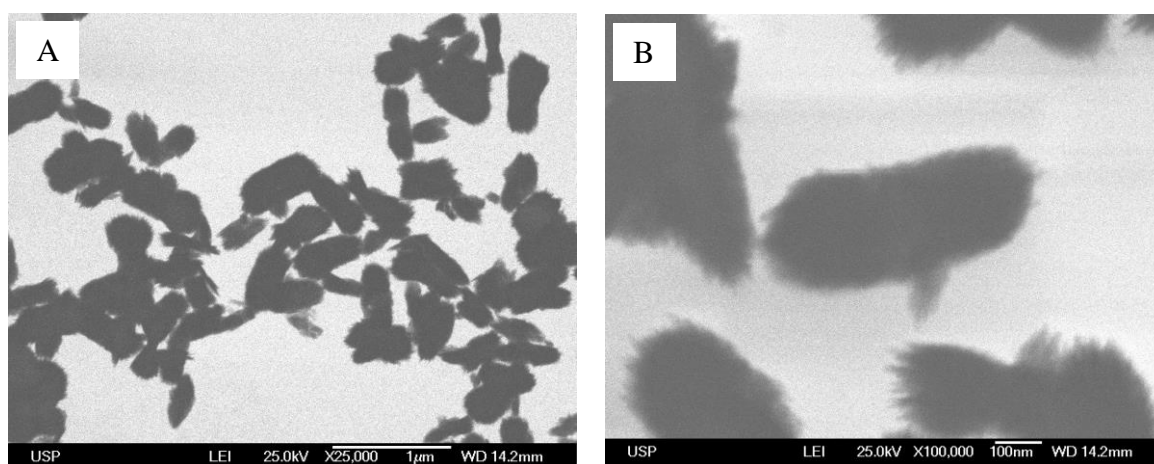
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Nos espectros de extinção obtidos para diferentes tempos de reação apresentados na Figura 21 verifica-se que com 6 minutos de reação é possível observar uma banda de baixa intensidade com máximo em 581 nm, que possui comprimento de onda equivalente à LSPR tipicamente observada para nanopartículas de cobre (COYLE; CHUMANOV; JAGODZINSKI., 1998). Porém, à medida que o tempo de reação aumenta não se observa mais a banda LSPR característica dessas nanoestruturas metálicas. Assim, os espectros de

extinção apresentados na Figura 21 indicam, através da perda de intensidade da banda LSPR, a oxidação das CuNPs para tempos maiores de reação. Com a tentativa de formar ZnO no meio das CuNP, seria esperado uma deslocamento da banda de absorção máxima do colóide para maiores comprimento de onda, devido à mudança no índice de refração próximo às nanopartículas com a adição do óxido (ANEMA et al., 2011). Porém, o espectro de extinção para Cu/ZnO(1) não apresenta uma banda de extinção.

Devido à dificuldade de caracterização dos catalisadores de Cobre através da espectroscopia no UV-VIS, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM), com o intuito de confirmar a formação das CuNPs e Cu/ZnO(1). Contudo, foi possível obter imagens apenas das CuNPs, tendo em vista que as partículas da amostra Cu/ZnO não foram encontradas durante a realização das imagens, fato esse que pode ser explicado pela instabilidade do substrato, que pode ter se degradado completamente até o momento da medida. É válido ressaltar que as imagens em questão foram realizadas no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), o que justifica certa demora na realização das imagens em relação ao dia da síntese. As Figuras 22A e 22B mostram duas imagens obtidas para CuNP(1).

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura, no modo transmissão para a amostra CuNP(1)



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

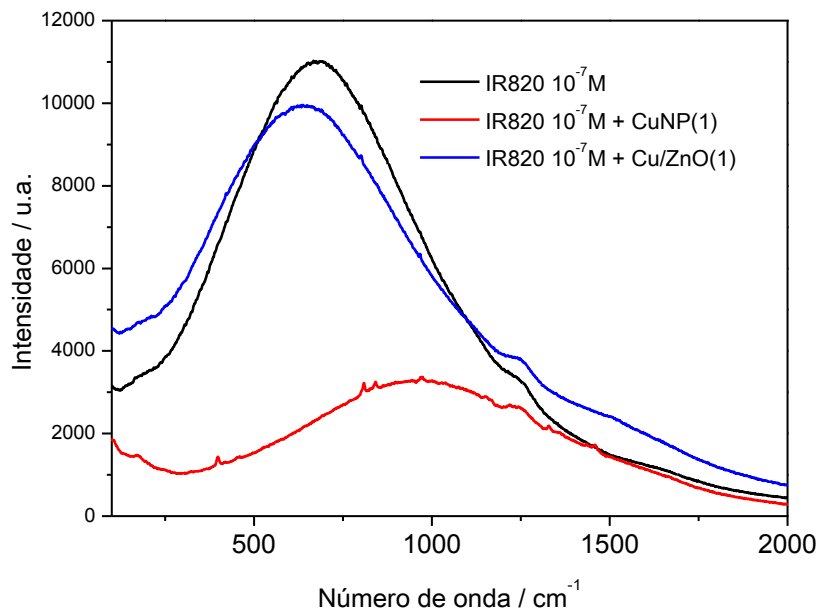
Pelas imagens de MEV na Figura 22 é possível observar a presença de nanoestruturas metálicas de cobre, porém sem morfologia específica ou homogeneidade de tamanho.

As dificuldades encontradas para caracterizar esses substratos de cobre levaram a uma alternativa para demonstrar a presença de nanoestruturas metálicas, mesmo que não sejam as espécies predominantes em suspensão. É sabido que nanoestruturas metálicas são capazes de suprimir a fluorescência de moléculas (DULKEITH et al., 2002), e quando combinadas com óxidos dielétricos essa supressão diminui com a quantidade desses óxidos, podendo até ser intensificada a emissão de fluorescência (LAKOWICZ et al., 2004). Ocorre a formação de um sistema de transferência de energia ressonante (doador – aceptor), no qual a molécula de corante é o sítio doador enquanto a nanopartícula metálica é o aceptor. A supressão ocorre principalmente devido à transferência de energia para a superfície do metal e é dependente do tamanho e da forma das nanopartículas bem como da distância em que essas se encontram da molécula do corante (DULKEITH et al., 2002).

Dentro desse contexto, quando se tem óxidos semicondutores em contato com essas nanoestruturas metálicas, a distância entre metal e adsorbato pode aumentar. Conseqüentemente, o número de moléculas em contato direto com o metal tende a diminuir, ocorrendo também uma diminuição na taxa de transferência de energia ressonante. Desse modo, pode-se esperar uma menor supressão da fluorescência quando se tem nanoestruturas híbridas entre metal-semicondutor se comparada com a supressão gerada apenas pela presença de nanopartículas metálicas. Na figura 23 estão representados os espectros Raman para o corante IR-820 (fluorescente quando excitado em 785 nm) na presença e ausência de CuNP(1) e Cu/ZnO(1).

O espectro do corante puro (em preto) mostra uma intensa banda de fluorescência do mesmo, sendo inviável observar as bandas Raman características do composto. Na presença de Cu/ZnO(1) (em azul) observa-se certa supressão dessa fluorescência, e algumas bandas SERS com baixa intensidade aparecem nas regiões de  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Já na presença de CuNP(1) ocorre alta supressão da fluorescência, sendo possível observar um número maior de bandas SERS características do corante IR-820 (NEVES; ANDRADE, 2015). Dessa forma, a alta supressão da fluorescência na presença de CuNP(1) é um forte indício da presença de nanopartículas metálicas de cobre, tendo em vista que pode estar ocorrendo transferência de energia ressonante das moléculas de IR-820 para as CuNP(1). No mesmo sentido, a supressão muito menor observada na presença de Cu/ZnO(1) indica a formação de nanoestruturas híbridas entre cobre e ZnO, uma vez que espera-se que a presença do óxido semicondutor aumente a distância entre doador-aceptor, diminuindo a taxa de transferência de carga ressonante.

Figura 23 – Espectros Raman do corante IR-820  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> em solução e na presença de CuNP(1) e Cu/ZnO(1).  $\lambda_0=785$  nm



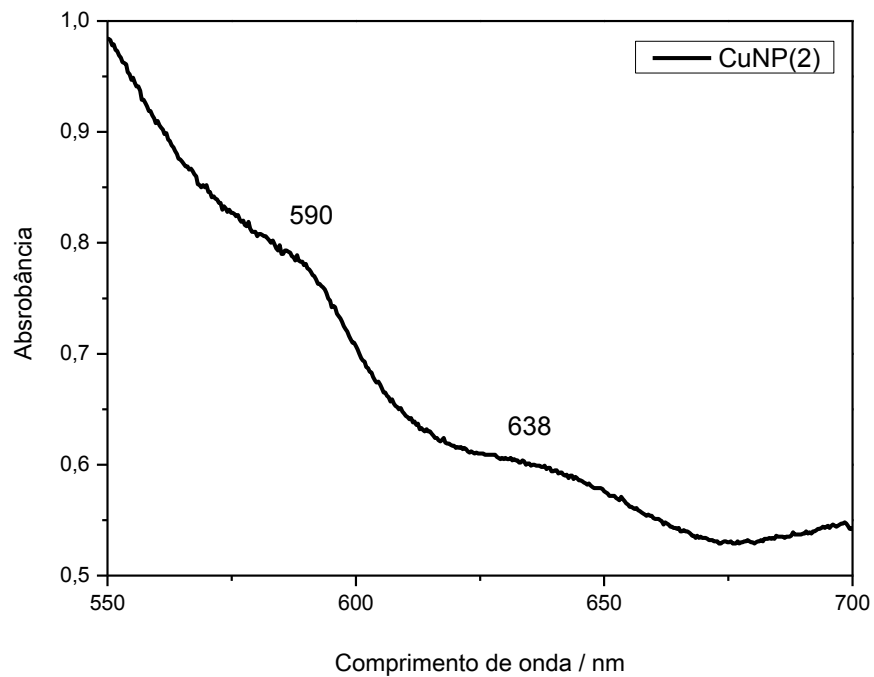
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.1.3.2 CuNP2 e Cu/ZnO(2)

Com o intuito de obter uma suspensão coloidal de cobre mais estável foi realizada a síntese de CuNP(2) que conta com um maior volume da solução de sulfato de cobre, porém sem a adição de citrato de sódio como protetor. A presença do citrato torna a superfície das nanopartículas carregadas negativamente, fato esse que poderia dificultar a interação da cisteamina (pelo grupo -SH), não ocorrendo a estabilização desejada. Na Figura 18 está apresentado o espectro de extinção obtido para essa síntese, após 30 minutos de reação.

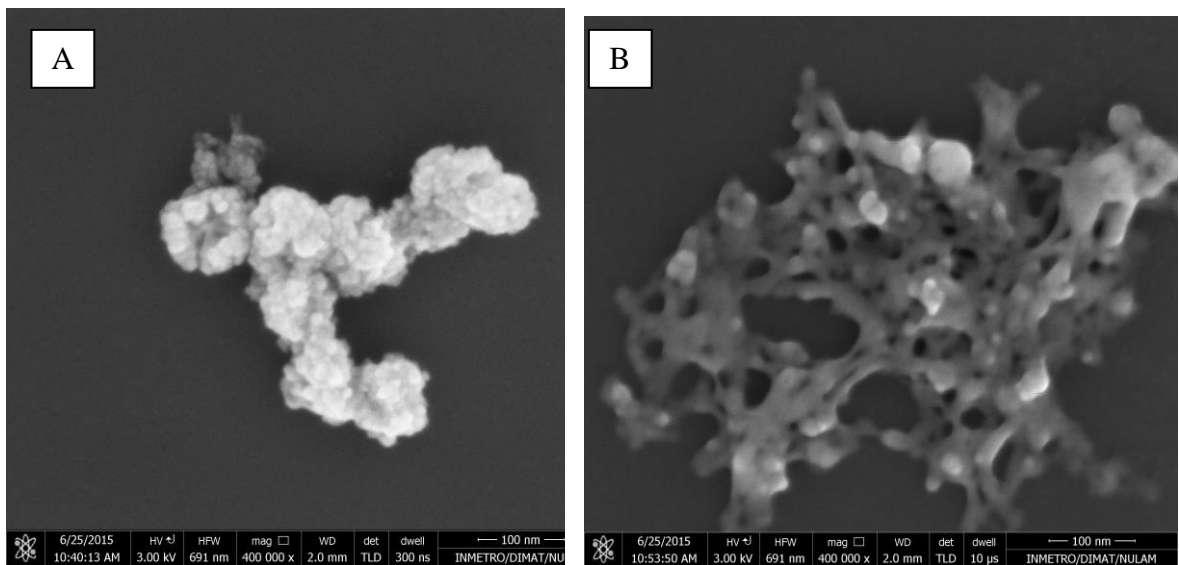
Na Figura 24 é possível observar a banda LSPR característica de nanoestruturas de cobre em 590 nm. Porém, há outra banda em 638 nm, que pode estar relacionada à agregação das nanoestruturas, gerando aglomerados maiores de nanopartículas e uma nova banda LSPR (LE RU; ETCHEGOIN, 2009). Na figura 25 está a imagem de MEV obtida para CuNP(2) (Fig. 19A) e Cu/ZnO(2) (Fig. 19B). Na figura 25A é possível observar um aglomerado de partículas que não parecem se apresentar com identidade, como havia sido previsto a partir do espectro de extinção da Figura 24.

Figura 24 – Espectro UV-VIS de CuNP(2)



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 25 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de Cobre



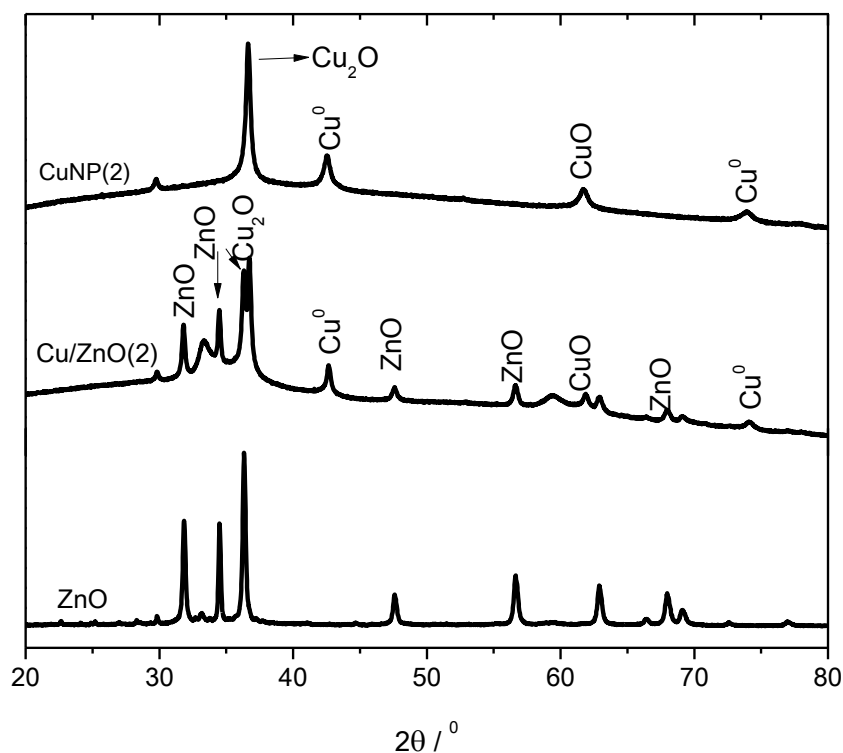
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A) Imagem de MEV para amostra CuNP(2); B) Imagem MEV para amostra de Cu/ZnO(2)

Outra maneira de caracterizar essas nanoestruturas foi através da difração de Raios-X de policristais. Na Figura 26 estão apresentados os difratogramas para CuNP(2), Cu/ZnO(2) e ZnO.

