



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Filmes de Nanopartículas de TiO_2 e Óxido de Grafeno para Fotocatálise

Ítalo Azevedo Costa

Orientador: Leonardo G. Paterno

Brasília, DF
(2016)



Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Filmes de Nanopartículas de TiO_2 e Óxido de Grafeno para Fotocatálise

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), IQ-UnB, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, sob orientação do Prof. Dr. Leonardo G. Paterno.

Ítalo Azevedo Costa

Brasília, DF
(2016)

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Ítalo Azevedo Costa**, matrícula nº **14/0106201**, intitulada "**Filmes de Nanopartículas de TiO_2 e Óxido de Grafeno para Fotocatálise**", apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 23 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Profª Drª Maryene Alves Camargo
Membro Titular (IQ/UnB)

Profª Drª Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian
Membro Titular (IF/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 23 de fevereiro de 2016.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo que tenho e conquistei, depois a todos os cientistas que vieram antes de mim, principalmente aos químicos, por todas as descobertas e não descobertas que me fascinam e encantam. Agradeço a todos os meus professores, desde o ensino fundamental, médio e universitário. Entre eles, agradeço principalmente o Prof. Alexandre G. S. do Prado que me ensinou pelo exemplo e contraexemplos como melhorar meu caráter e a me apaixonar cada dia mais pela Química.

À Prof^{ca}. Maria José, por me aceitar na família LabPol e a todos da família LabPol, principalmente ao Cleiton e Priscila pelas ajudas nas análises. Também ao CNANO, principalmente o Luiz Miguel pelas inúmeras análises de Raman, aos Institutos de Biologia e o Departamento de Engenharia Mecânica da UnB a pelas análises de MEV/MET/DH/ZETA, ao laboratório AQQUA pelas análises de UV-vis, Instituto de Química e a Capes pelo apoio material, financeiro e intelectual.

Aos meus amigos que me atrapalharam mais do que me ajudaram, mas que independentemente de tudo sempre me ajudaram a ter os pés no chão, ensinando-me que não há pancada que a vida te dê que eles não possam piorar. À minha namorada Rhaysa que me ajudou no que pôde, incluindo minha falta de habilidade total com construção de figuras.

À minha família, principalmente tia, avó e mãe, que me acolheram e acolhem, ensinam, amam e a quem devo todo carinho, respeito e amor. E uma dedicatória especial a minha mãe, Dona Antônia, mulher trabalhadora, honesta, que sempre me mostrou o poder e a importância da educação. Ela me ensinou também que mesmo vindo de escola pública poderia obter o título de mestre pela maior universidade do centro-oeste brasileiro.

E por fim ao pai eterno do nosso grupo, que assim como o nome já diz veio predestinado a ser um pai, amigo, que nos disciplina, educa, orienta e desorienta como todo excelente orientador.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Dióxido de Titânio.....	3
2.2 Grafeno e óxido de grafeno.....	8
2.3 Propriedades e aplicações de sistemas híbridos TiO ₂ /GO.....	9
2.4 Filmes automontados de TiO ₂ e GO.....	11
2.5 Nanopartículas de prata.....	12
2.6 Efeito SERS.....	14
3. Materiais e métodos	16
3.1 Materiais.....	16
3.2 Síntese das np-TiO ₂	16
3.3 Preparo do GO.....	16
3.4 Redução química do GO para RGO.....	17
3.5 Deposição dos filmes np-TiO ₂ /GO.....	17
3.6 Sinterização dos filmes np-TiO ₂ /GO e np-TiO ₂ /RGO.....	17
3.7 Fotodeposição de np-Ag.....	19
3.8 Estudo do efeito SERS.....	20
3.9 Fotodegradação de corante.....	21
3.10 Caracterização dos nanomateriais e filmes.....	22
4. Resultados e discussão	24
4.1 Caracterização dos Nanomateriais.....	24
4.1.1 Nanopartículas de TiO ₂ (np-TiO ₂).....	24
4.1.2 Óxido de grafeno (GO).....	29
4.1.3 Propriedades coloidais.....	34
4.2 Deposição e caracterização dos filmes np-TiO ₂ /GO.....	35
4.2.1 Deposição e caracterização estrutural.....	35
4.2.2 Morfologia dos filmes np-TiO ₂ /GO.....	41

4.2.3 Estudo da deposição de filmes de com np-TiO ₂ GO RGO.....	43
4.2.4 Propriedades dos filmes np-TiO ₂ /GO np-TiO ₂ /RGO.....	45
4.3 Fotodeposição de np-Ag Sobre filmes np-TiO ₂ /GO.....	48
4.3.1 Estudo da arquitetura dos filmes na fotodeposição de np-Ag.....	48
4.3.2 Cinética e equilíbrio de fotodeposição.....	51
4.3.3 Morfologia de np-Ag fotodepositada.....	57
4.4 Aplicação em SERS de np-Ag fotodepositada.....	60
4.5 Fotodegradação de corante.....	64
5. Conclusões.....	67
6. Perspectivas.....	68
7. Bibliografia.....	69

Índice de figuras

Figura 1. Ilustração das formas cristalinas rutilo e anatase. A célula unitária da fase anatase tem dimensões $a = b = 4,587 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$	4
Figura 2. Ilustração esquemática para a produção de hidrogênio a partir da clivagem fotocatalítica da água.....	5
Figura 3. Célula fotoeletroquímica desenvolvida por Fujishima e Honda para a fotólise da água usando foto eletrodo de TiO_2	7
Figura 4. Efeitos do tamanho da partícula e defeitos na atividade fotocatalítica.....	7
Figura 5. Preparo do óxido de grafeno reduzido. Os átomos de oxigênio são destacados em vermelho. Os átomos de carbono são representados em preto.....	9
Figura 6. Esquema de deposição das bicamadas de $\text{np-TiO}_2/\text{GO}$	18
Figura 7. Foto da câmara para fotossíntese de np-Ag	19
Figura 8. Esquema do arranjo experimental utilizado nos testes de SERS. (A) gotas de $10 \mu\text{L}$ secas sobre substratos; (B) gota irradiada por laser ($632,8 \text{ nm}$).....	21
Figura 9. Espectro de absorção UV-vis e fotografia da solução coloidal.....	24
Figura 10. Espectro de FTIR da amostra seca da solução np-TiO_2	25
Figura 11. Espectros de espalhamento Raman das np-TiO_2	26
Figura 12. Difratoograma de raios-X do pó de TiO_2 com indicação dos pico de reflexão.....	27
Figura 13. Micrografia de MET das np-TiO_2	28
Figura 14. Espectro de absorção UV-vis e fotografia da solução de GO.....	29
Figura 15. Espectro FTIR da amostra de GO.....	30
Figura 16. Espectro de espelhamento Raman (A) do grafite, (B) GO e (C) RGO.....	31
Figura 17. Difratoograma de raios-X (A) grafite, (B) óxio de grafite e (C) GO.....	32
Figura 18. Micrografias de MET para a amostra de GO preparadas com coloides de concentrações diferentes, (A) diluído, (B) concentrado.....	33
Figura 19. Ilustração de um modelo de arquitetura dos filmes $\text{np-TiO}_2/\text{GO}$	35
Figura 20. A) Espectros de UV-vis das bicamadas $\text{np-TiO}_2/\text{GO}$; B) variação da absorbância do filme em 234 nm como função do número de bicamadas.....	37
Figura 21. Espectro de espalhamento Raman (A) np-TiO_2 , (B) GO e (C) $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}$	39

