NANOCUBOS OCOS DA LIGA Ag/Au REVESTIDO COM FILME ULTRAFINO DE TiO_2 PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE PLASMÔNICA

Palavras-Chave: FOTOCATÁLISE, NANOPARTÍCULA, QUÍMICA VERDE

Autores/as:

GEOVANA GEANINE PADOVANI [INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP]

Prof. Dr. ITALO ODONE MAZALI (orientador/a) [INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP]

INTRODUÇÃO

O presente projeto trata-se do estudo da capacidade fotocatalítica de um óxido semicondutor muito conhecido e utilizado, o dióxido de titânio, depositado sobre uma nanopartícula metálica de morfologia cúbica oca composta de uma liga metálica de prata e ouro.

Apesar de ser muito utilizado, o dióxido de titânio apresenta limitações em seu uso, uma vez que para atuar como fotocatalisador, necessita de uma fonte de energia alta, provindas de radiações de baixo comprimento de onda. Considerando o sol como uma fonte de radiação, o dióxido de titânio sozinho utiliza apenas 4% de todo o espectro de luz emitido pelo sol que chega até nós (Figura 1). Com isso, para obter um maior desempenho do catalisador sob a luz solar, a estratégia que o projeto propõe é juntar este óxido a uma nanopartícula de metal nobre. Assim, através do contato entre ambos e das propriedades que as nanopartículas metálicas de metal nobre nos fornecem, o dióxido de titânio é capaz de aproveitar a radiação natural do sol na região do visível para catalisar a quebra de moléculas muito estáveis.

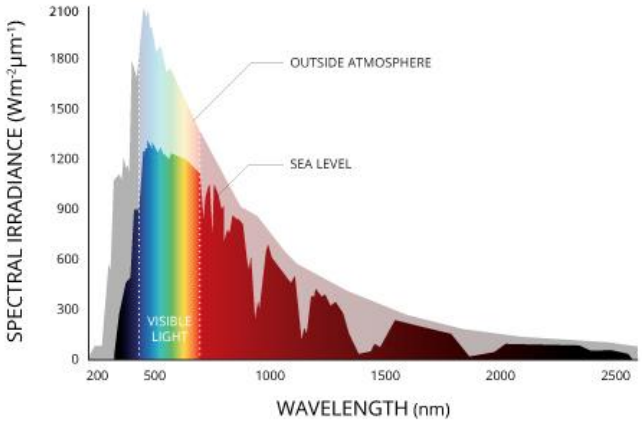

Figura 1: Espectro da radiação solar.

Dessa forma, essa nanopartícula resultante poderia ser aplicada, por exemplo, como uma etapa no tratamento de água. Isso porque é de nosso conhecimento que no tratamento convencional de água atual, moléculas estáveis como fármacos que apresentam-se dissolvidos na água não são retidos nas etapas do tratamento de água. Além disso, a fotocatálise permitiria a mineralização completa dessas moléculas, ou seja, promovendo a degradação completa da molécula, resultando somente em água e dióxido de carbono, moléculas não agressivas e tóxicas para o meio ambiente, diferentemente de outras moléculas que podem ser formadas durante o processo de outros tipos de catálise.

Diante do exposto, nota-se que a nanopartícula proposta está alinhada aos princípios da química verde. Isso porque, além da mineralização completa, a nanopartícula apresenta alta reciclabilidade, não depende de solventes orgânicos perigosos para o meio ambiente (uma vez o solvente utilizado é a água) e ainda utiliza da radiação natural para promover a catálise.

Durante os meses que o projeto foi desenvolvido, foi realizado um trabalho de revisão bibliográfica em que se pode notar a eficiência dos fotocatalisadores híbridos metal-semicondutor em diferentes morfologias e suas respectivas taxas de eficiência, sendo este outro ponto a ser estudado. Através de estudos eletromagnéticos, sabe-se que há um aumento do campo eletromagnético local em locais de menor área, onde o campo se concentra. Se a morfologia da nanopartícula auxilia no aumento dos *hot spots*, ou seja, aumento dos pontos na nanopartícula em que o campo eletromagnético se intensifica com a incidência de radiação, consequentemente, temos maiores respostas catalíticas nesses pontos. Por este motivo, a nanopartícula escolhida é um cubo, em que contamos com 8 vértices, em que cada um contribui para o aumento do campo eletromagnético local.