Através da análise do difratograma é possível observar picos característicos de Cu metálico tanto em CuNP(2) quanto em Cu/ZnO(2) (SOOMRO et al., 2014) e (POOTAWANG; SAITO; LEE, 2013). Porém, também se observam picos referentes às fases cristalinas de espécies oxidadas de cobre, como CuO e Cu<sub>2</sub>O. A comparação dos difratogramas da Figura 26 mostra a presença de ZnO e Cu metálico no catalisador plasmônico sintetizado, de acordo com a atribuição dos picos de difração na literatura.

Figura 26 – Difratogramas para as amostras de CuNP(2), Cu/ZnO(2) e ZnO



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.2 FOTODEGRADAÇÃO NO VISÍVEL DO CORANTE RB5

Processos de fotodegradação podem ser acompanhados através de espectroscopia eletrônica no UV-VIS, que gera informações sobre a queda na concentração do grupo cromóforo da molécula durante o processo de degradação, além de possibilitar observar

mudanças espectrais características de alterações na estrutura eletrônica da molécula, devido à formação de intermediários, por exemplo. Técnicas vibracionais como a espectroscopia Raman e o efeito SERRS, podem complementar as informações obtidas através dos espectros UV-VIS, possibilitando observar a formação de subprodutos e intermediários de degradação, gerando informações vibracionais características de diferentes grupos químicos da molécula, aderindo maior riqueza de detalhes na interpretação dos resultados do processo de fotodegradação. Dessa forma, se faz necessário o estudo do perfil espectral da substância a ser degradada, com o intuito de conhecer o comportamento do mesmo em solução e na presença de catalisadores nanoestruturados.

#### 4.2.1 Perfil espectral do corante RB5

O corante Reactive Black 5 (RB5), cuja estrutura está representada na Figura 27A apresenta três bandas principais de absorção no UV-VIS, sendo duas na região do UV (254 nm e 310 nm) e outra na região do visível (599 nm), como pode ser observado na Figura 17B. A banda mais intensa no espectro, em 599 nm, está relacionada ao grupo cromóforo da molécula, que contém um sistema  $\pi$  conjugado extenso, ligado por dois grupos azo (N=N), sendo caracterizado pela deslocalização dos elétrons  $\pi$  entre anéis aromáticos (LUCAS; PERES, 2006). Já as bandas em 310 nm e 254 nm, são atribuídas a transições  $\pi$ - $\pi^*$  dos grupos naftaleno e benzeno do RB5, respectivamente (SOLTANI; ENTEZARI, 2013).

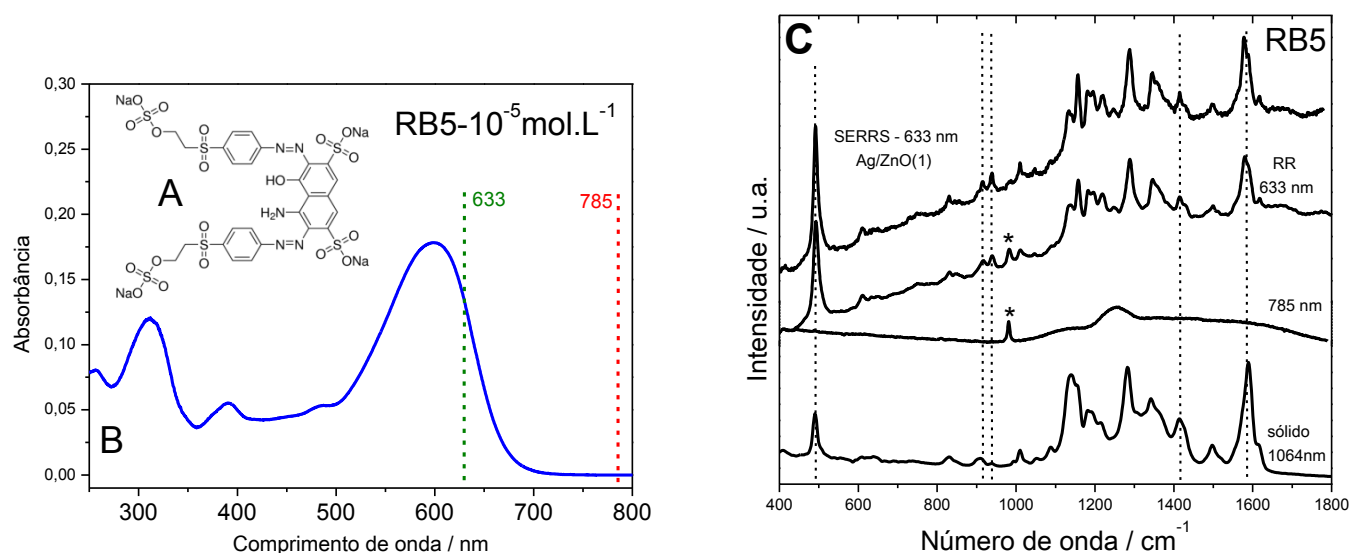
Quando se obtém um espectro Raman com radiação incidente que coincide com alguma transição eletrônica da molécula em questão, ocorre uma intensificação do sinal Raman, devido a uma condição de ressonância que é estabelecida (SALA, 2008). Esse fenômeno, denominado Raman ressonante (RR), ocorre com o corante RB5 quando há incidência de radiação em 633 nm, mas não em 785 nm (veja as linhas verticais tracejadas na Figura 27B). Esse comportamento pode ser observado na Figura 27C. Em todos os espectros obtidos em solução (Raman normal e RR) ou suspensão (SERRS) a concentração final do corante foi de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Uma atribuição das bandas do corante RB5, de acordo com dados da literatura (AGUAYO et al, 2013)(FERREIRA et al, 2013) é apresentada na Tabela 2.

Na Figura 27C, é possível observar a ausência de sinal do RB5 no espectro Raman normal para radiação excitante em 785 nm, estando presente apenas a banda do padrão interno utilizado (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), marcada com um ‘\*’, em 980 cm<sup>-1</sup>. Por outro lado, utilizando



radiação incidente em 633 nm, as bandas características do corante são observadas no espectro, devido ao efeito Raman Ressonante. Esse comportamento também pode ser notado pela baixa intensidade da banda do padrão interno quando comparada com as bandas do corante no espectro RR. Por outro lado, comparando os espectros RR e SERRS excitados em 633 nm na Figura 17C, o perfil espectral foi mantido, sem alterações significativas nas intensidades relativas. Como exemplo desse comportamento, tem-se as bandas nas regiões de  $489\text{ cm}^{-1}$  (CCC Naftaleno),  $1291\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ -OSO<sub>2</sub>O-),  $1598\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ -fenil) e  $1416\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ -N=N) (AGUAYO et al., 2013).

Figura 27 – Espectro UV-VIS e espectros Raman, RR e SERRS do corante RB5



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A) Estrutura molecular do corante RB5; B) Espectro UV-VIS do corante RB5, com indicação das duas linhas de excitação utilizadas para obtenção dos espectros em solução C) Espectro Raman normal do sólido ( $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ ), espectro Raman normal em solução ( $\lambda_0 = 785\text{ nm}$ ), espectro Raman ressonante em solução ( $\lambda_0 = 633\text{ nm}$ ) e SERRS em suspensão utilizando o catalisador Ag/ZnO(1) como substrato ( $\lambda_0 = 633\text{ nm}$ ). O ‘\*’ indica a banda atribuída ao padrão interno utilizado, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

O espectro Raman do corante sólido, excitado com radiação em 1064 nm, apresenta algumas diferenças no perfil espectral quando comparado com os demais espectros representados na Figura 27C. Pode-se destacar certo deslocamento e mudanças de intensidade relativa que ficam mais evidentes observando as bandas em  $489\text{ cm}^{-1}$  e  $1598\text{ cm}^{-1}$ . Outra alteração está relacionada às bandas em  $911\text{ cm}^{-1}$  e  $940\text{ cm}^{-1}$ , ambas relacionadas ao estiramento angular  $\rho$ CH fora do plano, que não são tão evidentes no espectro do sólido quanto

nos espectros em suspensão ou solução. Tais diferenças podem estar relacionadas com o efeito Raman ressonante, já que com radiação em 633 nm há condição de ressonância e as bandas atribuídas a modos de grupos que compõem o cromóforo são preferencialmente intensificadas, enquanto que com radiação em 1064 nm não ocorre ressonância com nenhuma transição eletrônica do corante. Tendo em vista que não são observadas mudanças significativas entre o perfil espectral do sólido e os espectros RR e SERRS, pode-se inferir que a interação do RB5 com as nanoestruturas metálicas utilizadas é fraca.

Tabela 2 – Atribuição vibracional do espectro Raman ressonante para o corante RB5 em solução aquosa ( $\lambda_0=633$  nm)

Número de onda/ $\text{cm}^{-1}$	Estiramento
490	def. CCC (naftaleno)
611	def. $-\text{SO}_2-$
832	vCC
914	$\rho\text{CH}$
939	$\rho\text{CH}$
1006	Respiração do anel
1046	vCC alifático
1131	v- $\text{SO}_2-$ ; vCC alifático
1156	v- $\text{SO}_2\text{O}-$ ; vCOH
1195	v- $\text{OSO}_2\text{O}-$
1217	v- $\text{SO}_2\text{O}-$
1288	v- $\text{OSO}_2\text{O}-$ ; N-N ; N-H
1341	v- $\text{SO}_2-$
1416	v-N=N-
1498	vCC , CN
1580	$V_{\text{naftil}}$

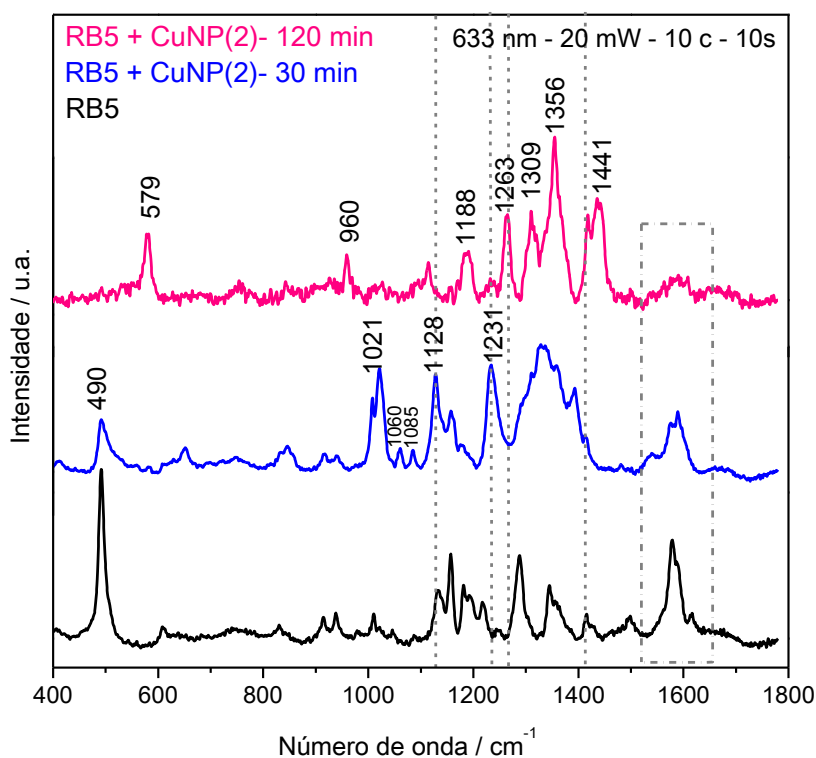
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Em contrapartida, na presença de nanopartículas de cobre, CuNP(2), ocorrem mudanças espectrais mais evidentes entre o espectro SERS e o espectro do corante RB5 em solução. Inicialmente, a adição de CuNP(2) na solução de corante não causou nenhuma modificação visual na coloração do mesmo. Porém, após cerca de 2 horas de contato entre as

nanoestruturas de cobre e as moléculas do corante, ocorreu mudança da coloração da solução de azul para rosa, além de apresentar um grande número de alterações no espectro SERS. Tais resultados podem ser observados na Figura 28. Os espectros foram obtidos com concentração final de RB5 de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

Uma série de diferenças espectrais podem ser observadas através da comparação dos espectros apresentados na Figura 28. Por exemplo, a banda em  $490 \text{ cm}^{-1}$  perde intensidade no espectro na presença de CuNP(2) antes da mudança de coloração da solução; aparecem bandas em  $1021$ ,  $1060$ ,  $1085$  e  $1231 \text{ cm}^{-1}$ , ausentes tanto no espectro do corante puro quanto no espectro da solução rosa. A banda em  $1128 \text{ cm}^{-1}$  aparece mais intensa no espectro na presença de CuNP(2) do que no espectro Raman e está ausente no espectro da solução rosa. Na região de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda larga no espectro do corante com CuNP(2), que se desdobra em bandas nas regiões de  $1309$  e  $1356 \text{ cm}^{-1}$  quando corre a mudança de coloração da solução. Com a solução já na coloração rosa, a banda em  $490 \text{ cm}^{-1}$  não está presente no espectro, aparecendo uma nova banda em  $579 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, surgem bandas em  $960$ ,  $1188$  e  $1263 \text{ cm}^{-1}$ , ausentes tanto no espectro do corante puro quanto na presença das CuNP(2), ainda com a solução azul. A banda relacionada ao grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) perde intensidade e uma nova banda em  $1441 \text{ cm}^{-1}$  é aparente no espectro da solução rosa.

Figura 28 – Espectro Raman e espectros SERS do corante RB5 na presença de CuNP(1). Foi realizada correção de linha de base nos espectros para facilitar a comparação



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Todas essas considerações nas mudanças espectrais tanto em relação ao espectro Raman ressonante do corante quanto após a adição de CuNP(2) e a posterior mudança de coloração, são indícios de alterações na estrutura do corante, gerando diferentes modos vibracionais. Porém, uma atribuição dessas novas bandas a modos vibracionais, identificando os grupos responsáveis por tais modos, bem como as mudanças estruturais na molécula, ainda necessitam de um estudo mais amplo e detalhado. A adição de Cu/ZnO(2) à solução de RB5 causou mudança imediata de coloração da solução de azul para rosa. Posteriormente, na seção 4.2.2.2 será discutida tal alteração, com base na mudança no perfil do espectro eletrônico da solução, após a mudança na coloração.

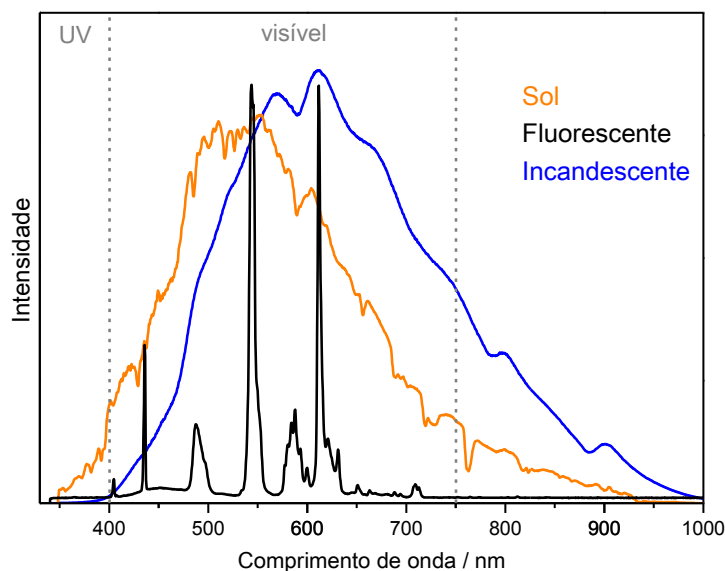
#### **4.2.2 Processos de Fotodegradação no visível**

Inicialmente, os processos de fotodegradação foram realizados utilizando uma lâmpada fluorescente (11W) como fonte de irradiação no visível. Os sistemas estudados foram: uma solução de RB5 na ausência de catalisador com o intuito de atestar se o corante sofre fotodecomposição (fotólise); uma solução do corante com ZnO como catalisador; uma com o catalisador plasmônico Ag/ZnO(2) e também com o catalisador Ag/ZnO(3), na proporção Ag:ZnO-20:80 (Ag/ZnO(3b)) em volume, ambos em suspensão. Os resultados obtidos nesses processos serão discutidos na seção 4.2.2.1.