Figura 22. A) Espectros de FTIR comparativo do GO (preto), np-TiO ₂ (azul) e filme (np-TiO ₂ /GO) ₅₀ (amarelo escuro). B) Comparativo dos espectros de FTIR np-TiO ₂ (azul) e filme (np-TiO ₂ /GO) ₅₀ (amarelo escuro).....	40
Figura 23. Microscopia MEV do filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ , com diferentes aumentos. A) 1000x (escala 10 μm), B) 20000x (escala 1 μm), C) 40000x (escala 100 nm), D) 30000x (escala 100nm).....	42
Figura 24. Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes (np-TiO ₂ /GO) ₁₀	43
Figura 25. Evolução da absorbância dos filmes np-TiO ₂ /GO, em preto, e np-TiO ₂ /RGO, em vermelho, em 239 nm como função do número de bicamadas.....	44
Figura 26. Espectros de espalhamento Raman após sinterização, A) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ e B) (np-TiO ₂ /RGO) ₂₀	45
Figura 27. Espectro de absorção UV-vis das tentativas de redução por UV. A) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ , B) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ sinterizado.....	47
Figura 28. Espectro de espalhamento Raman das tentativas de redução por UV do filme A) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ controle, B) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ após tratamento em etanol, C) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ controle sinterizado, D) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ após tratamento.....	47
Figura 29. Espectros de absorção UV-vis na fotossíntese de prata no filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (15), (np-TiO ₂ /RGO) ₁₀ (15) e (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (15).....	49
Figura 30. A) Espectros de absorção UV-vis para filmes (np-TiO ₂ /GO) _n (15), com n aumentando até 12, B) Comparativo do crescimento na absorbância em 435 nm em função do número de bicamadas.....	50
Figura 31. Espectros de absorção UV-vis obtidos em diferentes tempos de fotodeposição, A) (np-TiO ₂ /GO) ₃ , B) (np-TiO ₂ /GO) ₃ e C) respectivas curvas cinéticas, em azul (np-TiO ₂ /GO) ₃ e em preto (np-TiO ₂ /GO) ₁₀	52
Figura 32. Curvas cinética de fotodeposição de np-Ag sobre filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ em função da concentração de AgNO ₃ , 0,5 mmol.L ⁻¹ , em azul, 1 mmol.L ⁻¹ , em vermelho e 5 mmol.L ⁻¹ , em preto.....	54
Figura 33. A) Isoterma de fotodeposição obtida com diferentes concentrações de AgNO ₃ , com comprimento de onda de 450 nm. B) Forma linear da equação de Langmuir para as np-Ag adsorvida.....	55
Figura 34. Diagrama esquemático de níveis de energia para a fotodeposição de np-Ag.....	56
Figura 35. Fotografia do (A) substrato base, (B) filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ , (C) filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (7) e (D) filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (70).....	57

Figura 36. Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes (A) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ , (B) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (7), (C) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (70).....	58
Figura. 37 Microscopia MEV dos filmes com aumento de 30.000x e escala de 100 nm, (A) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ , (B) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (7), (C) (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (70) e (D) espectro de EDX do filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (70).....	59
Figura 38. Espectro de espalhamento Raman do filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (np-Ag)(7), em preto, e (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (np-Ag)(70), em vermelho.....	61
Figura 39. Espectros de espalhamento Raman da gota de ftalocianina no filme, (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (np-Ag)(70), em vermelho, (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (np-Ag)(7), em preto, e (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ , em azul.....	62
Figura 40. A) Espectros de espalhamento Raman da ftalocianina em diversas concentrações, (B) Intensidade do espalhamento x concentração da ftalocianina, C) Espectros de espalhamento Raman do azul de metileno, D) Intensidade do espalhamento x concentração do azul de metileno.....	63
Figura 41. Espectros UV-Vis adquiridos durante a adsorção e fotodegradação azul de metileno com o filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀	64
Figura 41 Taxa de degradação em função do tempo.....	65

Índice de tabelas

Tabela 1. Degradação fotocatalítica do azul de metileno em solução aquosa por nanocompósitos de grafeno e TiO ₂	11
Tabela 2. Código utilizado e arquitetura do filme.....	23
Tabela 3. Propriedades coloidais do GO, np-TiO ₂ preparados neste trabalho.....	36
Tabela 4. Comparativo do deslocamento dos modos de vibração Raman das partículas em relação ao filme.....	39
Tabela 5. Parâmetros cinéticos para a fotodeposição de np-Ag sobre filmes (np-TiO ₂ /GO) ₃ e (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ . [AgNO ₃] = 5 mmol.L ⁻¹	54
Tabela 6. Parâmetros cinéticos determinados pelo ajuste com equação 10 para a fotodeposição de np-Ag sobre filme (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ com diferentes concentrações de AgNO ₃	54
Tabela 7. Valores das constantes obtidas pela isoterma de Langmuir.....	57
Tabela 8. Dados de rugosidade e espessura dos filmes (np-TiO ₂ /GO) ₁₀	59
Tabela 9. Percentual atômico relativo dos elementos carbono, titânio e prata obtidos por EDX nos filmes (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ , (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (7) e (np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (70).....	61
Tabela 10. Taxa de degradação em função do tempo.....	65

Lista de abreviaturas

- np-TiO₂** – nanopartículas de dióxido de titânio
- GO** – óxido de grafeno
- LbL** – *layer-by-layer*
- np-Ag** – nanopartículas de prata
- SERS** – *surface-enhanced Raman spectroscopy*
- MEV** – microscopia eletrônica de varredura
- BV** – banda de valência
- BC** – banda de condução
- h⁺** – lacuna
- e⁻** – elétron
- h** – constante de Planck
- v** – frequência
- NHE** – eletrodo normal de hidrogênio
- RGO** – óxido de grafeno reduzido
- ALD** – *atomic layer deposition*
- SPR** – *surface plasmon resonance*
- PDAC** – hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio)
- Mw** – massa molar ponderal média
- PSS** – poli(estireno sulfonato de sódio)
- DRX** – difração de raio-X
- FTIR** – *Fourier transform infrared spectroscopy*
- MET** -microscopia eletrônica de transmissão
- EDX** – energia dispersiva de raios-X
- AFM** – *atomic force microscopy*
- SERRS** – *surface enhanced resonance Raman spectroscopy*

