



“Nanopartículas de TiO₂ decoradas com nanopartículas de Au e suportadas em matriz mesoporosa para fotocatalise plasmônica”

Aluna: Tainá Morais Alves,

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali

Palavras-chave: TiO₂, fotocatalise plasmônica, sistema químico integrado, matriz mesoporosa, nanopartículas

INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda energética e do interesse na utilização de tratamento de água para reuso potável, diversas linhas de pesquisa buscam a aplicação de diferentes materiais com as finalidades de conversão de energia e descontaminação da água.

A fotocatalise, alvo de estudo deste trabalho, é um mecanismo complexo composto de diversas etapas e iniciado com a excitação eletrônica. Por meio da absorção da radiação incidente em um semiconductor, é formado o par elétron-buraco, o qual levará à formação dos radicais peróxido, superóxido e hidroxila em meio aquoso.^[1] Estes, por sua vez, serão responsáveis pela oxidação da matéria orgânica presente em águas contaminadas, em especial moléculas de fármacos, corantes e agrotóxicos, muitas delas enquadradas na classificação de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) por apresentarem resistência à degradação natural e, portanto, longa permanência no meio ambiente^[2]. É a formação *in situ* do radical hidroxila, extremamente efetivo como agente oxidante, que permite classificar a fotocatalise como um Processo Oxidativo Avançado (POA).^[1,3]

Reduzindo-se o tamanho da partícula de semiconductor, novas propriedades são conferidas a ela, o que terá efeito sobre a atividade catalítica e sobre a região de absorção da radiação. Na literatura, múltiplas técnicas de crescimento de nanopartículas são reportadas, sendo que a nucleação em substratos sólidos possibilita um importante controle sobre o crescimento e a aglomeração das partículas. Para fins de comparação, enquanto nanopartículas de TiO₂ de crescimento livre apresentam tamanho médio reportado na literatura de cerca de 32 nm^[4], as nanopartículas obtidas neste trabalho tiveram

tamanho de cerca de 4,6 nm, ou seja, 86% menor. As matrizes mesoporosas de sílica apresentam ainda elevado grau de porosidade e grande estabilidade térmica e química, o que permite sucessivas etapas de tratamento térmico a altas temperaturas.^[1,5,6] No presente trabalho foi utilizado o vidro poroso Vycor[®] (PVG[®]) como suporte mesoporoso, conduzindo à formação de um Sistema Químico Integrado, o qual combina sinergicamente as propriedades individuais de cada um dos seus componentes.^[6]

O semiconductor escolhido para compor o sistema foi o dióxido de titânio, um óxido de metal de transição que ocorre na natureza e cuja fórmula é TiO₂. Já muito utilizado como pigmento para tintas e cosméticos, o TiO₂ é também amplamente aplicado em fotocatalise devido ao seu baixo custo e toxicidade além de alta estabilidade em meio aquoso.^[1,6]

Devido a características particulares de nanopartículas de metal nobre, sua inserção ao sistema possibilita um aumento da atividade catalítica. A formação da junção de Schottky na região de contato entre o semiconductor e o metal irá favorecer os mecanismos de separação de cargas, já a ocorrência da Ressonância de Plasmon Localizada (LSPR) contribuirá para a absorção da luz na região do visível.^[7]

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos a síntese de nanopartículas de TiO₂ no interior de uma matriz mesoporosa (PVG[®]) e sua posterior decoração com nanopartículas de Au, compondo um Sistema Químico Integrado. Objetivou-se o estudo da atividade catalítica deste sistema frente à degradação do ácido salicílico na presença de radiação ultravioleta e visível.

METODOLOGIA

Toda a vidraria utilizada foi previamente limpa e descontaminada com solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 4:1) e água régia (HNO_3 : HCl 1:3).

Preparo do PVG®

Foram preparados discos de PVG® (8 x 8 x 1 mm) com auxílio de disco diamantado em equipamento de corte, sendo posteriormente polidos com lixa d'água. Os discos foram tratados por imersão em HCl 2 mol.L⁻¹ por 30 minutos e em acetona por 30 minutos. Após esse procedimento, as lâminas foram aquecidas em uma estufa (120°C/2h) e passaram por tratamento térmico sob atmosfera anidra (550°C/72h). Elas foram retiradas do forno a 100°C e mantidas em dessecador a vácuo.^[5]

Di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de Titânio (IV)

O precursor metalorgânico di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de Titânio (IV) foi sintetizado a partir de 0,036 mol de n-propóxido de titânio (IV), 0,072 mol de ácido 2-etilhexanoico e 0,036 mol de etanol anidro, sob refluxo em atmosfera anidra a 100°C por 5h.^[5] Foi obtido um líquido âmbar, que foi então destilado a vácuo para remoção do solvente e de subprodutos. Por análise termogravimétrica foi determinada a quantidade de TiO_2 obtida pela pirólise do precursor.