Tendo em vista que o principal foco do presente trabalho está em promover a fotodegradação com irradiação no visível, optou-se por utilizar uma lâmpada incandescente como fonte de irradiação, pois a mesma apresenta um espectro de emissão contínuo, que abrange toda a extensão no visível do espectro eletromagnético, diferente de lâmpadas fluorescentes. Na figura 29 é possível observar o espectro de emissão da lâmpada utilizada nos processos de fotodegradação em comparação com o espectro da luz solar.

Os espectros da figura 29 mostram que o espectro da lâmpada é contínuo e abrange toda a região do visível do espectro eletromagnético (400 à 700 nm). O espectro da luz solar também apresenta continuidade, porém se estende para a região do ultravioleta, até aproximadamente 350 nm, com intensidade bastante superior ao da lâmpada incandescente. Já o espectro da lâmpada fluorescente é discreto, com intensidades máximas que não abrangem toda a região do visível.

Figura 29 – Espectro de emissão das lâmpadas incandescente (100 W), fluorescente (11 W) e espectro de emissão da luz solar



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Levando em consideração as observações realizadas anteriormente foram realizados processos de fotodegradação utilizando a lâmpada incandescente de 100 W, com e sem controle de temperatura. Sem controlar a temperatura, foram realizados processos de degradação do RB5 nos seguintes sistemas: Fotólise do corante; RB5 na presença de nanopartículas de prata como catalisadores; utilizando apenas ZnO como catalisador; Ag/ZnO (2) em suspensão, e Ag/ZnO(3b) sólido. Para os processo de fotodegradação envolvendo os catalisadores Ag/ZnO(3c), Ag/ZnO(3d), bem como o catalisador Cu/ZnO(2) foi realizado o controle de temperatura com o intuito de minimizar a perda de água por evaporação, devido ao aquecimento promovido pela lâmpada incandescente.

#### 4.2.2.1 Fotodegradação no visível utilizando a lâmpada fluorescente de 11W como fonte de irradiação

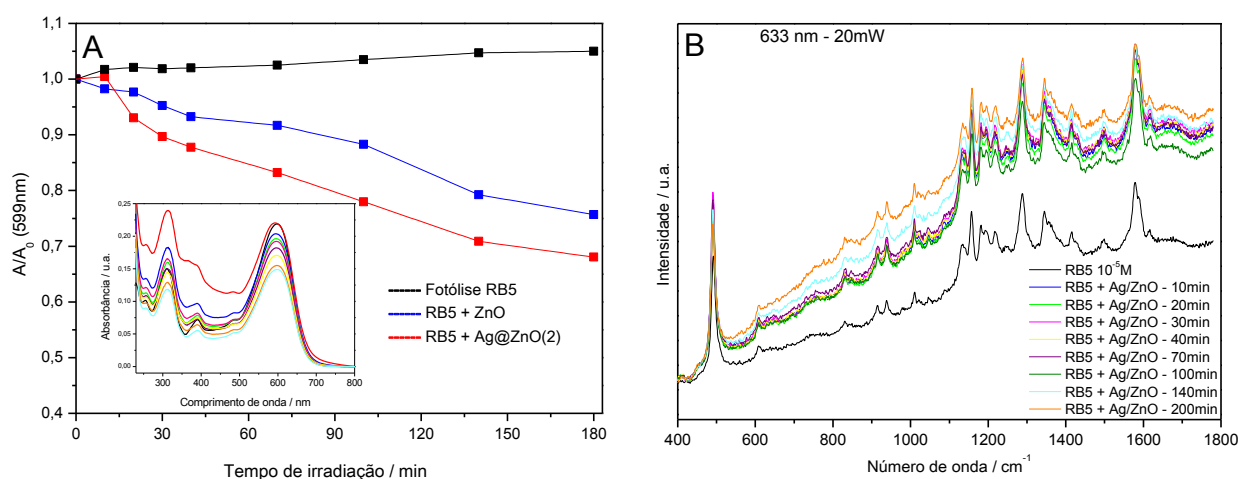
##### 4.2.2.1.1 Ag/ZnO(2) e Ag/ZnO(3b) como catalisadores

Os testes preliminares de fotodegradação foram realizados utilizando o catalisador plasmônico denominado de Ag/ZnO(2) em suspensão, com irradiação no visível através de uma lâmpada fluorescente, de 11 W. Além desse sistema, foi testada a fotodegradação utilizando apenas ZnO na concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , bem como a fotólise do corante RB5,

com o intuito de estudar o ganho da eficácia do catalisador sintetizado contendo material plasmônico. Em todas as análises a concentração inicial de corante foi de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, em 100 mL de suspensão dos catalisadores.

A Figura 30 mostra os resultados para o processo de fotodegradação utilizando Ag/ZnO(2) como catalisador. O monitoramento do processo de fotodegradação através da espectroscopia no UV-VIS (Fig.30A) está exposto como um gráfico de  $A/A_0$  vs  $t$ , sendo  $t$  o tempo de irradiação,  $A$  é a absorvância do corante no tempo  $t$  e  $A_0$  a absorvância inicial do corante (tempo zero), para os três sistemas analisados, bem como os espectros UV-VIS (do sobrenadante das alíquotas) correspondentes (inserto da Figura 30A). Na Figura 18B estão representados os espectros SERRS (das alíquotas retiradas em cada tempo de irradiação) obtidos para os diferentes tempos de irradiação durante a fotodegradação utilizando o catalisador Ag/ZnO(2).

Figura 30 – Resultados UV-VIS e SERRS para o monitoramento do processo de fotodegradação do corante RB5 utilizando Ag/ZnO(2) como catalisador plasmônico



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A) gráfico de  $A/A_0$  vs  $t$  para fotólise do RB5, RB5 e ZnO e RB5 e Ag/ZnO(2) e UV-VIS (inserto) para os diferentes tempos de irradiação no visível (lâmpada fluorescente, 11W); B) Espectros SERRS ( $\lambda_0 = 633$  nm).

A análise dos resultados expostos na Figura 30 permite inferir que o corante RB5 não sofre degradação espontânea no visível, tendo em vista que, mesmo após 180 minutos sob

irradiação, não houve queda na absorbância do mesmo, como pode ser observado na Figura 16A. O pequeno aumento na absorbância durante a fotólise pode ser explicado pelo leve aquecimento da solução durante a irradiação, o que pode levar a certa evaporação do solvente, aumentando a concentração de RB5 durante o tempo de exposição. Por outro lado, na presença de ZnO, houve uma certa queda na absorbância do corante, o que não era esperado, tendo em vista que semicondutores necessitam de irradiação ultravioleta para desempenharem o papel de fotocatalisadores (a energia do *band gap* se encontra nessa região). Dessa forma, atribuiu-se tal queda, mesmo que pequena, a fatores como o processo de adsorção do corante na superfície do ZnO; certa influência de luz solar durante experimento, contribuindo com uma pequena parcela de irradiação UV e, ainda, à possíveis defeitos ou impurezas nas nanoestruturas de ZnO, acarretando em certa absorção no visível.

Na presença do fotocatalisador Ag/ZnO(2) a queda na absorbância foi mais acentuada, porém não foi significativo o aumento da taxa de queda da absorbância, quando comparado com os resultados obtidos utilizando apenas ZnO como fotocatalisador. Mesmo após manter a mistura reacional sob irradiação *overnight* (resultando em cerca de 22 horas de irradiação), a coloração azul intensa do corante ainda permaneceu. Esse fato pode ser observado através dos resultados apresentados na Figura 30A, nos quais os espectros UV-VIS em diferentes tempos de irradiação mostram certa queda na absorbância, mas as bandas características das transições eletrônicas do corante permanecem. O mesmo comportamento pode ser observado nos espectros SERRS (Fig. 30B), que possuem o mesmo padrão espectral, sem alterações significativas entre os espectros para diversos tempos de irradiação, indicando que moléculas de corante não degradadas são predominantes em solução, contribuindo fortemente para o sinal SERRS. Esses resultados indicam fortemente que o catalisador utilizado (Ag/ZnO(2)) não foi eficaz na degradação com irradiação no visível do corante RB5, nessas condições, predominando em solução moléculas do corante.

Com o intuito de promover maior atividade fotocatalítica, foram realizados testes de degradação com o catalisador denominado Ag/ZnO(3b), com a proporção em volume entre soluções contendo AgNP:ZnO de 20:80. O mesmo foi sintetizado com o intuito de obter maior quantidade de nanopartículas metálicas combinadas com o semicondutor, como já foi discutido anteriormente, na Seção 4.1.2.3.

A figura 31 traz os resultados do monitoramento do processo de fotodegradação através do UV-VIS para Ag/ZnO(3b) em suspensão, utilizando lâmpada fluorescente de 11W. A mistura reacional foi mantida sob agitação na ausência de luz por 120 minutos, a fim de

atingir o equilíbrio de adsorção do corante na superfície do catalisador. Durante esse período foram obtidos espectros UV-VIS para verificar se o processo de adsorção do RB5 no fotocatalisador havia atingido condição de equilíbrio, como também apresentado na Figura 31.

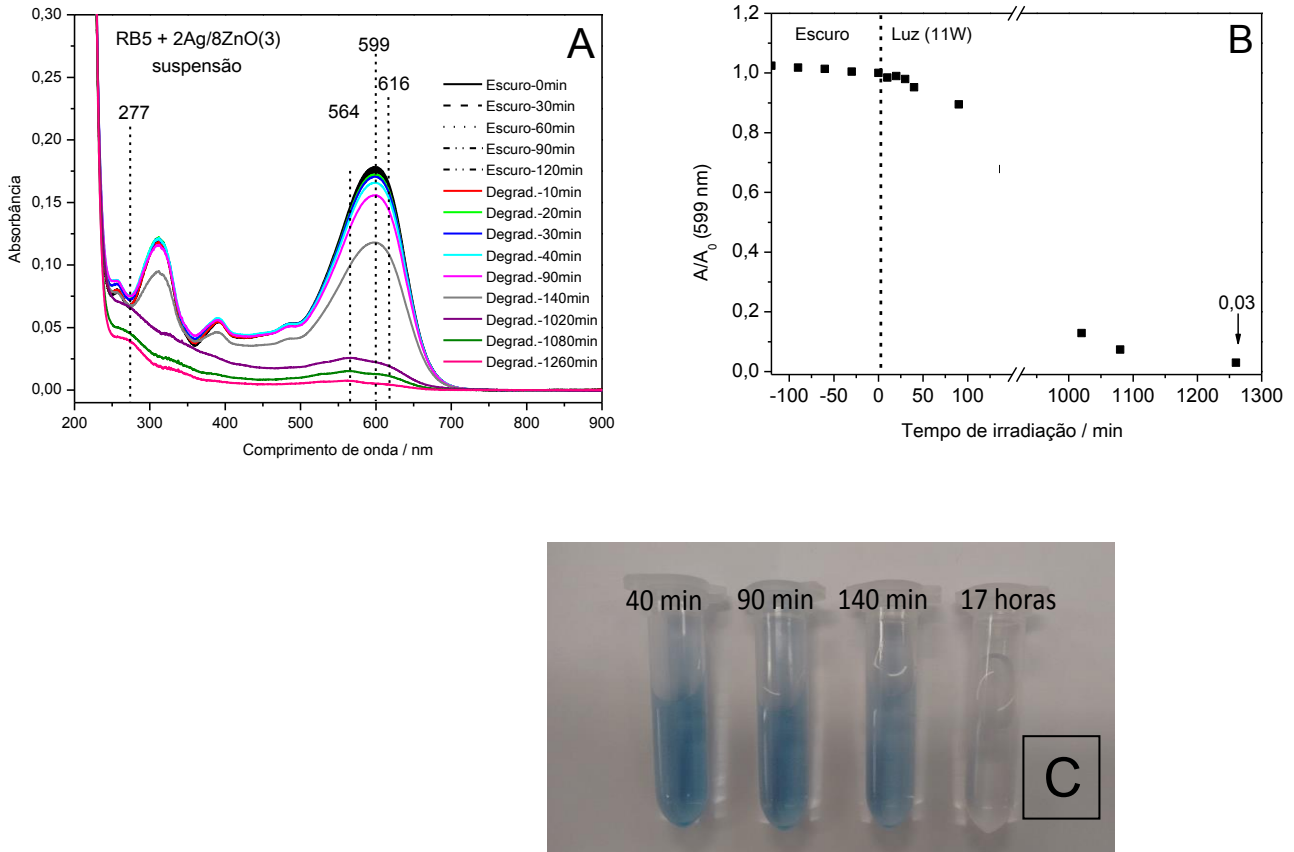
Os espectros UV-VIS da figura 31A mostram uma queda brusca na absorvância da banda em 599 nm do corante RB5 após 90 minutos de irradiação, comportamento este que também pode ser observado no gráfico da Figura 31B. Porém, é a partir de 1020 minutos que se observam mudanças drásticas no perfil espectral do corante. A banda em 599 nm, relacionada ao grupo cromóforo, tende a desaparecer, e duas outras bandas em 564 nm e 616 nm começam a aparecer, indicando mudanças na estrutura da molécula. O gráfico da Figura 31B demonstra claramente a taxa de decaimento na absorvância da banda em 599 nm, até atingir valores da razão  $A/A_0$  próximos de zero, o que fica evidenciado pela perda total de coloração da solução (Figura 31C) Além disso, as bandas em 391 nm, 310 nm e 254 nm, desaparecem completamente, e ocorre o aparecimento de uma banda em torno de 277 nm, o que indica a formação de compostos aromáticos mais simples. Na Figura 20B também é possível notar que ao fim do processo (1280 minutos de irradiação) alcançou-se uma razão de  $A/A_0$  de apenas 0,03, o que indica a degradação de cerca de 97% de RB5.

Uma forma de tentar elucidar as mudanças que ocorrem nos espectros UV-VIS das amostras degradadas é através dos chamados métodos de resolução de curvas. Tais métodos consistem em um processamento de sinais que, quando aplicados a um conjunto de dados espectroscópicos, por exemplo, tem como objetivo resolver uma mistura de sinais (ALMEIDA, 2015). Dessa forma torna-se possível obter informações sobre a contribuição de cada uma das espécies envolvidas em um processo de fotodegradação para o sinal espectroscópico: composto inicial (RB5), possíveis intermediários e produtos de degradação.

No presente trabalho foi utilizado o método ICA (Análise de Componentes Independentes), utilizando um algoritmo implementado no software MATLAB. O ICA considera que os componentes do sistema químico são estatisticamente independentes, ou seja, o conhecimento de uma variável aleatória não traz nenhuma informação sobre qualquer outra (ALMEIDA, 2015). O sinal é composto por uma mistura de sinais puros, e o ICA pode extrair informações sobre as concentrações de tais sinais puros. Em um sistema químico, por exemplo, um espectro pode conter informações de uma mistura de componentes independentes, e o ICA pode ser utilizado para encontrar os espectros de cada espécie da mistura, bem como suas concentrações (RUTLEDGE; BOUVERESSE, 2013).