Resumo

A fotocatalise em fase heterogênea é uma solução elegante para a conversão da luz solar em energia útil (elétrica, química) com benefícios à economia e ao meio-ambiente. Todavia, a construção de fotocatalisadores eficientes ainda permanece como grande desafio. Neste contexto, esta dissertação de mestrado apresenta o desenvolvimento sob baixo custo de um nanomaterial híbrido formado por nanopartículas de dióxido de titânio (np-TiO₂) e óxido de grafeno (GO) bem como a avaliação das suas propriedades fotocatalíticas. O fotocatalisador foi preparado na forma de filmes ultrafinos pela técnica de automontagem sobre substratos de vidro. Por meio de diferentes técnicas de caracterização - espectroscopias de absorção UV-vis, FT-IR e Raman, difração de raios-X, espalhamento dinâmico de luz, mobilidade eletroforética, microscopias MEV, MET e AFM - foi possível identificar as contribuições de interação eletrostática e ligação covalente entre as np-TiO₂ e o GO para a formação dos filmes, característica até então não abordada em filmes híbridos TiO₂/GO. Em seguida, filmes de np-TiO₂/GO foram empregados como fotocatalisadores para a deposição de nanopartículas de prata (np-Ag) e degradação de corante. Na primeira aplicação, verificou-se que os filmes np-TiO₂/GO são capazes de produzir, sob ação de luz UV (254 nm), filmes de np-Ag de diferentes espessuras, com parâmetros cinéticos e termodinâmicos de fotodeposição controlados pela arquitetura do filme fotocatalisador. Adicionalmente, os filmes np-TiO₂/GO/np-Ag propiciaram um aumento de 10⁴ na intensidade do espectro de espalhamento Raman da ftalocianina de níquel(II). Na segunda aplicação, observou-se que os filmes np-TiO₂/GO são capazes de conduzir a fotodegradação, sob luz UV e visível, do corante azul de metileno a taxas da ordem de 10⁻⁴ - 10⁻³ min⁻¹, comparáveis ou até mesmo superiores aos fotocatalisadores descritos na literatura. Os resultados mostram que a adição de np-Ag, em pequenas quantidades, aumentou a taxa de fotodegradação por meio da extensão da absorção de luz para a região do visível e favorecimento da transferência eletrônica na superfície do filme fotocatalisador.

Palavras chave: TiO₂, óxido de grafeno, filmes automontados, fotocatalise, fotodeposição, nanopartículas de prata, efeito SERS.

Abstract

The heterogeneous photocatalysis is an elegant solution to convert solar light into useful energy (electrical, chemical) with benefits to economy and environment. However, the production of efficient photocatalysts remains a great challenge. Therefore, this dissertation presents the development of a low-cost hybrid nanomaterial made up of titanium dioxide nanoparticles (np-TiO₂) and graphene oxide (GO), and the evaluation of its photocatalytic properties. The photocatalysts were prepared as ultra-thin films deposited via the self-assembly, layer-by-layer technique onto glass substrates. By using different characterization methods - UV-vis absorption, FT-IR and Raman spectroscopies, X-ray diffraction, dynamic light scattering, electroforetic mobility, SEM, TEM and AFM microscopies - it was possible to identify the contributions of electrostatic interaction and covalent bonding between np-TiO₂ and GO to the film formation, something not studied in layer-by-layer hybrid TiO₂/GO films. Afterwards, np-TiO₂/GO films were used as photocatalysts for the deposition of silver nanoparticles (np-Ag) and degradation of dyes. In the first application, it was verified that np-TiO₂/GO films are capable of producing under UV light irradiation (254 nm), np-Ag films of variable thicknesses, while providing kinetics and thermodynamic parameters of photo-deposition controlled by the photocatalysts film architecture. In addition, np-TiO₂/GO/np-Ag films promoted a 10⁴ increase of the Raman signal of nickel(II) phthalocyanine. In the second application, it was observed that np-TiO₂/GO films are capable of driving the photodegradation (UV and visible) of methylene blue at rates of 10⁻⁴ - 10⁻³ min⁻¹, which are comparable and even superior to those achieved with photocatalysts described in the literature. The results show that the addition of np-Ag in small quantities increased the photodegradation rate by means of extension of light absorption into the visible range and enhancement of electron transfer at the photocatalyst's surface.

Key-words: TiO₂, GO, nanomaterials, LbL, photocatalysis, photodeposition, Ag-np, SERS.

1. Introdução

Os combustíveis essenciais à manutenção da vida na Terra, como os alimentos e o oxigênio que respiramos, são produzidos por meio da conversão da energia solar em energia química, a fotossíntese. Nesse processo, a energia solar e matéria-prima abundante (água e dióxido de carbono) são convertidos pelas plantas e bactérias fotossintetizantes em oxigênio e espécies orgânicas reduzidas, que servem de alimento e combustível. Um desafio de longa data é o desenvolvimento de um sistema prático e artificial de fotossíntese que mimetize o biológico, sendo capaz de utilizar a energia solar para promover a conversão de matérias primas abundantes em combustíveis¹. Além disso, a energia elétrica que supre grande parte das atividades humanas atuais, outro combustível essencial, pode ser obtida com os sistemas fotovoltaicos que convertem a luz solar diretamente em eletricidade².

A energia solar é abundante, barata, ambientalmente amigável e geograficamente bem distribuída, especialmente no Brasil. O planeta Terra recebe cerca de 120.000 de terawatts de energia³, um equivalente a 10^4 vezes a atual demanda global que gira em torno de 15 terawatts por ano². Assim, o aproveitamento dessa energia se torna vital, não apenas na conversão direta em energia elétrica, mas também nas inúmeras reações que acontecem por via fotocatalítica, como a produção de hidrogênio a partir da clivagem da água, deposição de metais, remoção de poluentes gasosos, desintoxicação da água, entre outras⁴.

Aproveitando todo esse potencial solar, vários estudos têm sido realizados sobre a fotodegradação de corantes visando sua remoção de efluentes industriais. Até mesmo em pequenas concentrações, os corantes podem ser reconhecidos devido a sua coloração intensa em água. A coloração não é o único problema advindo da poluição por corantes, mas também o mau cheiro, alta demanda química de oxigênio e a toxicidade⁵. Outro impulso para a descontaminação por fotodegradação está nos processos atuais e seus problemas, por exemplo a incineração pode produzir voláteis tóxicos; os tratamentos biológicos demandam longos períodos e mau cheiro⁶; a ozonização apresenta alto consumo elétrico e alto custo de capital⁷.

O uso da luz solar na síntese fotoquímica de nanopartículas de metais nobres como Ag, Au e Pt é também investigado⁸. As nanopartículas de metais nobres têm um vasto campo de aplicações, particularmente, em fotônica, biomedicina e catálise. A

síntese fotoquímica atrai a atenção por usar a luz ao invés de um reagente redutor, geralmente tóxico e caro. Por isso é considerado um processo limpo e ambientalmente amigável, além de consumir pouca energia. Outra vantagem é a capacidade de produzir nanoestruturas com alta resolução espacial, inclusive sobre a superfície de diferentes materiais em diferentes meios, como emulsões, micelas, filmes poliméricos, vidros, entre outros ^{6,8,9}.

Para aproveitar essa energia, os fotocatalisadores são essenciais. Eles agem como mediadores entre a luz vinda do sol e a reação desejada, que sem o fotocatalisador, será muito lenta. Contudo, a construção de fotocatalisadores eficientes ainda persiste como grande desafio^{10,11,12}, já que os atuais, não conseguem um rendimento quântico alto, nem a utilização de todo o espectro de irradiação solar. Além disso, o custo de produção ainda é alto.

Uma alternativa pode ser oferecida pelos nanomateriais híbridos com propriedades fotocatalíticas, que são de custo consideravelmente menor e que apresentam eficiências que ainda estão longe dos limites estabelecidos por previsões teóricas. O sistema híbrido nanoestruturado é constituído de diferentes nanomateriais organizados em meso/nanoescala, cada um com seu papel bem definido. Em muitos casos, o desempenho do sistema híbrido resulta da sinergia de propriedades dos seus constituintes. O maior efeito da dimensão nanométrica sobre as propriedades desses materiais é o aumento significativo da área interfacial. Isso aumenta o número de sítios ativos e torna o material ainda mais reativo, bem como propicia um caminho mais curto para o transporte de cargas originadas na absorção da luz¹³.