Ciclos de Impregnação e Decomposição (CIDs)

As lâminas de PVG® previamente tratadas foram imersas por 24h em solução 0,75 mol.L⁻¹ de TiO_2 em hexano. Elas foram então lavadas abundantemente com hexano e passaram por tratamento térmico em duas etapas: eliminação do solvente (140°C/2h) e pirólise (750°C/8h). As lâminas foram retiradas do forno a 100°C e mantidas em dessecador a vácuo até atingirem temperatura ambiente, sendo depois pesadas.^[5] Essas etapas em conjunto compreenderam um Ciclo de Impregnação e Decomposição (CID). Foram preparadas lâminas que passaram por 3, 5, 7 e 10 CIDs, todas elas submetidas à mesma quantidade de tratamentos térmicos. Para as análises na forma de pó, foram maceradas amostras em almofariz e pistilo de ágata.

Deposição de ouro

Após todas as etapas de tratamento térmico, as lâminas foram submetidas à deposição de ouro. Foram estudadas 3 rotas de deposição: com NaBH_4 e com ureia. No primeiro caso, as lâminas foram imersas em solução 0,02 mol.L⁻¹ de HAuCl_4 por 8h e depois lavadas abundantemente com água destilada. Após essa etapa, elas foram depositadas em solução 0,01 mol.L⁻¹ de NaBH_4 por 30 minutos. A deposição com ureia envolveu a imersão das lâminas em solução 0,02 mol.L⁻¹ de HAuCl_4 e ureia por 8h, lavagem com água destilada e imersão por 30 minutos em água destilada a 80°C. Após essas etapas, as lâminas de ambas as rotas de deposição passaram por tratamento térmico a 100°C *overnight*, adquirindo coloração roxo escuro.^[8,9] Para as análises na forma de pó, foram maceradas amostras em almofariz e pistilo de ágata.

Ensaio catalítico

Foram planejados quatro ensaios catalíticos: branco (no escuro), com radiação UV, com radiação visível e com radiação UV-Visível a fim de avaliar tanto a atividade catalítica do sistema quanto o efeito das nanopartículas de ouro na fotocatalise plasmônica e na degradação do ácido salicílico

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanopartículas de TiO_2

As nanopartículas foram caracterizadas por DRS (no intervalo de 200 a 800 nm), DRX (modo de passo, com velocidade de 0,02° (2 θ)/10 s), TEM e Raman (laser de He-Ne λ = 633 nm). Os resultados obtidos para cada uma dessas análises são discutidos abaixo.

As imagens de microscopia eletrônica permitem verificar a cristalinidade das nanopartículas em contraste à matriz amorfa, assim como seus planos cristalinos (Figura 1 à direita). Devido à grande quantidade de material amorfo e ao pequeno tamanho das nanopartículas de 3, 5 e 7 CIDs, não foi possível medir sua distribuição de tamanho com suficiente grau de precisão. Porém, para as partículas de 10 CIDs, o tamanho médio de partícula obtido foi de $4,6 \pm 0,9$ nm.

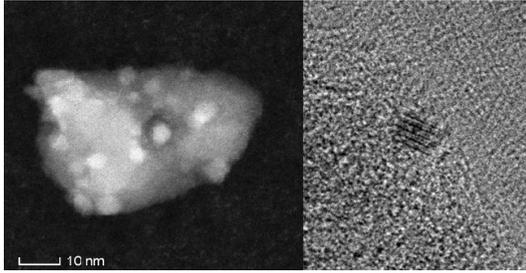


Figura 1: Imagem de campo escuro TEM (à esquerda) de nanopartículas de TiO_2 (mais claras) suportadas na matriz de sílica com 10 CIDs. À direita é possível visualizar os planos cristalinos do TiO_2 .