Figura 31 – Resultados UV-VIS para o monitoramento da fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando Ag/ZnO(3b) em suspensão como catalisador



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

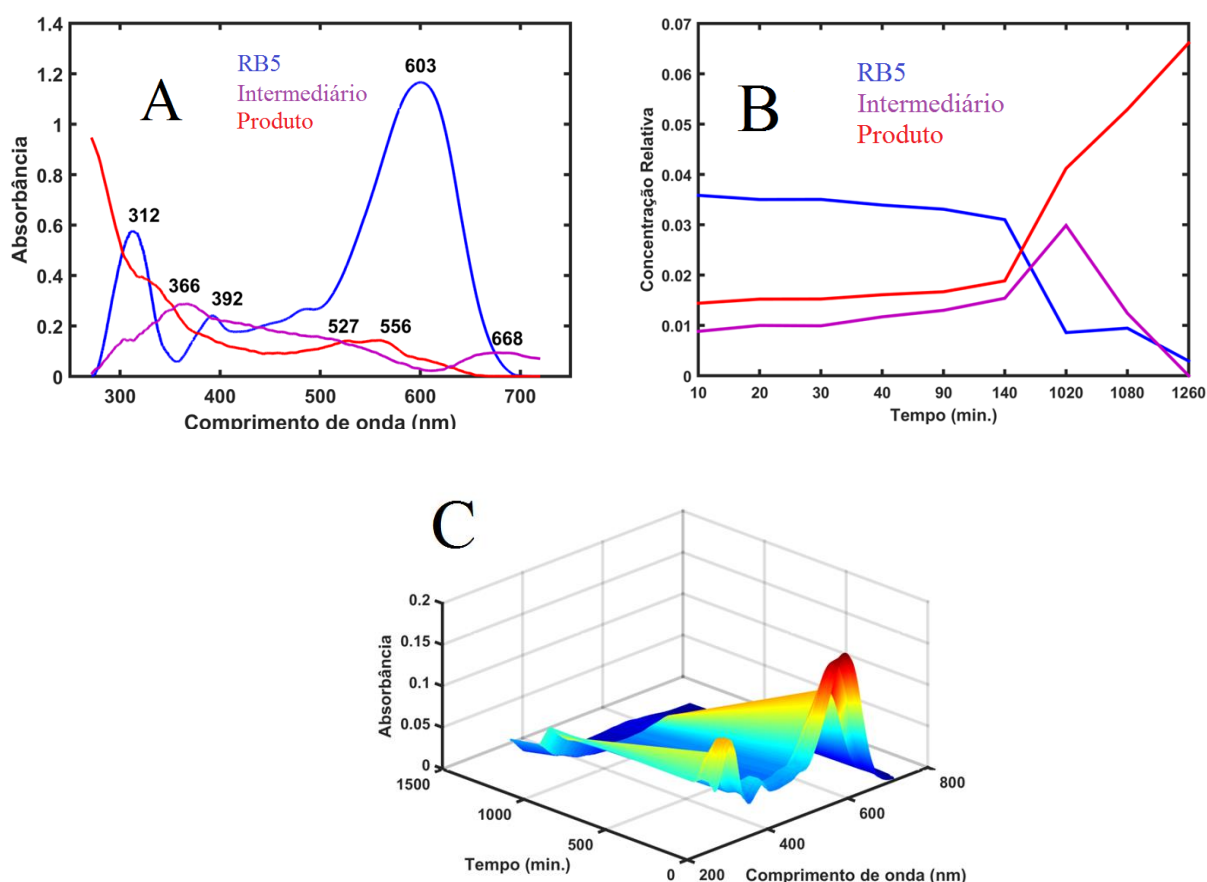
A) Espectros UV-VIS para diferentes tempos de irradiação; B) Gráfico  $A/A_0$  vs  $t$  referente à banda em 599 nm e C) Imagem da perda de coloração da solução

Basicamente, um conjunto de sinais  $X$  (espectros UV-VIS das alíquotas do processo de degradação, por exemplo) é formado por uma combinação de sinais de fontes desconhecidas  $S$  (espectros do corante, intermediários e / ou produtos de degradação, por exemplo) e o objetivo do método é recuperar informações de cada componente contido em  $S$ , sendo que tais componentes são estatisticamente independentes.

O algoritmo utilizado gera informações matemáticas que devem ser analisadas com o intuito de encontrar significado químico razoável em vista de conhecimento do sistema. Desse modo, a melhor otimização dos dados utilizando o método ICA gerou uma estimativa de 3 componentes puros para o sistema estudado: o corante RB5 puro, a formação

de um intermediário durante o processo de degradação e a formação do produto de degradação (que pode ser, também, uma mistura de produtos). Na Figura 32 estão os resultados obtidos através do método ICA para o conjunto de espectros UV-VIS obtidos durante o processo de degradação do corante RB5 utilizando  $\text{Ag/ZnO(3b)}$  em suspensão como catalisador.

Figura 32 – Resultados ICA para o processo de fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando  $\text{Ag/ZnO(3b)}$  em suspensão como catalisador



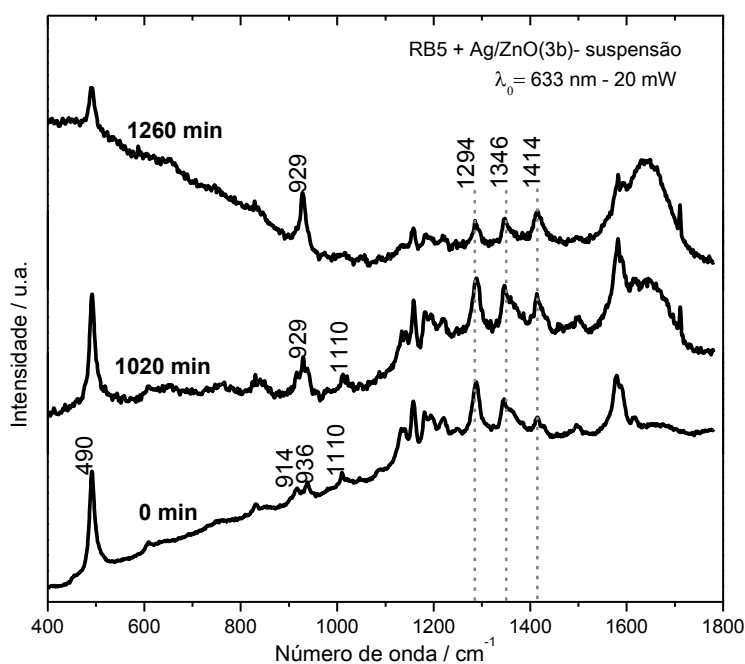
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A) Espectros UV-VIS gerados através do método ICA obtidos para os três componentes do sistema: corante puro, possíveis intermediário e produto de degradação; B) Gráfico da concentração relativa vs tempo de irradiação para os três componentes do sistema e C) Gráfico em 3 dimensões (3D) que correlaciona absorvância, comprimento de onda e tempo de irradiação.

Os resultados apresentados na Figura 32A demonstram os espectros UV-VIS individuais de cada um dos três componentes da mistura propostas a partir do método ICA. Analisando o gráfico da Fig. 32B é possível observar que o espectro em azul se refere ao corante RB5 antes de sofrer o processo de degradação, tendo em vista que este apresenta alta concentração relativa inicial, em relação aos demais componentes do sistema. Por outro lado, pode-se inferir que o espectro em roxo é referente a um ou mais intermediário formado durante o processo de degradação, já que na figura 32B fica claro que sua concentração relativa vai à zero no final do processo, devido à formação de uma mistura de produtos de degradação (espectro / gráfico em vermelho). O resultado apresentado na Figura 32C demonstra em três dimensões a queda na absorbância da banda em 599 nm, bem como as modificações no conjunto de espectros com o decorrer da fotodegradação da molécula de corante, sendo que a coloração vermelha se refere a maiores valores de absorbância, que vão decaindo, até atingirem os mínimos, demarcados pela coloração azul escuro.

Além da espectroscopia eletrônica no UV-VIS e de ferramentas matemáticas como o ICA, o processo de degradação do corante RB5 também foi acompanhado através da espectroscopia vibracional. Tais indícios de mudanças estruturais na molécula do RB5 foram avaliados via espectroscopia Raman ressonante. Os resultados estão expostos na Figura 33.

Figura 33 – Espectros Raman obtidos para as alíquotas de RB5 após 0, 1020 e 1260 minutos de irradiação no visível, utilizando Ag/ZnO(3b) em suspensão como catalisador.  $\lambda_0=633$  nm



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Os espectros Raman obtidos para diferentes alíquotas apresentam diferenças significativas entre si, que representam um grande indício da fotodegradação do corante estudado. Algumas mudanças espectrais importantes podem ser observadas quando comparados os espectros do corante sem degradar (0 min) e aqueles obtidos após a fotodegradação do mesmo (1020 e 1260 min), como indicaram os espectros UV-VIS.

Como exemplo de tais modificações, pode-se destacar: a banda em  $490\text{ cm}^{-1}$  (deformação CCC do anel benzênico) perde intensidade nos espectros obtidos das alíquotas já degradadas; as bandas em  $914$  e  $936\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho\text{CH}$ ) não estão presentes nos espectros das alíquotas referentes a 1020 e 1260 minutos de irradiação; em contrapartida, ocorre o surgimento de uma banda em  $929\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1010\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à respiração do anel aromático, desaparece no espectro da molécula degradada. Por fim, as três bandas em  $1294\text{ cm}^{-1}$  (N-N e N-H),  $1346\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SO}_2$ ) e  $1414\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{N}=\text{N}$ ), invertem a intensidade relativa entre si (AGUAYO et al., 2013)(FERREIRA et al., 2013). As mudanças espectrais tanto nos espectros UV-VIS quanto nos espectros Raman indicam fortemente mudanças estruturais na molécula de RB5, apresentando indícios da formação de possíveis intermediários e produtos e degradação.

#### 4.2.2.2 Fotodegradação no visível utilizando lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação

##### 4.2.2.2.1 Temperatura ambiente

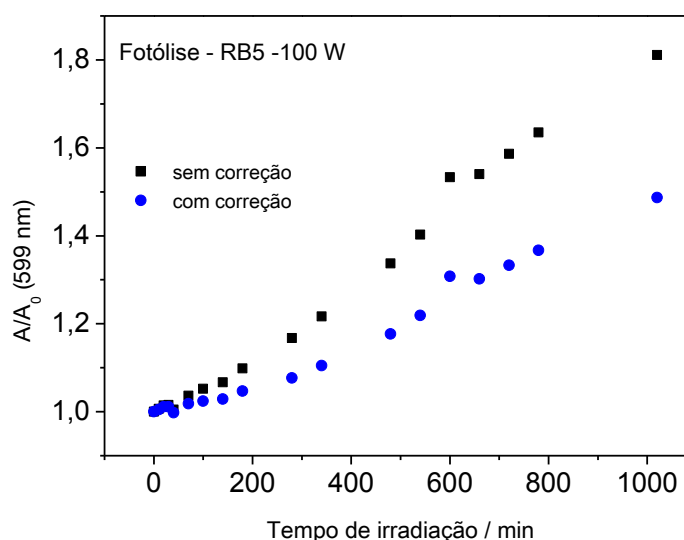
A lâmpada incandescente gera um aquecimento considerável no meio reacional durante o processo de fotodegradação. Como a fotodegradação ocorre em solução aquosa, tal aquecimento promoveu perdas de água, acarretando, em alguns casos, na evaporação completa da amostra. Foi realizado um experimento com o intuito de quantificar a quantidade de água que foi evaporada em cada tempo de irradiação, tendo em vista que os valores de absorvância são afetados, já que a perda de água leva a um aumento na concentração do corante em solução. A porcentagem de perda de água foi estimada e, dessa forma, foi possível corrigir o valor de absorvância das alíquotas.

Como exemplo dos resultados para essa correção, a Figura 34 mostra uma comparação entre as curvas de  $A/A_0$  vs. tempo de irradiação para a fotólise de uma solução do

corante RB5, com concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , sob irradiação da lâmpada incandescente de 100 W, com e sem a correção dos valores de absorvância para cada uma das alíquotas.

Ao invés de um comportamento constante, no qual os valores de absorvância praticamente não apresentariam alterações em relação ao valor inicial, a Figura 34 mostra um aumento na absorvância das alíquotas em relação à absorvância inicial do corante à medida que o tempo de irradiação aumenta, mas fica claro que não ocorreu a fotodecomposição do corante. Esse aumento está relacionado à perda de água referente ao aquecimento gerado pela lâmpada, e a correção realizada promoveu uma queda nos valores de absorvância de aproximadamente 18%. Tal correção foi aplicada a todos os experimentos envolvendo a lâmpada incandescente de 100 W como fonte de irradiação.

Figura 34 – Curvas de  $A/A_0$  vs tempo de irradiação para a fotólise do corante RB5 ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) sob irradiação por lâmpada de 100 W. Comparação entre as curvas com e sem correção de perda de água por aquecimento



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Recentemente, têm sido discutidos processos de degradação no visível utilizando apenas nanoestruturas metálicas (KALE et al., 2014). Dessa forma, foi realizado um teste utilizando apenas nanopartículas de prata (AgNPL(2)) como catalisador. A figura 35 apresenta os espectros UV-VIS (A) e a curva de  $A/A_0$  vs  $t$  e os espectros (B) para os diferentes tempos de irradiação no visível (100W).

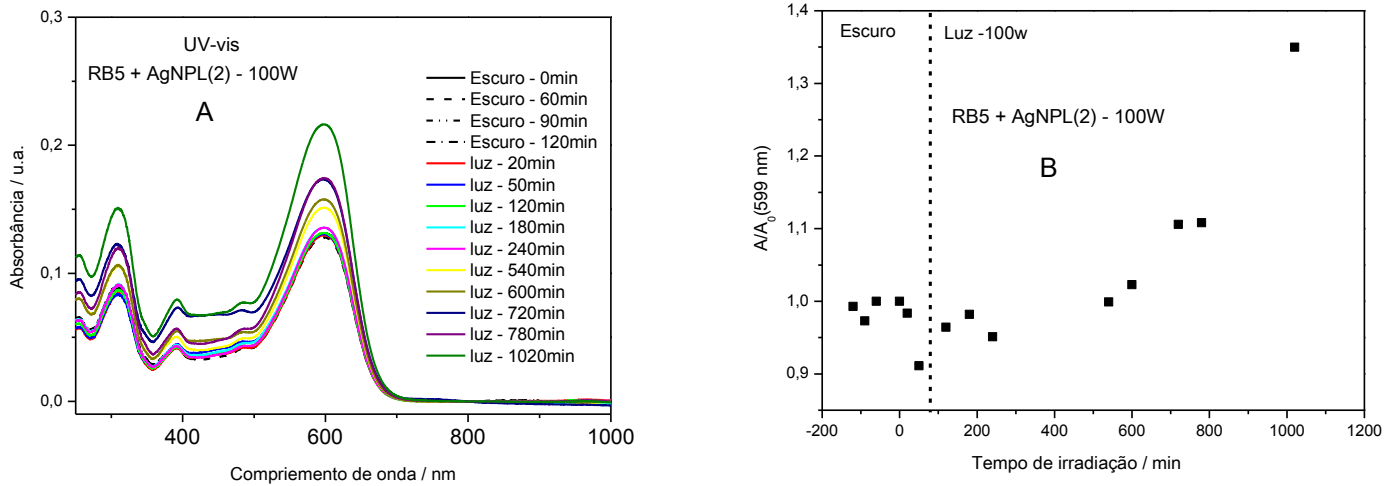
Os resultados apresentados na Figura 35 demonstram que não ocorreu fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando apenas AgNPL(2) como catalisador, na

faixa de tempo considerada. É possível observar que as bandas de absorção características do corante não sofreram alterações. Além disso, houve aumento na absorbância do mesmo à medida que o tempo de irradiação aumentou, o que pode ser explicado pelo fato do sistema sofrer aquecimento devido à lâmpada, acarretando em certa evaporação do solvente, e consequente aumento na concentração do corante, mesmo após a correção da perda de água.