Por esses motivos, este trabalho teve como objetivo geral desenvolver fotocatalisadores de baixo custo na forma de filmes multicamadas com nanopartículas de dióxido de titânio (np-TiO₂) e óxido de grafeno (GO), abreviadamente chamados np-TiO₂/GO. Sendo o TiO₂ um semicondutor com propriedades fotocatalíticas reconhecidas e o GO um semicondutor com alta afinidade eletrônica, o nanomaterial np-TiO₂/GO assim produzido foi planejado para apresentar atividade fotocatalítica melhorada. Para comprovar a eficiência, o nanomaterial foi testado como fotocatalisador na síntese fotoquímica de nanopartículas de prata (np-Ag) e na fotodegradação de corantes. Métodos espectroscópicos foram empregados para se elucidar o mecanismo de formação/fabricação dos fotocatalisadores. Também, parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram obtidos sobre a síntese fotoquímica das np-Ag e a atividade fotocatalítica do nanomateriais np-TiO₂/GO.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Dióxido de Titânio

Quando William Gregor descobriu o titânio em 1790, não poderia imaginar as inúmeras e formidáveis aplicações desse metal nos dias atuais. Gregor, que além de clérigo era mineralogista, estava investigando a areia em torno do rio Helford, região de Cornualha, Inglaterra, quando com um imã ele extraiu um material preto. Ele propôs que era ferro em um estado magnético unido com resíduo de algum novo metal. Para chegar a esta conclusão, ele tratou inicialmente o mineral com ácido clorídrico, para a remoção do ferro. Contudo, o resíduo só pôde ser dissolvido com bastante dificuldade em ácido sulfúrico concentrado, sendo assim descoberto um óxido impuro de um novo elemento, o qual chamou de macanite. Quatro anos depois, o químico alemão M.H. Klaproth descobriu o mesmo óxido em um trabalho independente, em uma amostra conhecida hoje como rutilo¹⁴. Ele propôs o nome de titânio, em menção à mitologia Grega, onde os Titãs eram os filhos do Céu e da Terra condenados a viver entre o fogo oculto da Terra¹⁵.

Desde então, uma infinidade de aplicações do titânio foram descobertas. Para citar algumas, o TiO_2 é utilizado principalmente como pigmento branco para tintas (imobiliária, têxtil e automobilística) e protetor solar. Além dessas, é também empregado em catálise heterogênea, como fotocatalisador, em células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, como sensor para gás, como capa protetora para corrosão, revestimento ótico, cerâmicas, e em vários dispositivos eletrônicos como varistor¹⁶. É também fundamental em biomedicina, onde desempenha papel vital na produção de implantes ósseos contribuindo para a biocompatibilidade. Na forma nanoestruturada é aplicado em baterias de lítio e dispositivos eletrocromáticos¹⁶.

O interesse pelo TiO_2 se dá por um conjunto de propriedades optoeletrônicas, discutidas mais adiante, e pelo custo baixo, alta disponibilidade comercial e, estabilidade química sob diversas condições de uso. Tais propriedades são decorrentes de suas formas cristalinas¹⁷. O TiO_2 é encontrado em duas fases principais, rutilo e anatase, e uma terceira menos comum, conhecida como brookita. Em 2001, a fase cotunnite foi sintetizada sob alta pressão e considerada como um dos materiais policristalinos mais duros conhecidos¹⁸. Conforme ilustrado esquematicamente na

Figura 1, a anatase se cristaliza na forma tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$, enquanto a rutilo é ortorrômbica, grupo espacial $P4_2/mnm$ ¹⁹. Em ambas, o íon Ti^{4+} ocupa o centro de um octaedro com seis íons O^{2-} . Ambas podem ser descritas em termos de cadeias de octaedros de TiO_6^{8-} interligados²⁰.

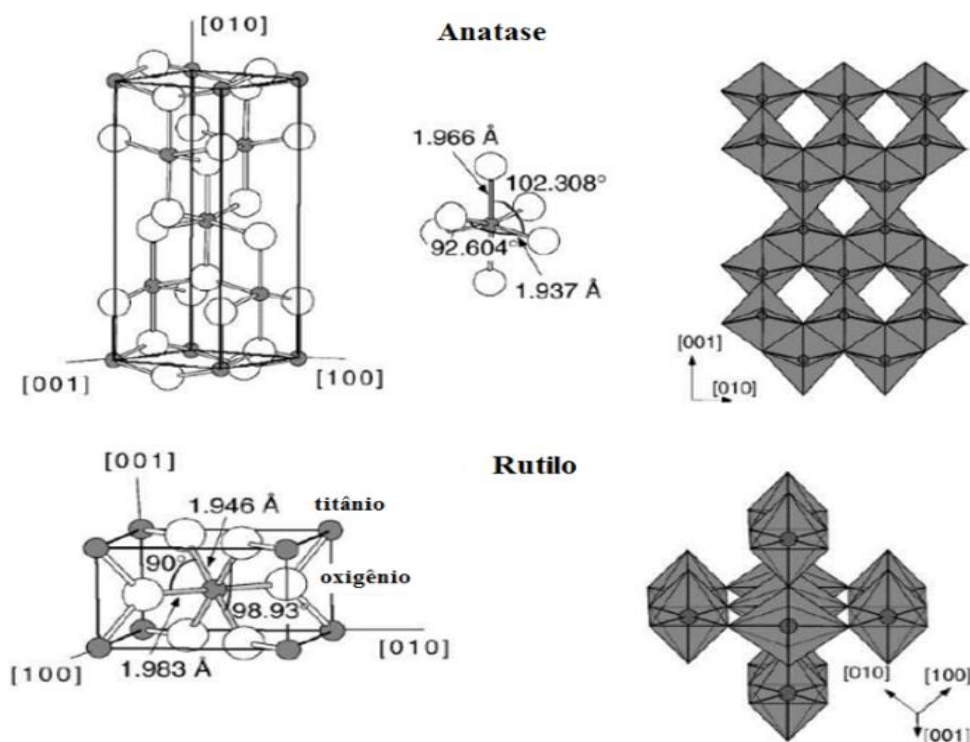


Fig. 1 Ilustração das formas cristalinas rutilo e anatase. A célula unitária da fase tem dimensões $a = b = 4,587 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$. Adaptado¹⁶.

Para aplicações em fotocatalise, a forma comercial de TiO_2 mais empregada é o Degussa P25, que é uma mistura das fases rutilo e anatase, com cerca de 80-90% de anatase.¹⁷ Ambas as fases apresentam comportamento de semicondutor.

O TiO_2 é um semicondutor do tipo n, uma vez que as vacâncias de oxigênio acarretam em um excesso de elétrons em sua estrutura²¹. De fato, os óxidos de metais de transição dificilmente apresentam composição estequiométrica²². A energia de *band gap* da estrutura maciça está no regime do UV, sendo 3,0 eV para a fase rutilo e 3,2 eV para a fase anatase²³. Por conta disso, o TiO_2 também é reconhecido como um semicondutor de separação larga de bandas (ou *wide band gap semiconductor*).