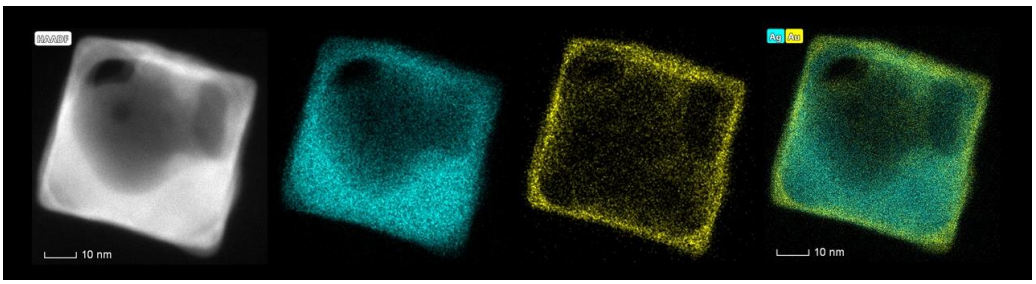

Figura 2: Nanopartículas metálicas oca da liga Ag/Au sintetizadas antes da pandemia.

Dessa maneira, o objetivo principal do projeto é a síntese e caracterização deste material e posterior aplicação e comparação com outras morfologias. Devido a pandemia de Covid-19 e as consequentes restrições às atividades presenciais, o trabalho realizado durante o período teve foco em uma revisão bibliográfica. Nesse período, foram estudados os métodos de preparação da nanopartícula e os mecanismos envolvidos no processo de fotocatálise plasmônica.

METODOLOGIA

Devido à pandemia de Covid-19 durante a realização de grande parte do projeto, o foco do projeto foi em uma revisão bibliográfica e no estudo do mecanismo da fotocatálise plasmônica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O mecanismo da fotocatálise plasmônica ocorre a partir de 5 etapas independentes: (I) Transferência dos reagentes para a superfície do fotocatalisador; (II) Adsorção dos reagentes; (III) Reações redox na fase adsorvida; (IV) Dessorção dos produtos da superfície do fotocatalisador; (V) Transferência dos produtos para longe da superfície. As propriedades da nanopartícula metálica como a banda plasmônica de superfície localizada (LSPR), transferência rápida no metal, armadilha de portadores de carga, alta área superficial e aumento da temperatura local, em companhia à junção de Schottky, que aparece do contato entre a nanopartícula e o semicondutor, são influentes na etapa III do processo.

Considerando uma amostra de TiO_2 do tipo *n* em contato com a nanopartícula metálica, a ressonância entre a luz incidente e a banda LSPR da nanopartícula faz com que os elétrons da NP oscilem causando uma maior excitação de elétrons e buracos. Com o contato, aparece uma região de carga espacial no TiO_2 e aos arredores do Au, que faz com que os elétrons se difundam do semicondutor em direção ao metal, criando-se uma região sem portadores de carga livres (Figura 3). A separação dos elétrons e buracos resulta em um campo eletromagnético que aponta para o ouro, o que causa a supressão dos movimentos dos portadores de carga. Assim, devido a separação de cargas, os aceptores e doadores que estão na solução conseguem realizar as reações redox antes que os pares se recombinem.

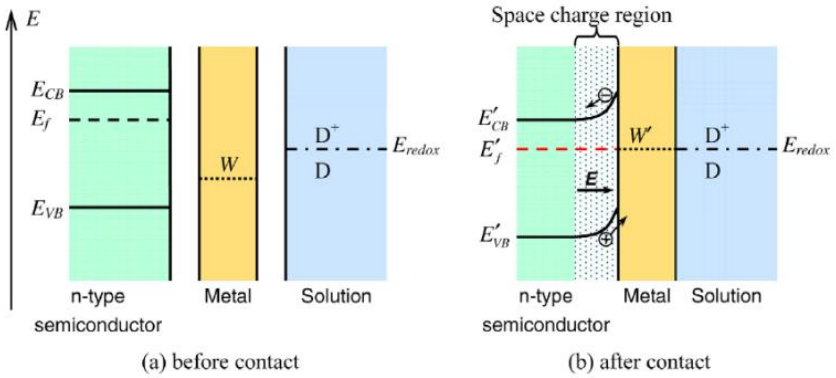

Figura 3: Diagramas de energia antes (a) e depois (b) do contato entre a nanopartícula metálica e o semicondutor.