As nanoestruturas de óxido de zinco sintetizadas também foram utilizadas como catalisador na fotodegradação do corante RB5 no visível, utilizando lâmpada incandescente de 100 W como fonte de irradiação. ZnO apresenta uma energia de band gap entre 3,2 e 3,5 eV, o que corresponde a uma faixa de comprimentos de onda na região do ultravioleta, entre 387 e 354 nm, aproximadamente (FELTRIN, 2010). Dessa forma, para que ocorra a ativação desse óxido semiconductor, gerando o par elétron-buraco e posteriores reações de oxirredução, é necessária a incidência de uma energia igual ou maior que a energia de *band gap* do mesmo. Nesse sentido, não se espera que o óxido de zinco seja um catalisador eficiente quando há incidência de irradiação no visível, tendo em vista que essa energia é menor do que a necessária para a ativação, na região do UV. A Figura 36 mostra os resultados obtidos para a fotodegradação do corante RB5, com ZnO ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) como catalisador, utilizando lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação.

Analisando os resultados apresentados na Figura 36 é possível observar que houve certa degradação do corante RB5 na presença de ZnO como catalisador, sob irradiação no visível. Os espectros UV-VIS das alíquotas em diferentes tempos de irradiação (Fig.36A) apresentaram mudanças no perfil à medida que o tempo de irradiação aumenta. A banda em 599 nm relacionada à deslocalização eletrônica do sistema  $\pi$  conjugado entre dois anéis aromáticos, ligados por dois grupo azo (N=N), apresenta queda na absorbância no decorrer do tempo de irradiação, mas não demonstra nenhum deslocamento no máximo de absorbância em 599 nm. Na Figura 36B é possível notar a queda na absorbância da banda em 599 nm, alcançando um valor na razão  $A/A_0 = 0,34$  (cerca de 66% do corante foi degradado). Além disso, as bandas fracas em 484 nm e 391 nm tendem a desaparecer, bem como as bandas relacionadas a componentes do naftaleno (310 nm) e do benzeno (256 nm), que também tendem a desaparecer. A banda em 310 nm ainda apresenta certo deslocamento à medida que o processo de fotodegradação ocorre, atingindo aproximadamente 10 nm de deslocamento no espectro referente a 1020 minutos de irradiação.

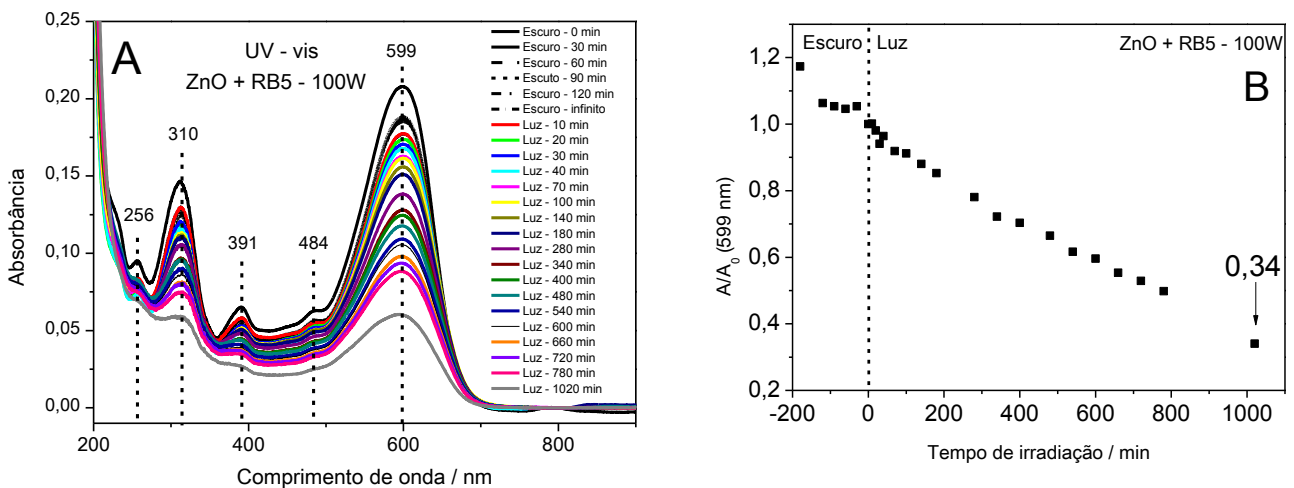
Figura 35 – Resultados obtidos para irradiação da mistura reacional contendo o corante RB5 ( $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) e AgNPL(2) diluída cinco vezes



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A) Espectros UV-VIS para diferentes tempos de irradiação e B) Gráfico  $A/A_0$  vs  $t$  referente à banda em 599 nm

Figura 36 – Resultados obtidos para o processo de fotodegradação no visível do corante RB5 ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) utilizando ZnO ( $0,5$  g L<sup>-1</sup>) como catalisador e lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

B) Espectros UV-VIS para diferentes tempos de irradiação e B) Gráfico  $A/A_0$  vs  $t$  referente à banda em 599 nm.

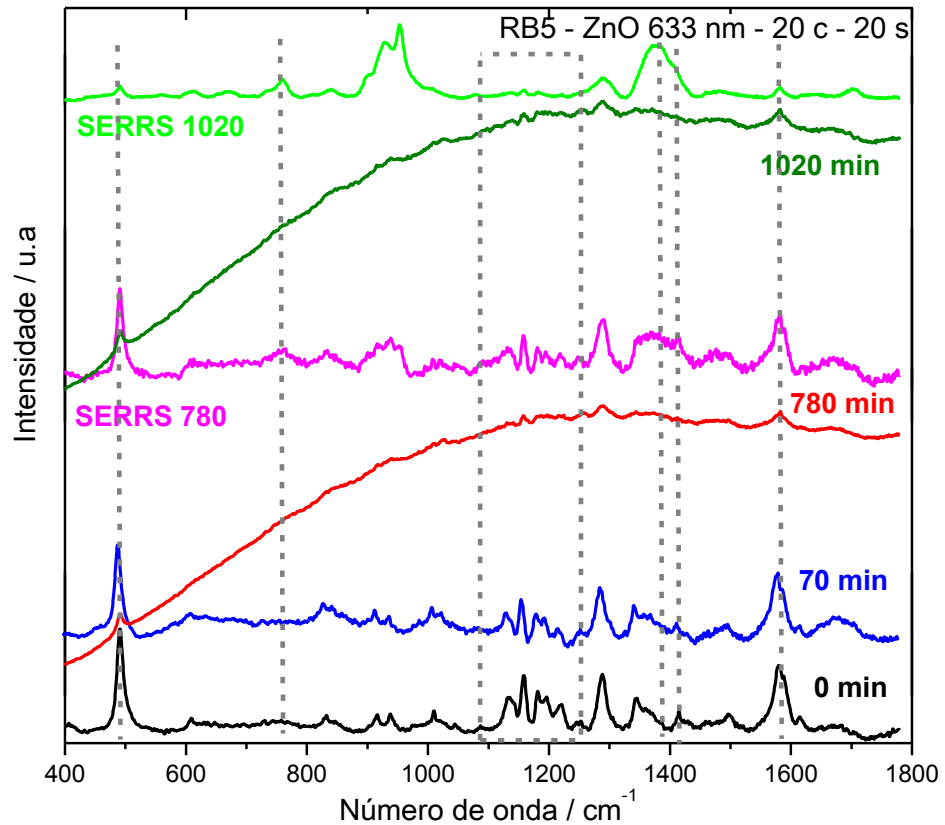
As modificações espectrais discutidas anteriormente para os espectros eletrônicos são indícios de que houve certa degradação do corante e a formação de intermediário e/ou subprodutos de degradação. Com o intuito de observar tais modificações estruturais após o processo de degradação, foram realizados espectros Raman ressonante e SERRS. Na Figura 37 estão apresentados os resultados obtidos para essa análise vibracional.

Analisando os espectros da Figura 37, é possível notar que após 70 minutos de irradiação, não ocorreram modificações no perfil espectral do corante. Por outro lado, pode-se observar a formação de espécies fluorescentes nas alíquotas referentes a 780 e 1020 minutos de irradiação. Com o intuito de suprimir a fluorescência e observar mais detalhadamente as bandas nos espectros, foram utilizadas nanopartículas de prata (LEE; MEISEL, 1982) como substrato SERRS. Comparando os espectros SERRS para as alíquotas retiradas em 780 e 1020 min com o espectro da alíquota do corante sem irradiação (0 min) algumas diferenças são observadas. As bandas referentes à deformação CCC do naftaleno e às vibrações do mesmo ( $490\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  respectivamente) perdem intensidade nos espectros das alíquotas com 780 e 1020 minutos em relação ao espectro referente ao espectro para 0 min. Além disso, tem-se o aparecimento de uma banda em  $760\text{ cm}^{-1}$ ; as bandas entre  $1100$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  referentes, por exemplo, a estiramentos dos grupos  $-\text{OSO}_2\text{O}-$  ( $1195\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu\text{-SO}_2\text{O}$  ( $1156\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu\text{CC}$  alifático ( $1131\text{ cm}^{-1}$ ) não estão evidentes no espectro SERRS da alíquota referente à 1020 minutos de irradiação. Ainda há o aparecimento de uma banda larga em  $1377\text{ cm}^{-1}$  e o desaparecimento da banda referente ao estiramento do grupo azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) em  $1416\text{ cm}^{-1}$ .

Por outro lado, não houve perda de coloração total ao final do processo de fotodegradação (1020 min) do RB5 utilizando ZnO como catalisador. Porém, os resultados obtidos demonstram que ocorreu degradação parcial do corante, e, como discutido anteriormente, esse comportamento não era esperado, tendo em vista que foi utilizada irradiação no visível, com energia menor que a necessária para ativar o ZnO, fazendo com que o mesmo funcione como catalisador. Porém, observando o espectro de emissão da lâmpada na Figura 29, é possível notar uma pequena intensidade remanescente na região entre 400 até 350 nm, região esta que abrange o *band gap* do óxido de zinco, entre 387 e 354 nm. Dessa forma, há certa incidência de radiação maior ou equivalente à energia de *band gap* do ZnO, sendo possível ocorrer fotodegradação no visível, mesmo que com baixa eficiência.



Figura 37 – Espectros Raman ressonante, Raman e SERRS do corante RB5 após 0, 70, 780 e 1020 minutos de irradiação no visível, na presença de ZnO como catalisador. ( $\lambda_0 = 633$  nm, 400 segundos de acumulação, potência de 20 mW e AgNPL como substrato SERRS)



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Outra justificativa para o ZnO ter catalisado parcialmente a reação de fotodegradação do RB5 sob irradiação no visível, é a presença de defeitos nas nanoestruturas de ZnO. Segundo Dijken e colaboradores (2000), podem existir vacâncias catiônicas ou aniônicas formadas por átomos intersticiais na estrutura do óxido, de forma que ocorra formação de pares elétron-buraco com emissão na região do visível. Essa recombinação pode ser responsável pela geração de espécies ativas para a degradação do corante em solução.

De maneira similar aos resultados obtidos no processo de fotodegradação do RB5 com o catalisador Ag/ZnO(3b) em suspensão, os resultados de degradação utilizando o mesmo, porém adicionado na forma sólida à solução de corante, para concentração final de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  também foram satisfatórios. Na Figura 38 estão representados os resultados do monitoramento da degradação do corante RB5 através da técnica UV-VIS, para esse experimento.

Os espectros UV-VIS das diferentes alíquotas da Figura 38A também apresentam diferenças significativas, que indicam a fotodegradação do corante RB5. A banda em 599 nm perde intensidade com o decorrer do tempo de irradiação, ocorrendo o aparecimento de uma banda em 567 nm, que se torna mais visível após 720 minutos de degradação. As bandas em torno de 254 nm, 310 nm e 390 nm tendem a desaparecer, ocorrendo o surgimento de uma banda em 267 nm, que pode ser atribuída à presença de compostos aromáticos simples, comportamento esse similar ao ocorrido com os resultados para o catalisador em suspensão. A figura 38B demonstra a queda na absorbância da banda em 599 nm, atingindo valores da razão  $A/A_0$  de, aproximadamente, 0,28, o que indica uma boa degradação do grupo cromóforo, tendo em vista que a coloração da solução passou de azul para lilás (Figura 38C). O processo de irradiação não ultrapassou os 780 minutos, devido à evaporação completa da solução, causada pelo aquecimento da lâmpada. A razão  $A/A_0$  ao fim do processo foi de 0,28, indicando que no processo foram degradados cerca de 72% do corante RB5.

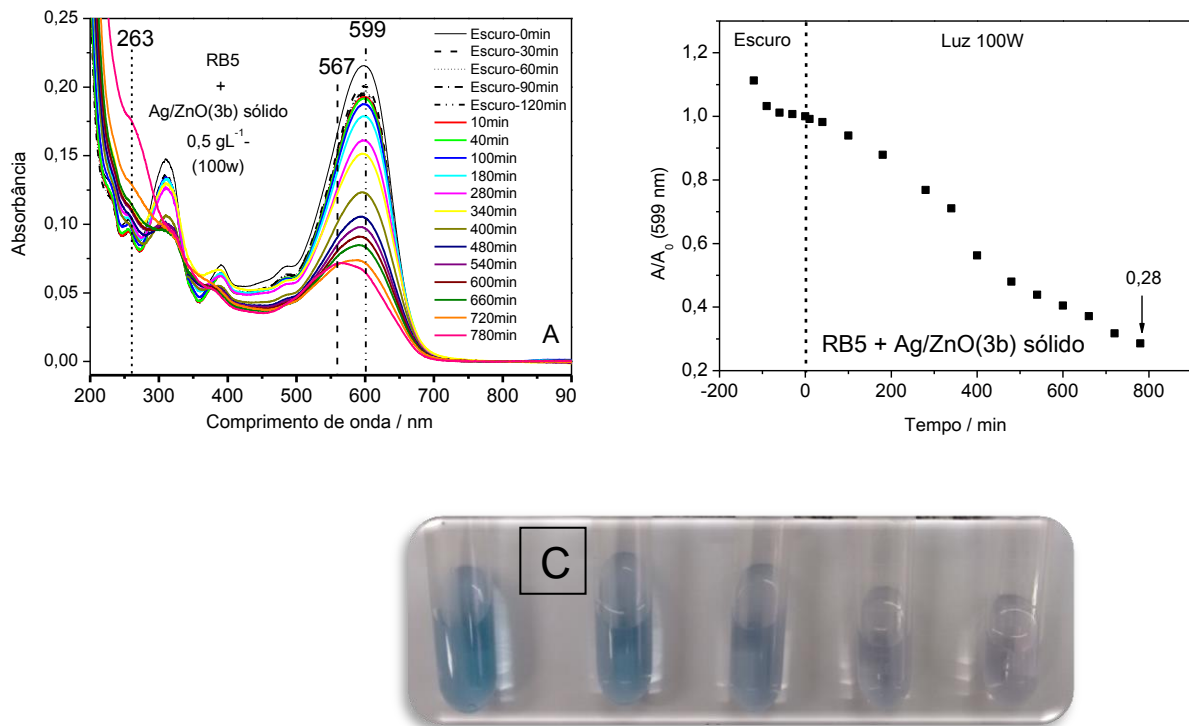
As mudanças nos espectros UV-VIS das alíquotas do corante durante o processo de fotodegradação também foram analisadas através do método de resolução de curvas ICA, com o intuito de obter informações dos componentes puros do sistema. A Figura 39 traz os resultados obtidos.