Sob a ação da Luz, os semicondutores podem agir como sensibilizadores em reações redox. Quando o semicondutor absorve um fóton com energia $h\nu$ igual à sua

energia de *band gap*, um elétron da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), enquanto uma lacuna (h) é deixada na banda de valência. Este processo deve ser acoplado à reação redox de interesse, de modo que minimize a barreira entre os níveis das bandas de valência e de condução no semiconductor e o potencial redox das espécies envolvidas. Por exemplo, para a produção de hidrogênio via reação de clivagem da água, o nível mais baixo da banda de condução tem que ser mais negativo que o potencial redox do H^+/H_2 (0 vs NHE), enquanto o nível mais alto da banda de valência tem que ser mais positivo do que o potencial redox do O_2/H_2O (1,23V). A Figura 2 apresenta uma ilustração da produção de hidrogênio a partir da clivagem fotocatalítica da água¹¹.

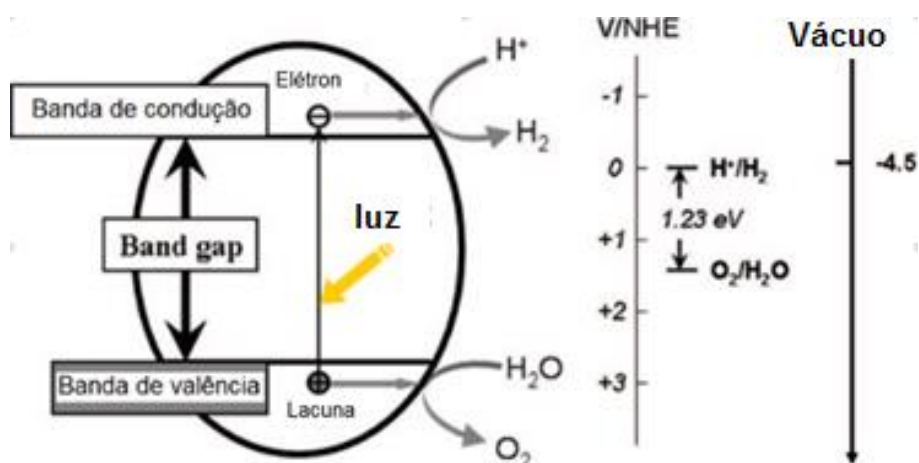


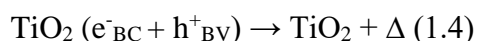
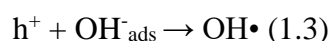
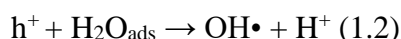
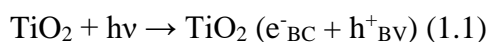
Fig. 2 Ilustração esquemática para a produção de hidrogênio a partir da clivagem fotocatalítica da água. Adaptado¹¹.

O processo inicial para a fotocatalise heterogênea de compostos orgânicos e inorgânicos por semicondutores é a geração do par elétron lacuna nas partículas do semiconductor. Uma vez excitado, o par elétron lacuna pode seguir vários caminhos. O caminho ideal para que a reação ocorra é a migração do par elétron lacuna para a superfície do semiconductor, onde o elétron gerado pode ser doado para reduzir as espécies aceitadoras de elétrons e a uma espécie doadora de elétron pode combinar com

a lacuna e oxidar. O processo de transferência eletrônica é mais eficiente em espécies pré-adsorvidas na superfície do semicondutor²³.

Em competição com transferência de cargas para as espécies adsorvidas é a recombinação do par elétron lacuna. A recombinação pode ocorrer dentro do volume da estrutura maciça do semicondutor ou na superfície com liberação de calor²³.

O processo geral pode ser expresso por²⁴:



A reação 1.1 representa exatamente a excitação do elétron no semicondutor gerando o par elétron-lacuna, a reação 1.2 representa a clivagem da H₂O adsorvida na superfície do TiO₂ com geração do radical OH• e do próton em solução, a reação 1.3 representa a oxidação da hidroxila presente em solução para OH•. Mediante todo este processo a reação de recombinação do par elétron-lacuna competem, liberando energia na forma de calor.

Reunindo várias dessas informações e com vários trabalhos de embasamento, em 1972, Fujishima e Honda publicaram o artigo pioneiro e mais citado para fotólise da água com um fotoanodo de óxido semicondutor. A célula fotoeletroquímica que desenvolveram e ilustrada esquematicamente na Figura 3 era constituída de um par de eletrodos, o fotoanodo de TiO₂ e um contra-eletrodo de platina, imersos na solução de eletrólito (p. ex. NaOH). Quando o fotoanodo era irradiado com energia equivalente ao seu *band gap*, ocorria a separação de cargas, de modo que as lacunas tomavam parte na semi-reação de oxidação da água, enquanto os elétrons injetados na BC caminham até o contra eletrodo onde promovem a redução do próton a hidrogênio molecular. Esse trabalho é considerado um marco e abriu as portas para o uso da energia solar em novas aplicações e soluções de vários problemas ambientais²⁵.

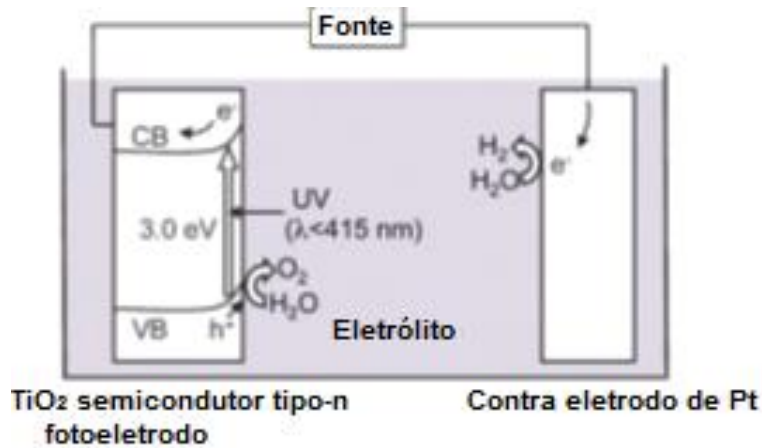


Fig. 3 Célula fotoeletroquímica desenvolvida por Fujishima e Honda para fotólise da água usando fotoeletrodo de TiO_2 ²⁵.

Entretanto, a estrutura eletrônica com separação de bandas muito larga limita a aplicação do TiO_2 para apenas luz UV e também contribui negativamente para o processo de recombinação de portadores. Esses aspectos diminuem sua eficiência fotocatalítica e, por isso, há uma demanda por métodos de engenharia molecular e nanotecnologia para superá-los²⁰. Uma das primeiras medidas tomadas para evitar a recombinação e aumentar o desempenho foi a redução do tamanho das partículas de semiconductor para escala nanométrica²⁶. Conforme ilustrado na Figura 4, em partículas microscópicas a grande extensão de contornos de grão aumenta a probabilidade de recombinação, que por outro lado são, ausentes nas nanopartículas. Depois, a associação do TiO_2 com agentes aceitadores de elétrons, ajuda a manter separados elétron e lacuna, diminuindo ainda mais a recombinação. Entre os materiais com essa propriedade, o grafeno é vislumbrado como muito promissor²⁷.