O mecanismo da fotocatálise plasmônica pode atuar em diversos tipos de reações. Entre elas, a degradação de poluentes orgânicos, fixação de N_2, processos de redução para CO_2, produção de H_2 a partir da quebra da molécula de água, entre outras. Observou-se na literatura fotocatalisadores baseados em TiO_2 que tem capacidade de degradar diversas classes de poluentes, como compostos organoclorados, organofosforados, bisfenóis policlorados e compostos fenólicos (Tabela 1).

Através da revisão bibliográfica foi possível observar a eficiência dos fotocatalisadores híbridos de TiO_2 em contato com nanopartículas de Au e/ou Ag. A Tabela 2 apresenta algumas das eficiências encontradas considerando cada condição de experimento.

A partir dela, é possível observar o sucesso das reações de fotocatálise. Apesar de neste projeto não ter sido possível observar a eficiência para o fotocatalisador em questão, espera-se um resultado positivo.

Tabela 1: Valores de potencial padrão de redução para algumas das possíveis reações fotocatalíticas que podem ocorrer em fotocatalisadores baseados em TiO_2.

Sl. No.	Reactions	E^o (V) versus NHE (pH = 0)
	Photocatalytic hydrogen generation	
1.	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (g)	0
2.	$2H_2O$ (aq) $+ 4h^+ \rightarrow O_2$ (g) $+ 4H^+$	1.23
	Photocatalytic CO_2 reduction	
3.	$2CO_2$ (g) $+ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2C_2O_2$ (aq)	−0.48
4.	CO_2 (g) $+ 2H^+ + 2e^- \rightarrow$ HCOOH (aq)	−0.19
5.	CO_2 (g) $+ 2H^+ + 2e^- \rightarrow$ CO (g) $+ H_2O$	−0.12
6.	CO_2 (g) $+ 4H^+ + 4e^- \rightarrow$ HCHO (aq) $+ 2H_2O$	−0.07
7.	CO_2 (g) $+ 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4$(g) $+ 2H_2O$	0.17
8.	CO_2 (g) $+ 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH$ (aq) $+ H_2O$	0.03
9.	$2CO_2$ (g) $+ 8H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4$ (g) $+ 12OH^-$	0.07
10.	$2CO_2$ (g) $+ 9H_2O + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH$ (aq) $+ 12\ OH^-$	0.08
11.	$3CO_2$ (g) $+ 13H_2O + 18e^- \rightarrow C_3H_7OH$ (aq) $+ 18OH^-$	0.09

Tabela 2: Fotocatalisadores e suas respectivas eficiências de acordo com a molécula alvo e condições do experimento

Nanopartícula	Molécula poluente ou objetivo do trabalho	Eficiência do fotocatalisador	Referência
Au/TiO_2	Azul de metileno (AM)	Degradação de 97% em 150 minutos de irradiação com luz visível	(CELEBI et al., 2021)
Nanopartículas de diferentes teores de Au decoradas com esferas ocas de TiO_2	R6G	NP com 5% Au degradou 96,9% do R6G em 30 minutos	(FU et al., 2020)
Nanofibras de TiO_2 decoradas com Au	Rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM)	Degradou 81% de RhB em 1h e 100% após 3h de experimento. Degradou 88% do AM sob 3h de irradiação solar	(TANG et al., 2021)
Au/Ag-TiO_2	Ácido salicílico	O artigo não apresenta as porcentagens, mas pontua que a atividade fotocatalítica do Au/Ag-TiO_2 preparados a partir do método A (adição da solução coloidal de NP diretamente ao sol no processo sol-gel ao invés de adicionar a água deionizada) tem maior área superficial e, portanto, melhor performance.	(SADRIEYEH; MALEKFAR, 2018)

BIBLIOGRAFIA

AU, L. et al. Synthesis and optical properties of cubic gold nanoframes. **Nano Research**, v. 1, n. 6, p. 441–449, 2008.

BUSO, D. et al. Gold nanoparticle-doped TiO_2 semiconductor thin films: Gas sensing properties. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 23, p. 3843–3849, 2008.