A melhor otimização do método ICA para o processo de fotodegradação utilizando Ag/ZnO(3b) sólido como catalisador prevê 3 componentes para o sistema, bem como o observado para os resultados obtidos com o mesmo catalisador, em suspensão. Na Figura 39A tem-se os espectros UV-VIS para cada um dos componentes puros, resultados estes que complementam a discussão realizada para as modificações observadas nos espectros UV-VIS da Figura 38A, à medida que o tempo de irradiação aumenta.

Aparentemente, a banda em 599 nm não só perde intensidade, como há o surgimento de outras duas bandas, sendo uma relacionada a intermediário(s) e outra a possíveis produtos de degradação. Esse comportamento também pode ser observado na Figura 39B, na qual o gráfico em azul se refere ao corante puro, tendo em vista a alta concentração relativa nos tempos iniciais, que vai decaindo à medida que o tempo de irradiação aumenta. Por outro lado, o gráfico em roxo se refere a espécies intermediárias no processo de fotodegradação. A concentração relativa do intermediário atinge um máximo em torno de 280 minutos de irradiação e decai até atingir a mesma concentração relativa do corante puro. Esse comportamento é explicado pelo fato do processo de degradação não ter chegado ao fim, e

ainda estarem presentes no meio tanto moléculas de RB5 quanto moléculas dos possíveis intermediários.

Figura 38 – Resultados UV-VIS para o monitoramento da fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando Ag/ZnO(3b) como catalisador



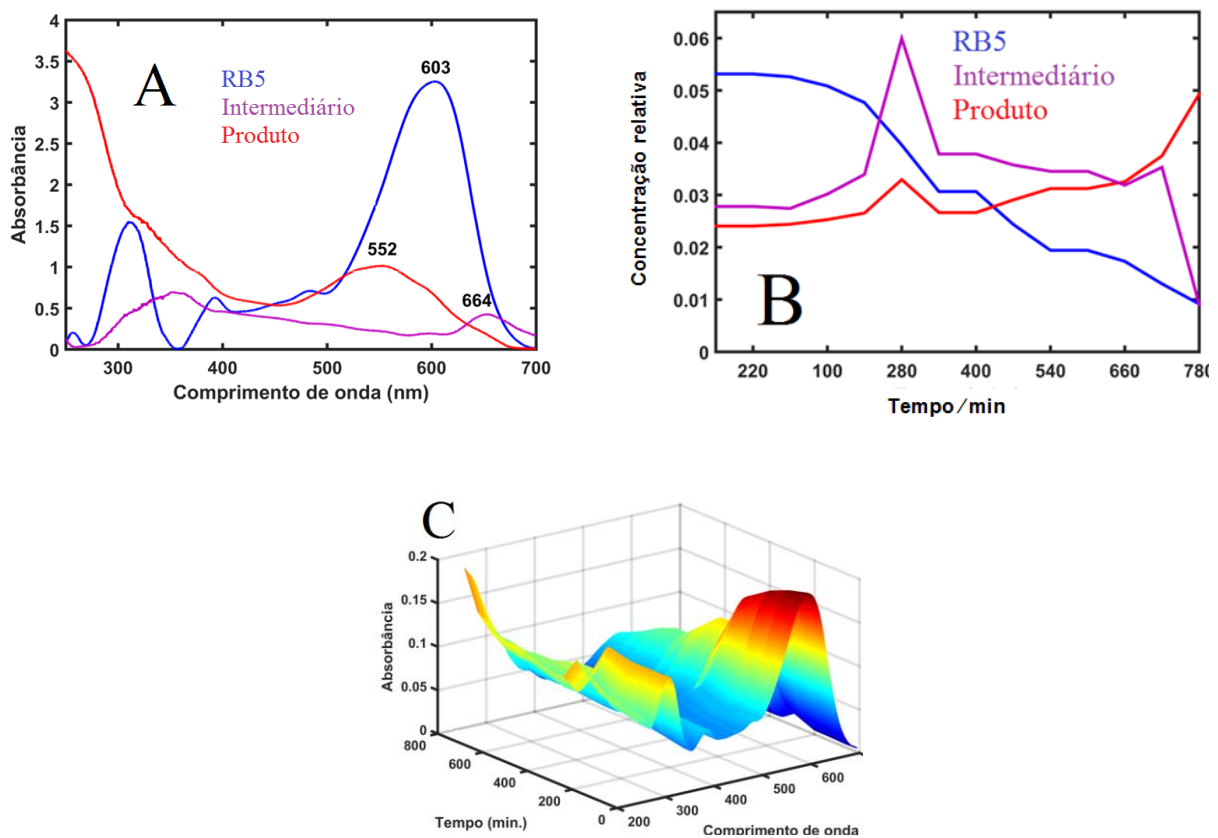
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A) Espectros UV-VIS para diferentes tempos de irradiação; B) Gráfico  $A/A_0$  vs  $t$  referente à banda em 599 nm e C) Fotografias que demonstram a mudança visual de coloração da solução de corante com o aumento do tempo de irradiação.

A formação de produtos e sua contribuição no sinal dos espectros UV-VIS também pode ser observada nos espectros da Figura 39A e no gráfico da Figura 39B, ambos em vermelho. Nota-se que a concentração relativa dos produtos de degradação atinge um máximo ao mesmo tempo que as espécies intermediárias, em 280 minutos, mas continua aumentando à medida que o tempo de irradiação aumenta. O Gráfico exposto na Figura 39C expõe uma relação em três dimensões, que permite visualizar não só a queda de absorbância da banda em 599 nm, bem como as modificações espectrais ao decorrer do processo de fotodegradação do corante RB5.

Através da espectroscopia Raman normal e do efeito SERS, também foi possível observar fortes indícios da degradação do corante RB5, utilizando Ag/ZnO(3b) sólido como catalisador. A Figura 40 traz os espectros obtidos para diferentes alíquotas, em diferentes tempos de irradiação.

Figura 39 – Resultados ICA para o processo de fotodegradação no visível do corante RB5 utilizando Ag/ZnO(3b) 0,5 g L<sup>-1</sup> como catalisador, e lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação

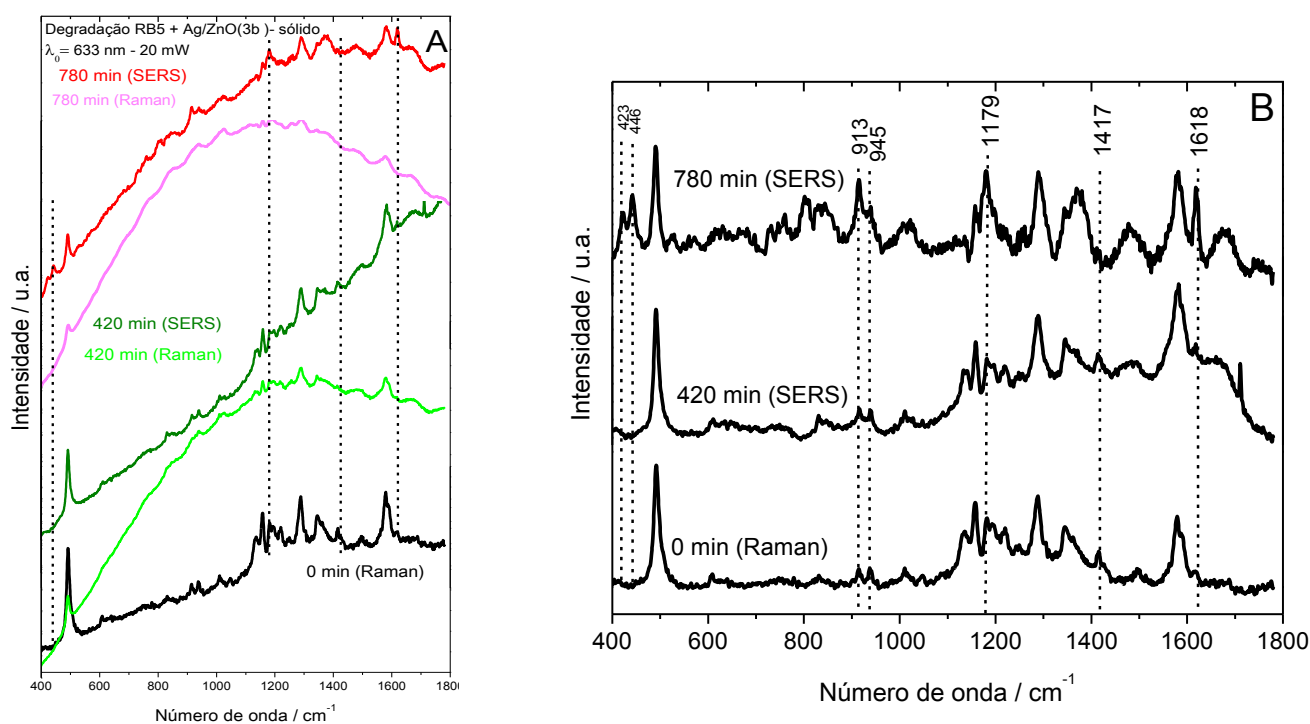


B) Espectros UV-VIS gerados através do método ICA obtidos para os três componentes do sistema: corante puro, possíveis intermediário e produto de degradação; B) Gráfico da concentração relativa vs tempo de irradiação para os três componentes do sistema e C) Gráfico em 3 dimensões (3D) que correlaciona absorbância, comprimento de onda e tempo de irradiação.

Através dos espectros da Figura 40 fica evidente a formação de subprodutos de degradação fluorescentes na radiação utilizada, após 420 minutos de irradiação no visível. Para promover a supressão da fluorescência, foram utilizadas AgNPL(2) como substratos SERS e KCl, a fim de promover a agregação do colóide e a consequente formação de

hotspots, aumentando a intensificação do sinal Raman (KELLY et al., 2013). Aparentemente, as principais diferenças espectrais em relação ao espectro do corante RB5 sem exposição à luz (0 min) estão nas bandas nas regiões de  $450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 40 – Resultados para o monitoramento da fotodegradação do corante RB5 através da espectroscopia Raman e do efeito SERS, para as alíquotas em 0, 420 e 780 minutos de irradiação (100 W).  $\lambda_0=633\text{ nm}$



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A) Espectros Raman e SERS das diferentes alíquotas e B) Espectros com a linha base ajustada

São observadas duas bandas na região de  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $423\text{ cm}^{-1}$  e  $446\text{ cm}^{-1}$ ) que não estavam presentes no espectro Raman do corante (0 min) e no espectro obtido para 720 minutos de irradiação. Na região de  $900\text{ cm}^{-1}$ , tem-se uma queda na intensidade da banda em  $945\text{ cm}^{-1}$ , enquanto ocorre um aumento de intensidade na banda em  $913\text{ cm}^{-1}$  (ambas referentes a deformações -CH) fora do plano. Uma banda em  $1179\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1618\text{ cm}^{-1}$  aparecem no espectro na molécula degradada, porém não são identificadas no espectro do corante antes da irradiação. A principal modificação espectral está relacionada ao desaparecimento da banda em  $1417\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento do grupo azo (N=N). Tal

grupo está diretamente ligado à transferência de carga que ocorre no grupo cromóforo da molécula e, conseqüentemente, à coloração do corante (SOLTANI; ENTEZARI, 2013).

Através das modificações no perfil espectral, fica clara a formação de espécies diferentes da molécula original do corante, indicando a formação de subprodutos e intermediários de degradação. Ainda é necessário um estudo mais aprofundado da estrutura e propriedades vibracionais do corante, com o intuito de atribuir de forma mais precisa os modos vibracionais que diferenciam os espectros. Contudo, a caracterização dos intermediários e subprodutos de degradação requer técnicas mais específicas, como cromatografia, espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, entre outras, o que não é o foco atual do presente trabalho, mas será realizado em etapa posterior com o intuito de entender o processo de degradação do RB5.

#### 4.2.2.2.2 Com controle de temperatura

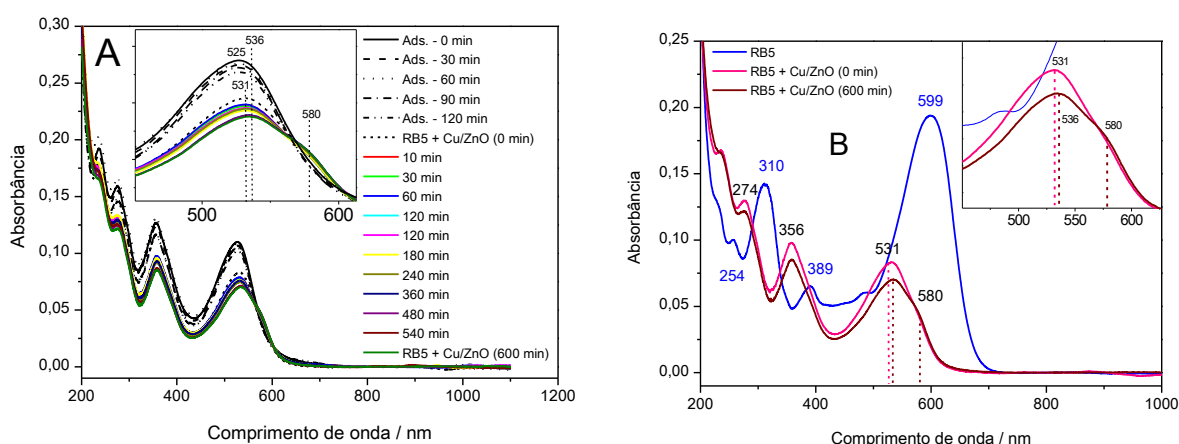
O catalisador plasmônico sintetizado utilizando CuNP(2) e ZnO (Cu/ZnO(2)) foi utilizado no processo de degradação no visível do RB5, utilizando uma lâmpada de 100W como fonte de irradiação, e sob controle de temperatura. Imediatamente após a adição do catalisador à solução aquosa de RB5, houve mudança de coloração da solução de azul para rosa. Conseqüentemente, também ocorreram mudanças no espectro eletrônico UV-VIS. A Figura 41 mostra os resultados para a amostra irradiada durante 600 minutos (A) e uma comparação entre os espectros do corante puro, com a adição do catalisador sem irradiação (0 minutos) e após 600 minutos de irradiação.

Na Figura 41A é possível observar que ocorreram alterações no perfil do corante antes mesmo da incidência de irradiação no visível. O espectro UV-VIS obtido após a solução permanecer em agitação, na ausência de luz *overnight* (0 minutos de irradiação) apresentou um deslocamento no máximo de absorção da banda em 525 nm, além do aparecimento de um ombro, na região de 580 nm. Tal ombro fica mais evidente no espectro da alíquota após 600 minutos de irradiação, como pode ser observado mais detalhadamente nos insertos da Figura 41. Desse modo, o contato do catalisador com a solução do corante já acarretou mudanças na estrutura eletrônica do corante, ou mesmo na formação de outra espécie. Esse resultado fica evidente quando se compara o espectro do corante puro com as alíquotas que entraram em contato com o catalisador Cu/ZnO(2) (Fig.41 B). O espectro do RB5 puro apresenta a banda no visível em 599 nm como a mais intensa do espectro, enquanto as alíquotas na presença do

catalisador Cu/ZnO(2) apresentam a banda mais intensa na região do ultravioleta, em 236 nm. Também são observadas diferenças em outras duas bandas na região do ultravioleta: em 310 e 389 nm para o corante e em 274 e 356 nm para as alíquotas com catalisador.