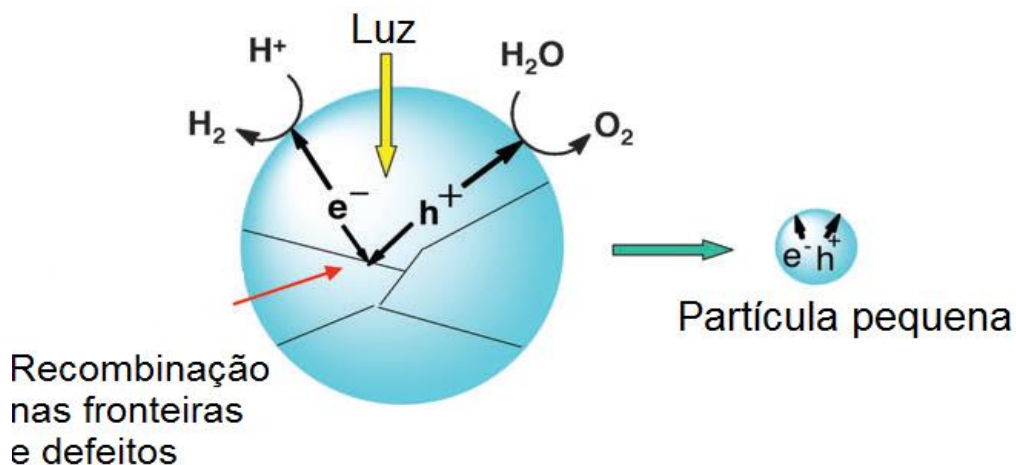


Fig. 4 Efeitos do tamanho da partícula e defeitos na atividade fotocatalítica. Adaptado²⁶.

2.2 Grafeno e óxido de grafeno

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono e se caracteriza por uma estrutura cristalina hexagonal e bidimensional, uma folha de carbonos sp^2 ²⁸. O grande interesse pelo grafeno ocorreu após 2004, ano em que suas propriedades eletrônicas foram medidas experimentalmente pela primeira vez²⁹. O grafeno apresenta propriedades marcantes, especialmente a área superficial elevada (teórica, $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), condutividade térmica maior que da prata ($\approx 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e mobilidade eletrônica sob temperatura ambiente maior que do silício ($200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)³⁰.

As folhas de grafeno podem ser obtidas por esfoliação micromecânica do grafite, que é a forma alotrópica mais estável do carbono em condições normais de temperatura e pressão³¹. Este método é simples e de fácil reprodução, e resulta em grafeno de alta qualidade adequado para estudos fundamentais. Contudo, a esfoliação micromecânica apresenta um grande problema de escalonamento, pois não permite a produção de grandes massas de grafeno.³² Para resolver esse problema, as novas metodologias de obtenção precisam garantir que, as folhas estejam bem separadas já que tendem a formar aglomerados irreversíveis ou até mesmo se unirem devido às interações de Van de Waals, gerando um sólido amorfo. A prevenção da aglomeração das folhas de grafeno é essencial, já que a maioria das propriedades únicas estão associadas apenas às folhas individuais³³.

A esfoliação química do grafite é que não gera diretamente o grafeno, pode atender às expectativas de produção de materiais de grafeno em larga escala. O método, ilustrado esquematicamente na Figura 5, consiste em oxidar o grafite de modo que os grupos oxigenados (álcool, epóxidos, cetona, ácido carboxílico, lactol) introduzidos diminuam a interação entre as folhas e permitam a esfoliação. O óxido de grafite foi obtido pela primeira vez em 1859, quando carvão foi aquecido com uma mistura 1:4 de ácidos nítrico e sulfúrico, contendo clorato de potássio como oxidante³⁴. Já no método de Hummers e Offeman, desenvolvido em 1958, o clorato de potássio, explosivo, foi substituído por permanganato. Este é um método mais brando e pode ser concluído em menos de duas horas, sob temperaturas inferiores a 45°C ³⁵. Conforme ilustra a Figura 5, a esfoliação em folhas individuais é conseguida numa etapa posterior, quando o óxido de grafite é submetido à agitação ultrassônica em solventes polares como a água. O produto formado por folhas individuais é conhecido como óxido de grafeno (GO)³³. O

GO forma soluções coloidais estáveis, que podem ser empregadas diretamente na preparação de filmes e nanocompósitos com polímeros e nanopartículas inorgânicas.

Tanto o óxido de grafite quanto o GO são isolantes elétricos, devido ao rompimento na sequência de ligações pi-conjugadas. Entretanto, parte dessa conjugação pode ser recuperada via redução que produz o óxido de grafeno reduzido, conhecido como RGO³⁶. A redução pode ser realizada via química, com hidrazina³⁷, e outros agentes redutores como NaBH₄³⁸, ou hidroquinona³⁹. A redução pode também ser conduzida por tratamentos térmico⁴⁰, eletroquímico⁴¹ e fotoquímico⁴².

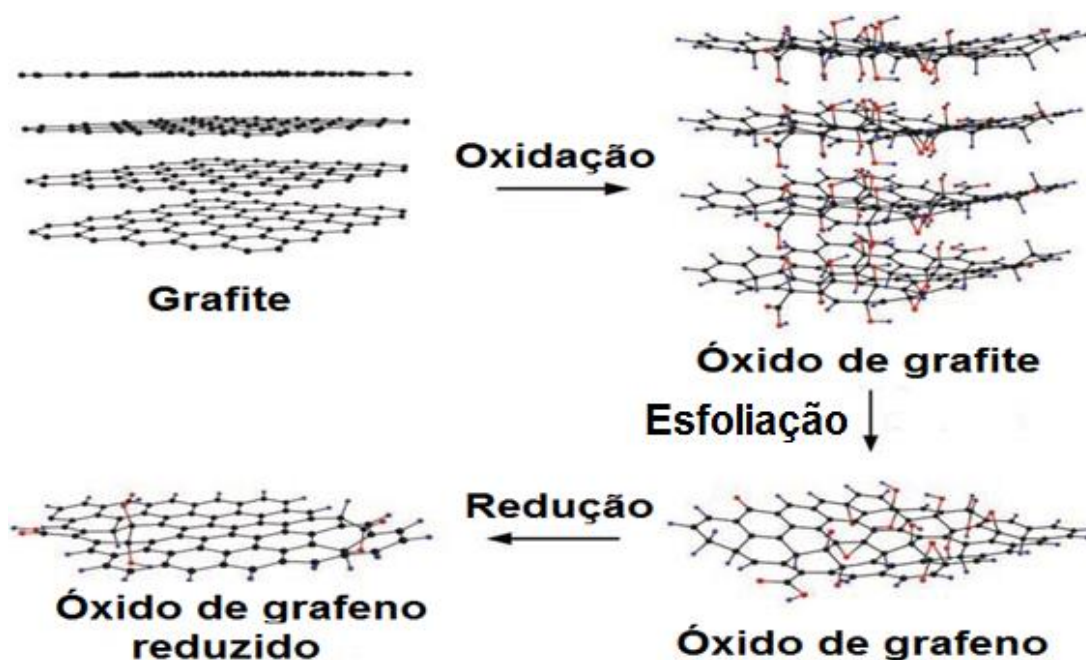


Fig. 5 Ilustração do modo de preparo do óxido de grafeno reduzido, RGO⁴³. Os átomos de oxigênio são destacados em vermelho. Os átomos de carbono são representados em preto.