CELEBI, N. et al. Ligand-free fabrication of Au/TiO_2 nanostructures for plasmonic hot-electron-driven photocatalysis: Photoelectrochemical water splitting and organic-dye degredation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 860, p. 157908, abr. 2021.

CHADHA, T. S. et al. **Gold Nanocage Coupled Single Crystal TiO2 Nanostructures for Near-Infrared Water Photolysis**.

CHAN, S. C.; BARTEAU, M. A. Preparation of highly uniform Ag/TiO_2 and Au/TiO_2 supported nanoparticle catalysts by photodeposition. **Langmuir**, v. 21, n. 12, p. 5588–5595, 2005.

CHEN, J. et al. Improved Photocatalytic Activity of Shell-Isolated Plasmonic Photocatalyst Au@SiO_2 / TiO_2 by Promoted LSPR. 2012.

FENG, Y. et al. Differential photothermal and photodynamic performance behaviors of gold nanorods, nanoshells and nanocages under identical energy conditions. **Biomaterials Science**, p. 1448–1462, 2019.

FU, H. et al. Au modified nanosheet-branched TiO_2 hollow spheres exhibiting superior performance of adsorption and solar-light-driven photocatalysis. **Powder Technology**, v. 376, p. 593–603, out. 2020.

HAMPEL, B. et al. The Influence of the Ratio of Au and Pt Nanoparticles in Ternary Composites with TiO2. **Metals**, v. 11, n. 4, p. 628, 13 abr. 2021.

JOO, J. H.; KIM, B.-H.; LEE, J.-S. Synthesis of Gold Nanoparticle-Embedded Silver Cubic Mesh Nanostructures Using AgCl Nanocubes for Plasmonic Photocatalysis. **Small**, v. 13, n. 43, p. 1701751, nov. 2017.

KARUNAKARAN, C.; NAUFAL, B.; GOMATHISANKAR, P. Efficient Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid by Bactericidal ZnO. **대한화학회지**, v. 56, n. 1, p. 108–114, 20 fev. 2012.

KRAJCZEWSKI, J.; KUDELSKI, A. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. v. 7, n. June, p. 1–6, 2019.

KUMAR, A. et al. Recent Advances in Plasmonic Photocatalysis Based on TiO_2 and Noble Metal Nanoparticles for Energy Conversion, Environmental Remediation, and Organic Synthesis. **Small**, p. 2101638, 15 ago. 2021.

LASSITER, J. B. et al. Reshaping the plasmonic properties of an individual nanoparticle. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4326–4332, 2009.

LI, C. J. et al. Photocatalytic Activities Enhanced by Au-Plasmonic Nanoparticles on TiO_2 Nanotube Photoelectrode Coated with MoO 3. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, p. 10–15, 2017a.

LI, J. F. et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. **Nature**, v. 464, n. March, p. 392–395, 2010.

LI, J. F. et al. Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 7, p. 5002–5069, 2017b.

NAZEMI, M.; EL-SAYED, M. A. Plasmon-enhanced photo(electro)chemical nitrogen fixation under ambient conditions using visible light responsive hybrid hollow Au-Ag_2O nanocages. **Nano Energy**, v. 63, p. 103886, set. 2019.

QIN, G. et al. Rational fabrication of plasmonic responsive N-Ag-TiO_2-ZnO nanocages for photocatalysis under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 885–899, jan. 2019.

SADRIEYEH, S.; MALEKFAR, R. Photocatalytic performance of plasmonic Au/Ag-TiO_2 aerogel nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 489, p. 33–39, jun. 2018.

SAGADEVAN, S. et al. Improved antimicrobial efficacy and photocatalytic performance of gold decorated titanium dioxide nanohybrid. **Optik**, v. 224, p. 165515, dez. 2020.

SKRABALAK, S. E. et al. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. **Nature Protocols**, v. 2, n. 9, p. 2182–2190, 2007.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO_2/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 15, p. 4943–4950, 2004.

TANAKA, A. et al. Preparation of Au/TiO_2 with metal cocatalysts exhibiting strong surface plasmon resonance effective for photoinduced hydrogen formation under irradiation of visible light. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 79–85, 2013.

TANG, K. Y. et al. Gold-decorated TiO_2 nanofibrous hybrid for improved solar-driven photocatalytic pollutant degradation. **Chemosphere**, v. 265, p. 129114, fev. 2021.

WANG, P. et al. Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 28, p. 9813–9825, 2012.

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