Tais resultados são evidências de modificações na estrutura eletrônica da molécula, como, por exemplo, um número maior de transições na região do ultravioleta, ou mesmo a formação de novas espécies, como um intermediário. Na literatura há relatos da alteração de coloração da solução de corante RB5 durante o processo de degradação. Os autores (SOLTANI; ENTEZARI, 2013) reportaram que, em meio básico (pH = 10,5) a solução se torna rosa após 30 minutos de incidência de radiação solar, e atribuem essa alteração de coloração à formação de algum intermediário de degradação. Porém, no presente trabalho de Mestrado, a mudança de coloração ocorreu imediatamente após a adição do catalisador Cu/ZnO(2) ou poucas horas após a adição de CuNP(2), sem qualquer incidência de radiação. Esse fato permite inferir que a mudança de coloração está relacionada à presença de cobre e não ao processo de fotodegradação. Os difratogramas da Figura 26 mostram a presença de espécies oxidadas no catalisador Cu/ZnO(2), dessa forma o RB5 pode estar sofrendo oxidação, reduzindo as espécies oxidadas de cobre, formando espécies diferentes. Porém tal comportamento ainda será estudado mais profundamente em projetos posteriores, como o de Doutorado que irá suceder o presente trabalho de Mestrado.

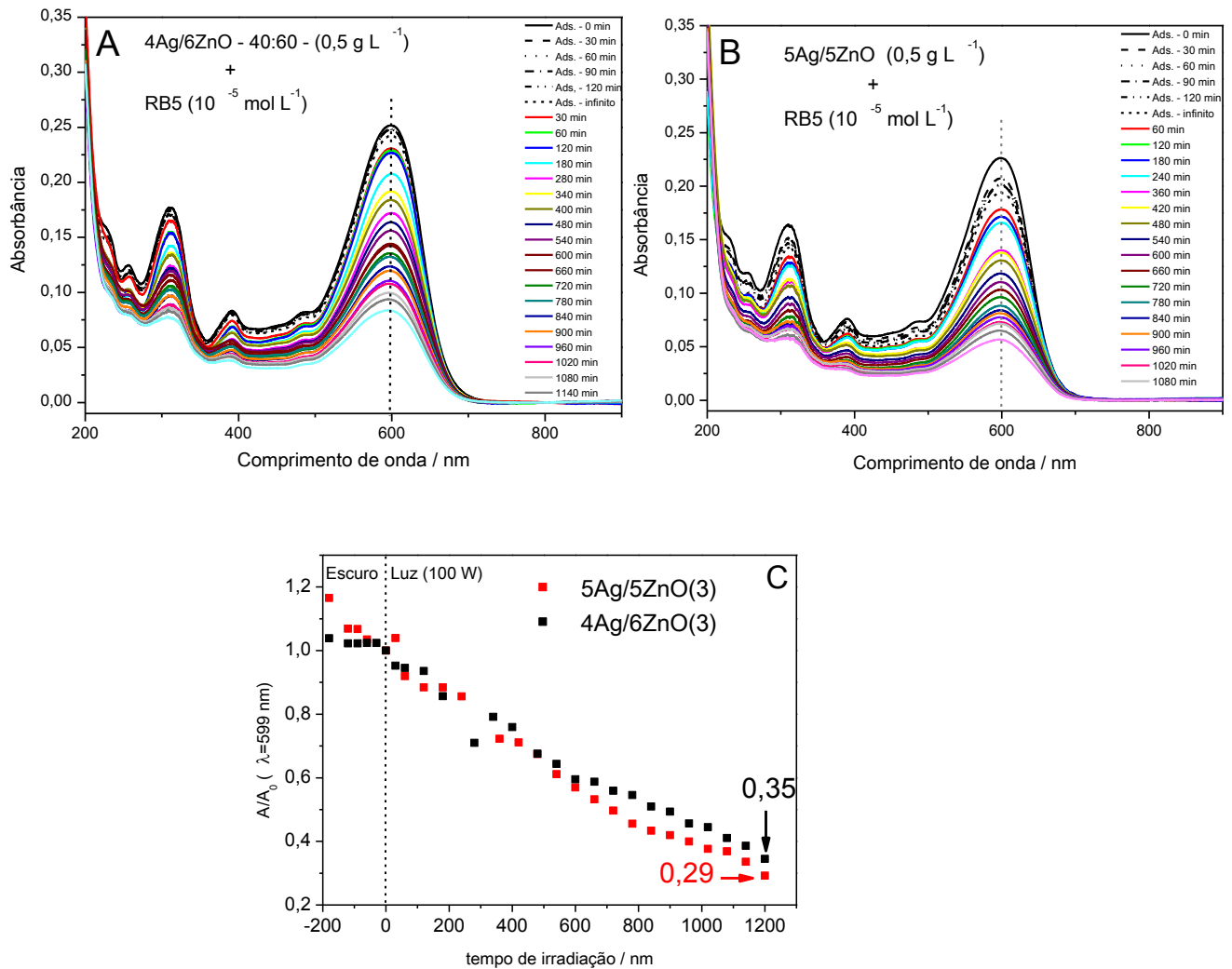
Figura 41– Teste de degradação do corante RB5 utilizando Cu/ZnO(2) como catalisador e lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação e com controle de temperatura



A) Espectros UV-VIS das alíquotas para diferentes tempos de irradiação; B) Comparação entre os espectros UV-VIS do corante RB5 puro, e na presença do catalisador Cu/ZnO(2).

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 42 – Resultados do monitoramento da fotodegradação do corante RB5 utilizando  $\text{Ag/ZnO(3c)}$  e  $\text{Ag/ZnO(3d)}$  como catalisadores, sob irradiação de lâmpada incandescente de 100 W e com controle de temperatura



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

- A) Espectros UV-VIS das diferentes alíquotas utilizando  $\text{Ag/ZnO(3c)}$  como catalisador; B) Espectros UV-VIS das diferentes alíquotas utilizando  $\text{Ag/ZnO(3d)}$  como catalisado e C) Gráfico  $A/A_0$  vs tempo de irradiação para o decaimento nos valores de absorbância da banda em 599 nm com aumento do tempo de irradiação.

Os catalisadores  $\text{Ag/ZnO(3c)}$  e  $\text{Ag/ZnO(3d)}$  também foram utilizados no processo de fotodegradação do corante RB5, com lâmpada incandescente de 100 W como fonte de irradiação visível e controle de temperatura. Na figura 42 estão representados os espectros UV-VIS para as alíquotas em diferentes tempos de irradiação utilizando o catalisador



Ag/ZnO(3c) (Fig.42A) e Ag/ZnO(3d) (Fig.42B) e o gráfico de  $A/A_0$  vs tempo de irradiação referente à queda de absorvância da banda em 599 nm (Fig.42C).

Os resultados apresentados na Figura 42 demonstram que, para ambos os catalisadores utilizados houve queda na absorvância da banda em 599 nm à medida que o tempo de irradiação aumenta, porém os espectros UV-VIS das diferentes alíquotas não demonstram mudanças espectrais significativas, mesmo após 20 horas de incidência de luz visível. Na Figura 42C é possível observar que na presença do catalisador Ag/ZnO(3d) a concentração de corante após 20 horas de irradiação foi de 29% do valor inicial, enquanto para Ag/ZnO(3c) foi de 35%. Desse modo, o catalisador com maior proporção de prata promoveu redução na concentração de corante 6% maior do que aquele com menor proporção das nanopartículas metálicas.

#### 4.3 AJUSTE CINÉTICO E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE FOTODEGRADAÇÃO UTILIZANDO CATALISADORES PLASMÔNICOS HÍBRIDOS DO TIPO Ag/ZnO

O processo de fotodegradação pode ser avaliado através de estudos cinéticos, que geram informações a respeito da velocidade da reação de fotodecomposição do composto estudado. Um parâmetro importante na análise cinética de uma reação é o valor da constante de velocidade de reação,  $k$ , que é encontrado através do ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais. Segundo Ghows e Entezari (2013) a fotodegradação do corante *Reactive Black 5* obedece uma lei de pseudo-primeira ordem. Dessa forma a constante de velocidade  $k$  pode ser encontrada através da expressão

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad (18)$$

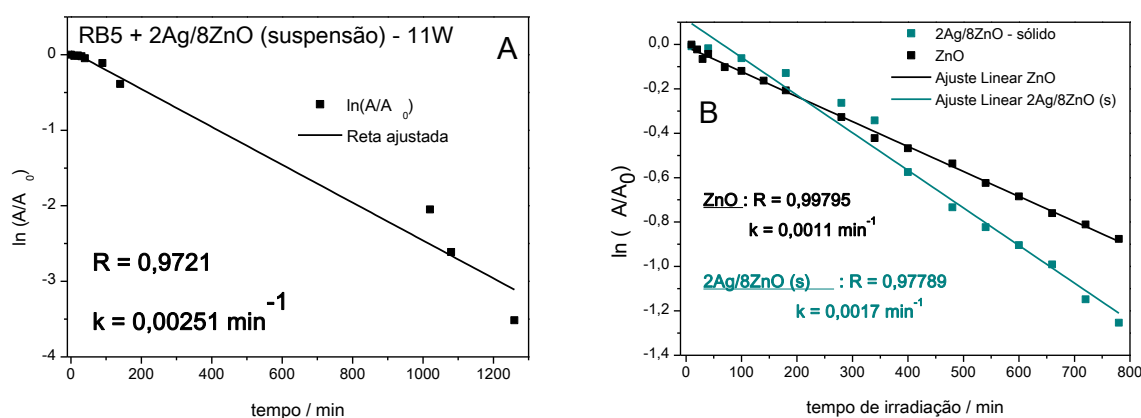
onde  $A$  é o valor de absorvância da alíquota do corante nos diferentes tempos de irradiação,  $A_0$  é a absorvância obtida da alíquota após atingir o equilíbrio de adsorção entre o corante e o catalisador, antes da incidência de irradiação e  $t$  é o tempo de irradiação. O valor de  $k$  é obtido diretamente do valor do coeficiente angular da reta que é obtida aplicando-se a equação 18 e os dados experimentais.

Na Figura 43 estão representados os ajustes cinéticos para o processo de degradação utilizando a lâmpada de 11W e o catalisador Ag/ZnO(3b) em suspensão

(Fig.43A), e para o processo utilizando a lâmpada incandescente de 100W, sendo Ag/ZnO(3b) e ZnO como catalisadores (Fig.43B). Em todos os três processos não foi utilizado controle de temperatura.

Os pontos experimentais dos três sistemas apresentados na Figura 43 se ajustaram de forma razoável a uma reta no ajuste cinético considerando pseudo-primeira ordem para a degradação do RB5, apresentando valores satisfatórios de coeficiente de correlação R, sendo o melhor ajuste observado para os pontos experimentais do sistema utilizando apenas ZnO como catalisador. O valor da constante de velocidade para o sistema utilizando Ag/ZnO(3b) em suspensão (11 W) foi  $0,00251 \text{ min}^{-1}$ . Já para os sistemas onde foi utilizada lâmpada de 100 W e catalisadores sólidos o valor de k foi de  $0,0011 \text{ min}^{-1}$  utilizando ZnO como catalisador e de  $0,0017 \text{ min}^{-1}$  para o sistema utilizando Ag/ZnO(3b) como catalisador. O maior valor de constante de velocidade encontrado para o processo de fotodegradação utilizando lâmpada fluorescente pode estar relacionado ao fato de lâmpadas fluorescentes possuírem maior rendimento luminoso, já que a maior parte da energia fornecida a esse tipo de lâmpada é transmitida em forma de luz. Já lâmpadas incandescentes dissipam grande parte da energia em forma de calor. Assim, possivelmente, a absorção de luz pelas amostras irradiadas com lâmpada fluorescente, foi maior, acarretando em maior velocidade de degradação.

Figura 43 – Ajuste cinético para os processos de degradação do corante RB5 sem controle de temperatura



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Ajuste cinético de pseudo primeira ordem utilizando A) Ag/ZnO(3b) em suspensão como catalisador e lâmpada fluorescente de 11 W como fonte de irradiação ; B) ZnO e Ag/ZnO(3b) sólido como catalisadores e lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação.

Analisando os resultados obtidos para o sistema com lâmpada de 100 W como fonte de irradiação e sem controle de temperatura, o valor de  $k$  encontrado para Ag/ZnO(3b) como catalisador apresentou um aumento de 54% em relação ao valor para ZnO como catalisador. Além disso, os resultados apresentados na seção 4.2.2.2.1 mostram que, ao fim de 780 minutos de irradiação cerca de 50% do corante RB5 foi degradado utilizando ZnO como catalisador e cerca de 72% foi degradado na presença de Ag/ZnO(3b) sólido como catalisador. Logo, houve um aumento de 22% no processo de fotodegradação quando se tem nanopartículas metálicas de prata no catalisador. Dessa forma, a utilização do fotocatalisador híbrido Ag/ZnO(3b) foi capaz de intensificar o processo de fotodegradação do RB5, proporcionando maior atividade fotocatalítica no visível, além de aumentar a velocidade do processo.

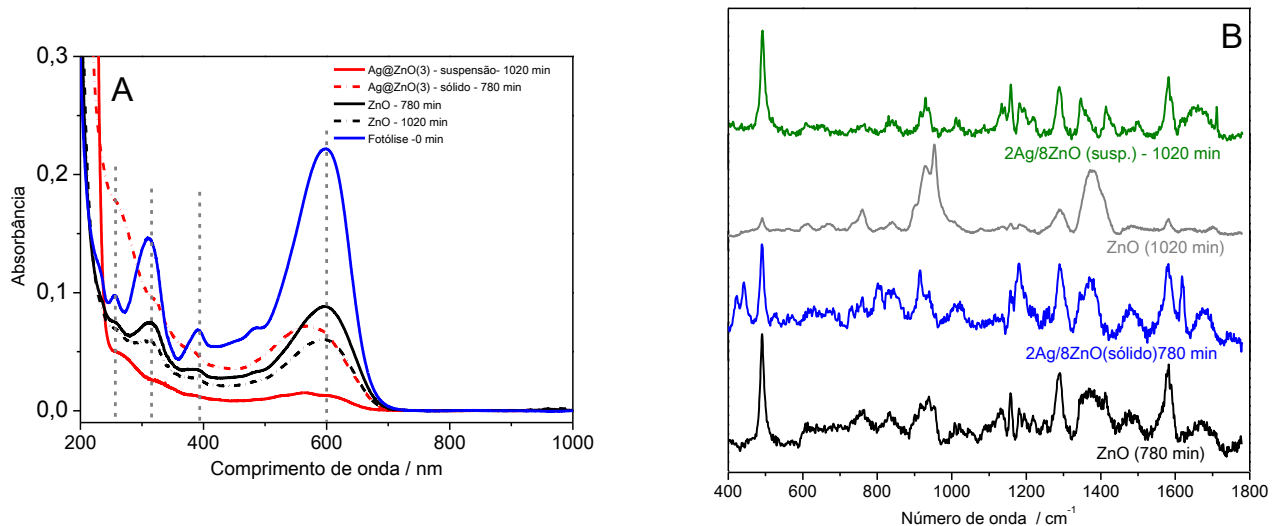
A Figura 44 possibilita observar as diferenças entre os espectros eletrônicos (Fig.44A) e vibracionais (Fig.44B). Os resultados discutidos até o momento para os catalisadores Ag/ZnO(3b) (suspensão e sólido) e para o ZnO foram os mais satisfatórios sendo estes catalisadores os mais eficazes na fotodegradação do corante RB5 sob irradiação no visível. Tais resultados possuem diferenças entre si tanto nos espectros eletrônicos quanto vibracionais. Quando comparados, esses resultados indicam que a fotodegradação do corante RB5 acontece de formas diferentes, de acordo com cada catalisador utilizado.