Como o GO apresenta nível de Fermi adequado com a banda de condução do TiO₂, a junção TiO₂/GO, geram compósitos já relatados e discutido na literatura^{27,44,45,46,47,48,49,50}.

2.3 Propriedades e aplicações de sistemas híbridos TiO₂/GO

Hoje na literatura é possível encontrar diversas aplicações para o sistema híbrido TiO₂/GO, onde o sistema híbrido apresenta propriedades aprimoradas em relação aos materiais individuais. Entre alguns exemplos podemos citar: a degradação

de azul de metileno em solução aquosa⁴⁴; degradação de poluentes orgânicos voláteis como o benzeno⁴⁵; biossensor para glicose⁴⁶; evolução de hidrogênio a partir da fotólise da água⁴⁷; eletrodos para baterias de íon lítio⁴⁸ e supercapacitores⁴⁹.

No caso das aplicações em fotocatalise, o uso do GO tem por objetivo primário diminuir o efeito de recombinação, indesejável para o desempenho de um fotocatalisador. Isso é possível porque, quando reduzido, esse material exibe afinidade e mobilidade eletrônicas altas combinadas ao acoplamento eletrônico adequado com do TiO₂ (BC = -4,4 eV)¹¹, com os níveis de Fermi do GO (-4,7 eV) e RGO (-4,5 eV)³⁶. Além disso, a área superficial elevada do GO funcionalizada com diferentes grupos oxigenados permite ancorar um número maior de np-TiO₂ o que pode aumentar significativamente o número de sítios fotocatalíticos^{49,50} e também contribuir positivamente para o desempenho do sistema fotocatalítico.

Apesar do TiO₂ e dos materiais a base de grafeno absorverem apenas na faixa do UV, os sistemas híbridos de grafeno com TiO₂ sofrem um leve deslocamento para o vermelho, o que pode ampliar seu funcionamento até o visível. Essa melhora pode ser observada na tabela 1, onde os sistemas híbridos conseguem degradar mais de 70% do azul de metileno utilizando luz visível. Avaliando a tabela, é possível ainda perceber que mesmo com o aumento na taxa de degradação com luz visível, os sistemas formados respondem consideravelmente melhor no UV.

Tabela 1. Degradação fotocatalítica do azul de metileno em solução aquosa por nanocompósitos de grafeno e TiO₂²⁷.

Nanocompósito fotoativo	Concentração de inicial de corante	Dose de catalisador (g.L ⁻¹)	Fonte de Luz	Tempo de irradiação (min)	Degradação (%)
Grafeno/TiO ₂	1,0 x 10 ⁻⁵ M	1	Sol simulado	480	>75
TiO ₂ /grafeno	2,0 x 10 ⁻⁵ M	0.1	Visível	60	71
TiO ₂ /grafeno	2,0 x 10 ⁻⁵ M	0.1	UV	12	98
P25-grafeno	10 mg.L ⁻¹	0.75	Visível	55	100
P25-grafeno	10 mg.L ⁻¹	0.75	UV	55	96
P25-grafeno	10 mg.L ⁻¹	0.4	UV	200	>90

P25 – Degussa P25, mistura das fases rutilo e anatase, com cerca de 80-90% de anatase¹⁷

2.4 Filmes automontados TiO₂/GO

A técnica de automontagem camada por camada ou técnica LbL (do inglês, *layer-by-layer*) consiste na transferência, uma a uma, de camadas de materiais em solução para um suporte sólido (substrato). As camadas adsorvem espontaneamente sobre o substrato por meio de forças secundárias, como pareamento iônico (atração eletrostática) e ligação de hidrogênio. Há ainda a possibilidade de deposição de filmes por estabelecimento de ligações covalentes entre seus constituintes. Os filmes LbL exibem uma estrutura de multicamadas de espessura nanométrica que, dependendo dos materiais empregados, podem ou não ser estratificadas⁵¹.

Para a deposição dos filmes via técnica LbL é imprescindível que os materiais a serem depositados sejam formados por moléculas multifuncionais. Isso porque uma camada adsorvida deve exibir sítios de ancoragem para as camadas subsequentes. Embora as camadas possam ser adsorvidas pelo estabelecimento de ligações covalentes, é necessário que os grupos reativos assim permaneçam durante todo o processo de deposição. No entanto, como nenhuma reação química atinge 100% de rendimento, é comum que a adsorção cesse antes mesmo que a estrutura de multicamadas seja obtida.⁵³ Por esse motivo, a técnica LbL via atração eletrostática entre polieletrólitos é a mais difundida.

Nos filmes construídos por atração eletrostática, o substrato, funcionalizado previamente com grupos catiônicos ou aniônicos, é imerso alternadamente em soluções de materiais catiônicos e aniônicos. Para que filmes com várias camadas possam ser depositados, deve haver um mecanismo de supercompensação de cargas.^{51,52} Ou seja, quando uma camada é completamente formada, a carga inicial do substrato é invertida e adsorção termina por conta própria. Nesse momento, faz-se necessário a deposição de um material com carga oposta à da camada previamente adsorvida. Esse processo é favorecido com o uso de polieletrólitos, pois estes são de tamanho macromolecular e, por isso, dispõem de um número significativo de sítios para adsorção/compensação eletrostática. O mesmo pode ser estendido aos colóides de estabilidade eletrostática, bem como nanomateriais funcionalizados, como nanotubos de carbono e óxido de grafeno. No entanto, é importante ressaltar que mesmo em filmes construídos por atração eletrostática, uma contribuição covalente pode ocorrer, o que é exatamente um dos pontos defendidos e abordados neste trabalho.

Os filmes automontados baseados no sistema híbrido TiO₂/GO já são descritos na literatura, com o foco sobre a melhora da atividade (foto)catalítica do TiO₂ na degradação de corantes^{53,54,55}, baterias de íon lítio⁵⁷ e, até mesmo, na inativação de bactérias⁵⁸.

Para melhorar ainda mais o sistema pode se adicionar nanopartículas de prata (np-Ag). Devido a sua banda plasmônica, na região do visível, as np-Ag podem agir como sensibilizador para o fotocatalisador, tendo como fator decisivo a reação de transferência eletrônica fotoinduzida de um sistema doador (np-Ag) para um absorvedor (TiO₂) de alta afinidade eletrônica².

2.5 Nanopartículas de prata

É relatado que no ano 1000 a.C., recipientes de prata eram utilizados para armazenamento de água potável, devido a sua ação antimicrobiana⁶⁰. Os sais de prata e suas formas coloidais (micro e nanopartículas) são empregados no tratamento de úlceras, queimaduras e feridas crônicas, prevenção de doenças oculares em lactantes, entre outras^{61,62}. Em particular, as nanopartículas de prata (np-Ag) são um dos nanomateriais mais comercializados no mundo, apresentando-se em mais de 200 produtos e aplicações tais como revestimentos antimicrobianos, dispositivos médicos, diagnóstico molecular e dispositivos fotônicos, sensores, têxteis, purificador de água residencial, cosméticos, eletrônicos, eletrodomésticos, tintas condutoras^{63,64}.