A difratometria de Raios-X (Figura 2a) permitiu confirmar a presença dos picos característicos da titânia cristalina em suas formas anatase ($2\theta = 25^\circ$, plano 101) e rutilo ($2\theta = 28^\circ$, plano 110), com um halo amorpho centrado em $2\theta = 21^\circ$ condizente com a matriz de sílica. Embora não tenha sido possível determinar o tamanho das partículas de todos os grupos de CIDs por microscopia, os difratogramas de Raios-X apresentam um aumento da intensidade do pico referente à fase anatase com o aumento do número de CIDs, o que indica que houve um crescimento do raio das partículas com as etapas sucessivas de impregnação e decomposição. A espectroscopia Raman é uma importante ferramenta para avaliar os efeitos da redução de tamanho, como descrito pelo Modelo de Confinamento de Fônons (MCF). Com a redução do tamanho dos cristalitos, ocorre um desvio para o azul (*blue-shift*) do deslocamento Raman^[1,6]. Uma vez que o TiO_2 anatase *bulk* apresenta deslocamento Raman da banda relacionada ao modo E_g em cerca de 144 cm^{-1} , os resultados obtidos para as nanopartículas corroboram com a evidência do DRX de que, com uma menor quantidade de ciclos, são formadas partículas menores. Devido aos efeitos da redução de tamanho, é esperado que haja um aumento no valor da energia de band-gap do TiO_2 , tipicamente 3,2 eV no *bulk*. De fato, os espectros de reflectância difusa concordam com essa avaliação, apresentando um máximo de 3,7 eV para as nanopartículas de 5 CIDs (Figura 3).

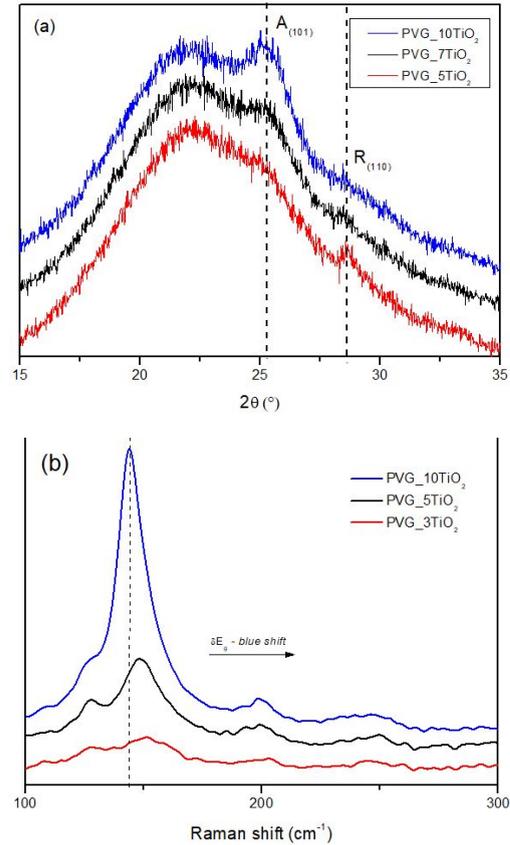


Figura 2: (a) Difratograma de Raios-X por número de CIDs. (b) Espectro Raman por número de CIDs, a linha pontilhada indica o deslocamento da banda do modo E_g para o TiO_2 *bulk* ($\sim 144 \text{ cm}^{-1}$)

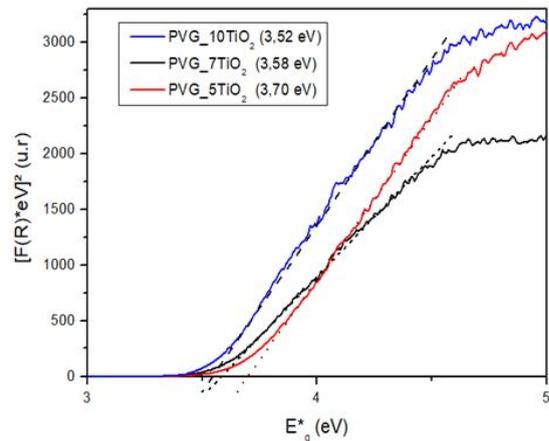


Figura 3: Estimativa dos valores de energia de band-gap em eV obtidos pela equação de Kubelka-Munk.

Nanopartículas de Au

Após a deposição das nanopartículas de Au ao sistema PVG®-TiO₂ pelos dois diferentes métodos, as amostras foram analisadas por TEM e DRS. Visualmente é possível notar uma diferença de coloração entre as amostras de cada uma das rotas de deposição (Figura 4c), o que, por si só, já sugere uma diferença no valor da banda plasmon e, portanto, uma diferença de tamanho entre as partículas nucleadas por um ou outro método.