Analisando os espectros UV-VIS apresentados na Figura 44A fica claro que o espectro obtido para 1020 minutos de irradiação utilizando ZnO como catalisador possui perfil diferenciado daquele obtido utilizando Ag/ZnO(3b) em suspensão. O espectro utilizando o catalisador plasmônico apresenta queda mais brusca na intensidade da banda em 599 nm, aparentando a formação de outras duas bandas, como já discutido anteriormente. Além disso, ocorre o desaparecimento das bandas na região do ultravioleta, o que não acontece no espectro da alíquota na presença apenas do óxido semiconductor. Esses indícios de modificações no mecanismo de degradação também podem ser observados nos espectros SERRS obtidos para a alíquota referente a 1020 minutos de irradiação, para ZnO e Ag/ZnO(3b) em suspensão como catalisador. O espectro referente à alíquota degradada com o catalisador plasmônico apresenta um número maior de bandas do que o espectro da alíquota degradada com ZnO.

A comparação entre os espectros UV-VIS para a alíquota referente a 780 minutos de irradiação utilizando ZnO e Ag/ZnO(3b) sólido (adicionado à solução de corante no estado sólido) como catalisadores também possibilita inferir que o processo de fotodegradação se

deu de maneira diferente quando foram utilizados os dois tipos de fotocatalisadores. É fácil notar que na presença do catalisador plasmônico, há maior queda na absorbância da banda em 599 nm, além de um deslocamento, que não ocorre no espectro referente à alíquota degradada com ZnO. Os espectros SERRS obtidos também demonstram tais diferenças nos possíveis mecanismos de degradação e formação de produtos e/ou intermediários. No espectro obtido para a alíquota de 780 minutos utilizando Ag/ZnO(3b) sólido como catalisador apresenta bandas diferentes daquelas presentes no espectro da alíquota utilizando ZnO como catalisador. Como exemplo, o aparecimento de duas bandas entre 400 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , além de bandas em 911, 1178 e 1618  $\text{cm}^{-1}$ . A banda referente ao grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), na região de 1416  $\text{cm}^{-1}$  está presente no espectro referente à alíquota degradada com ZnO, mas não está presente no espectro utilizando o catalisador plasmônico como catalisador na fotodegradação do corante.

Figura 44 – Comparação entre os espectros eletrônicos e vibracionais de alíquotas degradadas por diferentes catalisadores, utilizando lâmpada incandescente de 100 W como fonte de irradiação no visível.

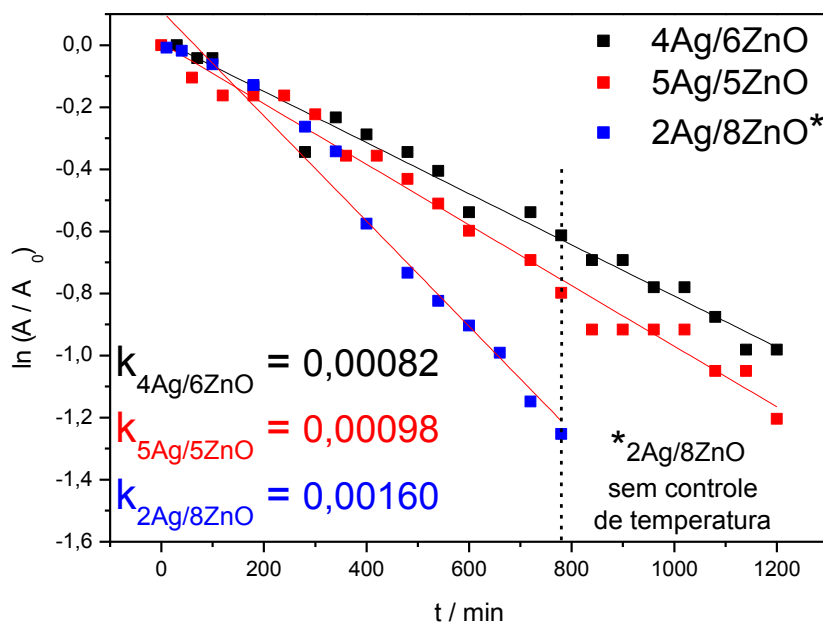


A) Comparação entre os espectros UV-VIS e B) Comparação entre os espectros vibracionais para as alíquotas degradadas com ZnO, Ag/ZnO(3b) em suspensão e sólido.

Também foram realizados ajustes cinéticos para os processos de fotodegradação envolvendo controle de temperatura, utilizando os catalisadores 4Ag/6ZnO(3) e 5Ag/5ZnO(3) (Figura 45). O ajuste obtido para o processo utilizando o catalisador 2Ag/8ZnO(3) adicionado no estado sólido à solução de corante, sem controle de temperatura, foi adicionado com o intuito de comparar os resultados obtidos até 780 minutos de irradiação.

Como discutido anteriormente na seção 4.2.2.2.2, com controle de temperatura, o catalisador com maior proporção de prata (5Ag/5ZnO(3)) promoveu maior queda na absorvância da banda em 599 nm do corante e, conseqüentemente, um maior valor na constante de velocidade  $k$  ( $0,00098 \text{ min}^{-1}$ ). Analisando os três ajustes cinéticos, pode-se observar que utilizando o catalisador 2Ag/8ZnO(3) sem controle de temperatura, a constante de velocidade foi cerca de duas vezes maior do que para os catalisadores utilizados no processo com controle de temperatura, mesmo que estes apresentem maiores proporções de prata.

Figura 45 – Ajuste cinético para os processos de fotodegradação do corante RB5 utilizando 4Ag/6ZnO(3) e 5Ag/5ZnO(3), lâmpada incandescente de 100W como fonte de irradiação no visível e controle de temperatura.



Fonte : ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Os resultados indicam que a temperatura influencia nos processos de fotocatalise, podendo aumentar a velocidade da fotodegradação. Além disso, a proporção utilizada no

---

catalisador Ag/ZnO(3b) pode ser considerada a mais eficiente no que diz respeito à velocidade das reações de fotodegradação, nas condições experimentais realizadas, quando comparado com o processo utilizando apenas ZnO como catalisador.

## 5 CONCLUSÕES

A fotocatalise plasmônica com irradiação no visível ainda é um fenômeno relativamente novo, o que torna seu estudo muito abrangente, acarretando em diversos desafios experimentais e teóricos para seu desenvolvimento. Dentro desse contexto, pode-se concluir que no presente trabalho foram sintetizados e caracterizados de forma satisfatória catalisadores plasmônicos, utilizando óxido de zinco como semicondutor, combinado com nanoestruturas dos metais plasmônicos Ag e Cu.

Para aplicação em fotocatalise plasmônica, os catalisadores obtidos utilizando cobre como metal plasmônico, ainda necessitam passar por fases de otimização, com o intuito de promover maior estabilidade para posterior aplicação. Já os catalisadores sintetizados utilizando nanopartículas de prata, após fases de aprimoramento experimental, mesmo não se alcançando o recobrimento homogêneo, apresentaram atividade fotocatalítica no visível maior do que o observado para o fotocatalisador baseado em nanopartículas de ZnO sem material plasmônico. Para sistemas diretamente comparáveis, o ganho pela adição do material plasmônico foi da ordem de 6% na degradação do corante RB5

As técnicas de UV-VIS e espectroscopia Raman ressonante e SERS se mostraram eficazes na análise e comparação dos resultados de fotodegradação, possibilitando observar a formação de subprodutos e intermediários de degradação. A caracterização dos produtos de degradação exigirá a utilização de técnicas de caracterização adicionais, como HPLC e espectrometria de massas para obter maiores informações sobre os produtos de degradação.

De maneira geral, o trabalho desenvolvido permitiu alcançar os objetivos de obter materiais eficazes na fotodegradação de poluentes orgânicos, com utilização de fontes de irradiação mais viáveis economicamente para uso em processos industriais.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos no presente trabalho de Mestrado foram satisfatórios, demonstrando a eficiência de catalisadores plasmônicos na fotodegradação do corante RB5, sob irradiação no visível. O fenômeno de fotocatalise plasmônica no visível vem despertando grande interesse e sendo amplamente estudado, por ser uma alternativa promissora e eficaz na despoluição de águas residuais. Dentro desse contexto o estudo realizado até o momento poderá ter continuidade, com a finalidade de otimizar os resultados já obtidos, esclarecendo os mecanismos por trás dos processos de fotodegradação do corante RB5, além da realização de novos experimentos, com o intuito de ampliar e aprimorar a pesquisa realizada durante o mestrado.

Assim, seguem a baixo algumas das perspectivas futuras:

- ✓ Otimizar a síntese de catalisadores utilizando cobre como nanoestrutura plasmônica e futura aplicação em fotocatalise
- ✓ Entender as modificações causadas na molécula do corante RB5 na presença de nanoestruturas que contenham cobre como metal plasmônico
- ✓ Fazer um estudo computacional dos modos vibracionais do corante RB5, com o intuito de elucidar as diferenças estruturais antes e após a degradação
- ✓ Utilizar as técnicas de espectrometria de massas e HPLC com o intuito de obter informações mais detalhadas acerca dos intermediários e produtos de degradação
- ✓ Otimizar o reator *labmade* utilizado nos processos fotocatalíticos, a fim de evitar interferência externas, como fontes secundários de irradiação e mudanças bruscas de temperatura
- ✓ Utilizar outra fonte de irradiação visível com maior potencial de iluminação e baixo custo, como lâmpadas LED (*light emitting diode*)
- ✓ Realizar processo de fotodegradação em outros corantes têxteis ou mesmo em amostras reais de efluentes de indústrias têxteis.



---

**REFERÊNCIAS**

- AGUAYO, T., et al., Raman and surface enhanced Raman scattering of a black dyed silk **Journal of Raman Spectroscopy**, v.44, p.1238-1245, 2013.
- ALBRECHT, M. G; CREIGHTON, J. A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 15, p. 5215-5217, 1977.
- ALMEIDA, M. R. de. **Espectroscopia Raman e quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e paleontologia**. 2015. 171 p. Tese (Doutorado – Instituto de Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- ANEMA, J. R. et al. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Expanding the Versatility of Surface-Enhanced Raman Scattering. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v.4, p.129-150, 2011.
- AROCA, R. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- BERGAMINI, R. B. M. **Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador**. 2007. 98p. Dissertação (Mestrado - Programa de pós-graduação em Engenharia Química) Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- BONÂNCEA, C. E. **Estudo Espectroscópico de processo de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes**. 2013, 154 p. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- BONANCÊA, C. E. et al. Substrate development for surface-enhanced Raman study of photocatalytic degradation processes: Congo red over silver modified titanium dioxide films. **Applied Catalysis B**, v.69, p.34, 2006.
- BOUZID, H. et al. Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity. **Catalysis Today** v. 252, p. 20–26, 2015.
- BRITO-SILVA, A. M., et al. Engineering of CdTe Multicore in ZnO Nanoshell as a New Charge-Transfer Material. **Journal of Physical Chemistry C**, v.118, n. 32, p.p. 18372–18376, 2014.
- BROWN, M. A.; DEVITO, S. C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.23, p.249,1993
- CHEN, X-J. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review**, v.21, p.54–80, 2014.

COYLE, C. M.; CHUMANOV, G.; JAGODZINSKI, P. W. Surface-Enhanced Raman Spectra of the Reduction Product of 4 Cyanopyridine on Copper Colloids. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.29, p.757-762, 1998.

CREIGHTON, J.A.; BLATCHFORD, C.G.; ALBRECHT, M.G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions 2**, v. 75, p.790–798, 1979.

DAS, S. et al. Solar-photocatalytic disinfection of *Vibrio cholerae* by using Ag@ZnO core-shell structure nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 142, p. 68–76, 2015.

DIJKEN, A. V. et al. The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 1715–1723, 2000.

DONG, S. et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light responsive photocatalysts: a review. **RSC Advances**, v. 5, p. 14610–14630, 2015.

DULTEICK, E. et al. Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. **Physical Review Letters** v. 89, n. 20, p.203002(1)-203002(4), 2002.

FAN, W.; LEUNG, M. K. H. Recent Development of Plasmonic Resonance-Based Photocatalysis and Photovoltaics for Solar Utilization. **Molecules**, v.21, p.180-206, 2016.

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

FELTRIN, C.W. **Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica**. 2010. 82 p. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FERREIRA, G. R. et al., On the Azo/Hydrazo Equilibrium in Sudan I Azo Dye Derivatives. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, p.642–649, 2013.

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

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

GHORBANI, H.R. Chemical Synthesis of Copper Nanoparticles. **Oriental Journal Of Chemistry**, v.30, n.2, p.803-806, 2014.

JEANMAIRE, D. L.; VANDUYNE, R. P. J. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. **Electroanalytical Chemistry**, v.84, p.1-20, 1977.

- GAWANDE, M. B. et al. Coreshell nanoparticles and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540-7590, 2015.
- GHOWS, N.; ENTEZARI, M.H. Kinetic investigation on sono-degradation of Reactive Black 5 with core-shell nanocrystal. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 386-394, 2013.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p. 2313-2342, 2009.
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p.69-96, 1995.
- HOU, W; CORIN, S.B. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. , **Advanced Functional Materials**, v.23, p.1612-1619, 2013
- KALE, M.J. et al. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 116-128, 2014.
- KELLY, K. L. et al., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p.668-677, 2003.
- KHOUNI, I. et al. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. **Desalination**, v. 268, p. 27,2011.
- KOCHUVEEDU, S. T.; JANG, Y. H.; KIM, D. H. A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 8467-8493, 2013.
- KUMAR, S. et al. Sol-Gel derived ZnO:Mn nanocrystals: study of structural, Raman, and optical properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v.116, p. 16700-16708, 2012.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.
- LAKOWICZ, J. R. et al. Advances in surface enhanced fluorescence. **Journal of Fluorescence**, v.14, n.4, p. 425-441, 2004.
- LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. **Journal of Physical Chemistry**, v.86, p.3391-3395,1982.
- LE RU, E. C.; ETCHEGOIN, P. G. **Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects**. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo- Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**. v. 71, p. 236-244, 2006.
- MAIER, S. A.. **Plasmonics: fundamentals and applications**. Springer Science & Business Media, 2007.

MAYRINCK, C. et al. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n.5, p. 1185-1204, 2014.

MILLS, A.; LEHUNTE, S.; PHOTOCH, J. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of photochemistry an photobiology A: Chemistry**, v. 108, p.1, 1997

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v.98, 041301(1)- 041301(104), 2005.

POOTAWANG, P.; SAITO, N.; LEE, S. Y. Discharge time dependence of a solution plasma process for colloidal copper nanoparticle synthesis and particle characteristics. **Nanotechnology**, v.24, no.art.055604, 2013.

POULIOS, I.; TSACHPINIS, I. Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p.349–357, 1999.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science Technology**, v.17, n.10, p. 62–63, 1983(a).

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983(b).

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v.151, p.10–18, 2009.

RUTLEDGE, D. N.; BOUVERESSE, D. J-R. Independent Components Analysis with the JADE algorithm. **Trends in Analytical chemistry**, v.50, p. 22–32, 2013.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 ed. 2008, São Paulo: Unesp. 276.

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

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

SOOMRO, R. A., et al. L-cysteine protected copper nanoparticles as colorimetric sensor for mercuric ions. **Talanta**, v.130, p. 415–42, 2014.

SOUZA, M. L. de. **Nanocompositos metálicos para aplicação em processos fotoquímicos intensificados: efeitos de plasmon em fotocatalise** . 2013, 177 p. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

---

SOUZA, M.L. de.; CORIO, P. Effect of silver nanoparticles on TiO<sub>2</sub>-mediated photodegradation of Alizarin Red S. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.136– 137, p. 325– 333, 2013.

ZHANG, X. et al. Plasmonic photocatalysis. **Report on Progress in Physics**, v.76, p.046401(1)- 046401(41), 2013.