As microscopias permitiram calcular o tamanho das nanopartículas (mais brilhantes), como apresentado na Tabela 1 abaixo. Em ambos os casos, as partículas de ouro tiveram tamanho maior que as partículas de TiO₂ por 10 CIDs. Além disso, o desvio padrão foi relativamente elevado devido à baixa quantidade de partículas depositadas, o que diminui a precisão das medidas de tamanho. Assim, mesmo que a análise visual sugira uma diferença de tamanho das partículas, a elevada imprecisão das medidas de tamanho não permite afirmar, por meio das microscopias, que as partículas depositadas por NaBH₄ são menores que as partículas depositadas pela ureia, pois os valores se encontram na faixa de erro da análise.

Tabela 1: tamanho das nanopartículas obtidas em cada método de deposição

Método de deposição	Tamanho das nanopartículas (nm)
NaBH ₄	4,9 ± 1,6
Ureia	6,5 ± 1,3

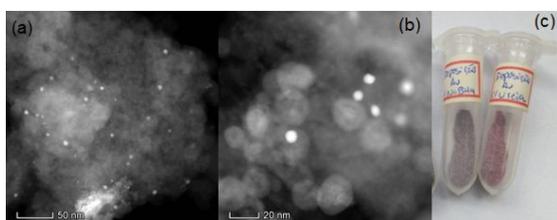


Figura 4: (a) imagem de campo escuro TEM das nanopartículas de ouro depositadas com NaBH₄, (b) imagem de campo escuro TEM das nanopartículas de ouro depositadas com ureia, (c) amostras do sistema químico integrado com deposição por NaBH₄ (à esquerda) e com deposição por ureia (à direita).

No entanto, ao realizar a espectroscopia de reflectância difusa (Figura 5), observa-se que a banda plasmon das nanopartículas depositadas pela ureia possui um maior valor

energético (2,34 eV) do que as nanopartículas depositadas por NaBH₄ (2,28 eV).

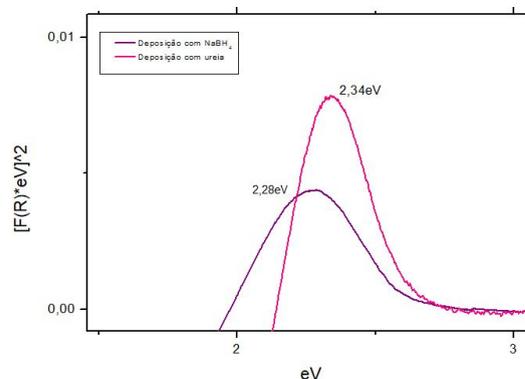


Figura 5: Estimativa dos valores de energia da banda plasmon para a deposição com NaBH₄ (em roxo) e com ureia (em rosa) em eV obtidos pela equação de Kubelka-Munk.

O valor da banda plasmon sofre desvios para maiores valores energéticos (*red-shift*) com o aumento da nanopartícula de metal nobre^[7]. Assim, o espectro de reflectância difusa sugere que as nanopartículas depositadas por ureia, as quais apresentam maior valor da banda plasmon, possuem de fato um tamanho maior que as nanopartículas depositadas por NaBH₄.

A maior intensidade e o menor alargamento da banda plasmon da ureia, quando comparada à banda plasmon do NaBH₄, possui, possivelmente, relação com o fato de que as nanopartículas depositadas pela ureia apresentaram menor desvio padrão relativo de tamanho (Tabela 1).

Lâmpadas

Um dos fatores diretamente associados com a atividade catalítica na fotocatalise é a intensidade da radiação incidente. Por isso, foram obtidas medidas fluorimétricas de intensidade da luz para a lâmpada de Hg (com filtro visível e filtro UV) a 20 cm e para os LEDs vermelho, verde e azul a 5 cm, distâncias essas relacionadas ao desenho da caixa fotorreatora. Uma vez que os LEDs apresentaram intensidade muito maior que a lâmpada de Hg com filtro UV, além de maior colimação da radiação, optou-se por utilizá-los como fonte de radiação visível nos experimentos.

Ademais, o LED verde apresentou maior intensidade de radiação na mesma região da banda plasmon das nanopartículas de ouro (Figura 6), sendo assim escolhido devido à sua ressonância com o plasmon, o que deve aumentar os efeitos da nanopartícula de ouro

sobre a atividade catalítica em razão da LSPR.

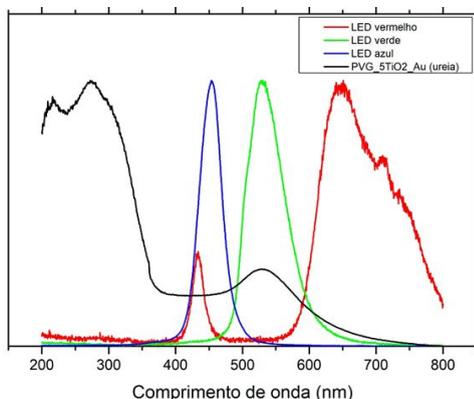


Figura 6: Comparação entre os comprimentos de onda dos LED azul, verde e vermelho e a banda plasmon das nanopartículas de ouro depositadas pela ureia.

CONCLUSÃO

A síntese das nanopartículas de TiO_2 em um suporte mesoporoso possibilitou a redução dos fenômenos de agregação e do envelhecimento de Ostwald, permitindo formar partículas com dimensões bastante reduzidas ($4,6 \pm 0,9$ nm) quando comparadas àquelas obtidas livremente (~ 32 nm)^[4], devido, entre outros fatores, à restrição de tamanho imposta pelos poros do PVG®. Além disso, a alta estabilidade térmica da matriz possibilitou que fossem feitos múltiplos ciclos de impregnação e decomposição a temperaturas elevadas, o que também demonstra a estabilidade térmica das nanopartículas obtidas por esse método.^[5,10] Com o aumento do número de CIDs, o tamanho também aumentou, sendo que as partículas menores (com menor número de CIDs) apresentaram um maior *blue-shift* para o modo E_g do TiO_2 no espectro Raman.

Os resultados obtidos por DRS para a deposição de ouro demonstraram que as nanopartículas depositadas por NaBH_4 foram menores que aquelas depositadas pela ureia. No entanto, a segunda possibilitou a formação de partículas com menor distribuição de tamanho. Vale salientar que, em ambos os casos, não foi obtida quantidade significativa de partículas, sendo este um parâmetro possível de reavaliação caso o sistema não apresente aumento satisfatório da atividade catalítica na região UV-vis.

Por fim, a lâmpada de LED verde se apresentou como a melhor fonte de radiação visível para a posterior condução dos ensaios catalíticos de degradação do ácido salicílico.

As etapas de ensaios catalíticos ainda serão realizadas e devem ser determinantes para investigar o efeito do tamanho de cristalito do TiO_2 e da presença das nanopartículas de Au sobre a atividade catalítica.

REFERÊNCIAS

- [1] STRAUSS, M.; MAZALI, I. O. Efeito da nanoestruturação de óxidos semicondutores suportados em matrizes mesoporosas sobre a atividade fotocatalítica. [s. l.]: [s.n.], 2012. Tese - Instituto de Química, Unicamp.
- [2] PERCIANI DE MORAES, N.. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono. 2019. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.
- [3] INAGAKI, C.S., MAZALI, I.O., ALFAYA, A.A.S., Utilização de compósito nanoestruturado $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ na fotodegradação de corantes têxteis com luz solar natural, Quim. Nova, Vol. 38, No. 8, 1037-1043, 2015.
- [4] MAZALI, I. O., ALVES, O. L., Characterization of nanosized TiO_2 synthesized inside a porous glass-ceramic monolith by metallo-organic decomposition process, J. Phys. Chem. Solids, v.66, p.37, 2005.
- [5] CORRÊA, D. N.; MAZALI, I. O. Síntese de nanopartículas de óxidos semicondutores tipo carvão-casca em ambiente confinado. [s. l.]: [s.n.], 2009. Dissertação - Instituto de Química, Unicamp.
- [6] SILVA, J. M. S., MAZALI, I. O.,. Size controlled synthesis of highly dispersed anatase/rutile nanoparticles with photocatalytic activity toward salicylic acid degradation. RSC Advances, 19 abr. 2012;
- [7] ZHANG, X. et al. Plasmonic Photocatalysis. IOPscience, 04 mar. 2013;
- [8] DE BARROS SANTOS, E., MAZALI, I. O.. Proof of concept for a passive sampler for monitoring of gaseous elemental mercury in artisanal gold mining. Sci Rep 7, 16513 (2017);
- [9] ZANELLA, R et al. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO_2 . J. Phys. Chem., B 2002, 106, 7634-7642, 23 maio 2002.;
- [10] MAZALI, I.O., ALVES, O.L.. Size-controllable synthesis of nanosized- TiO_2 anatase using porous Vycor glass as template, Journal of Nanoparticle Research (2006) 8: 141–148.