O interesse nas np-Ag se deve, principalmente, às suas propriedades ópticas, como a absorção de luz visível e o fenômeno de ressonância plasmônica de superfície (SPR, do inglês *surface plasmon resonance*). A redução no tamanho até escala nanométrica resulta num aumento substancial da área superficial do material e, no caso dos metais nobres com Ag, Au e Pt, na existência de um número grande de elétrons livres na sua superfície. Os elétrons na superfície oscilam de acordo com o potencial imposto pela interação com os cátions da rede cristalina das nanopartículas. Essa oscilação ocorre com energia comparável à faixa do visível, de modo que a absorção de luz visível é possível por um efeito de ressonância, conhecido como SPR. Este efeito é atribuído a oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução em resposta ao campo elétrico da radiação eletromagnética da luz. Na SPR, a carga da rede é deslocada transitoriamente na superfície da partícula durante a oscilação dos elétrons⁶⁵.

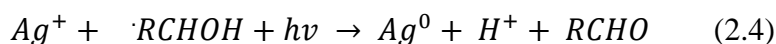
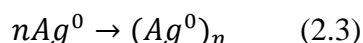
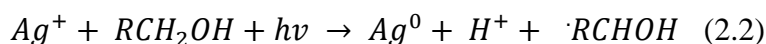
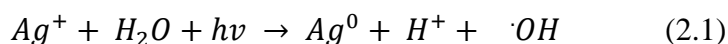
As soluções coloidais de np-Ag apresentam, em geral, uma coloração amarela que pode ser modulada pelo tamanho e formato das nanopartículas⁸. Além das propriedades ópticas, as propriedades químicas das np-Ag também são de interesse, especialmente à catálise. O aumento substancial da área superficial em decorrência da redução no tamanho leva à existência de um número enorme de átomos com número de coordenação incompleto. Esses átomos são muito reativos e tornam as nanopartículas catalisadores mais efetivos que seus parceiros maciços.

Os métodos para obtenção de prata nanoestruturada a partir de sais de prata e de prata metálica maciça podem ser divididos em três grupos: químicos, físicos e biológicos⁶⁶. Os métodos químicos podem ser realizados via redução química⁶⁷, eletroquímica⁶⁸, assistidos por irradiação⁶⁹ e pirólise⁷⁰. Os físicos incluem a condensação de vapor⁷¹, arco elétrico⁷², moagem de alta energia⁷³ e pulverização catódica⁷⁴. Já os métodos biológicos se baseiam no emprego de microrganismos, como bactérias⁷⁵ e fungos⁷⁶.

Além dos citados acima, existem também os métodos onde a luz é empregada para induzir a formação das nanopartículas metálicas. Os métodos que empregam a luz podem ser subdivididos em dois grupos: fotofísico (*top-down*) em que um sólido macroscópico é desbastado, geralmente com um laser, até atingir o tamanho nano; e o fotoquímico (*bottom-up*), em que precursores moleculares são dissociados pela luz e dão origem a átomos de metais livres que então se organizam para formar um sólido nanométrico⁷⁷. Os processos fotoinduzidos são considerados limpos e ambientalmente amigáveis além de consumirem pouca energia. Outra vantagem é a capacidade de produzir estruturas com alta resolução espacial, inclusive sobre a superfície de diferentes materiais em diferentes meios, como emulsões, micelas, filmes poliméricos, vidros, entre outros⁷⁷.

Em particular, o método de síntese fotoquímica e foco do presente trabalho, ainda que de forma tímida tem se mostrado bastante promissor. Segundo esse método, as np-Ag podem ser formadas por fotorredução direta da fonte de prata (sal ou complexo de prata) ou por fotocatalise com um semicondutor como o TiO₂⁷⁸. É importante que o processo todo seja capaz de formar Ag⁰ sem que haja precipitação.

Um mecanismo proposto por Hada⁸ para a formação das np-Ag em meio aquoso e solução alcoólica via fotorredução direta está representado pela sequência de reações elementares descrita na próxima página:



De acordo com o mecanismo proposto, a excitação do Ag^+ provoca a transferência de elétron da molécula do solvente para Ag^+ gerando Ag^0 (2.1 e 2.2). Numa segunda etapa ocorre a associação dos átomos de Ag^0 para a formação Ag-np (2.3). A espécie radical derivada do álcool também pode reduzir Ag^+ , o que acelera a formação de Ag-np(2.4).

As Ag-np também podem ser utilizadas para *surface-enhanced Raman spectroscopy* (SERS). A técnica SERS consiste na medida do espalhamento Raman provocado por partículas do analito adsorvidas na superfície do metal quando o sinal medido é largamente amplificado em relação ao sinal Raman convencional⁷⁹.

2.6 Efeito SERS

O espalhamento Raman intensificado por superfície, ou simplesmente efeito SERS (do inglês *surface enhanced Raman scattering*) foi descrito pela primeira vez na década de 1970 por Fleischmann e colaboradores, enquanto estudavam o comportamento da piridina adsorvida em um eletrodo de prata. Eles constataram que o espectro Raman apresentava uma imagem mais detalhada além de um aumento na intensidade⁸⁰. Desde então, os pesquisadores vêm estudando novos materiais para aprimorarem a atividade SERS, conseguindo até mesmo a detecção de uma única molécula⁸¹.

O fenômeno SPR de partículas pequenas e uniformes, apresenta uma frequência de ressonância em que elas absorvem e espalham a luz de maneira mais eficiente. A frequência varia com o metal e a natureza da superfície. No caso das np-Ag, os plasmons de superfície oscilam em frequências na região do visível e, portanto, é

suscetível para uso no visível e infravermelho próximo, sistemas comuns de lasers utilizados no espalhamento Raman⁸².

O mecanismo exato do efeito SERS ainda permanece em debate na literatura, tendo como ponto de vista mais aceito, a ação combinada da contribuição eletromagnética e química⁸³. O realce eletromagnético ocorre devido à amplificação do campo elétrico na vizinhança da superfície das nanopartículas, em função da ressonância plasmônica, que por sua vez excita os modos Raman da molécula sob investigação, gerando assim uma amplificação no sinal do espalhamento Raman. O mecanismo químico acontece quando a molécula de interesse está adsorvida e em contato direto com a superfície do metal e, então, ocorre o acoplamento do orbital molecular, da molécula de interesse, com a banda de condução do metal⁸⁴. Um dos desafios desse campo reside na obtenção de substratos SERS com controle do tamanho e da distribuição das nanopartículas metálicas (np-Ag e np-Au).

3. Materiais e métodos

3.1 Materiais

Ácido nítrico 65%, ácido sulfúrico 98%, peróxido de hidrogênio 30%, álcool etílico absoluto PA, solução aquosa de hidrazina 24%, hidróxido de amônio 47% e nitrato de prata (98%) foram adquiridos da Vetec-Sigma e usados sem purificação adicional. Isopropóxido de titânio 97%, hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDAC, Mw 400.000 g.mol⁻¹), poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS, Mw 70.000 g.mol⁻¹) e ftalocianina tetrasulfonada de níquel foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados assim como recebidos. O óxido de grafite foi sintetizado e fornecido pelo grupo de pesquisa LabPol, segundo método de Hummers modificado³⁵. Azul de metileno hidratado P.A. foi adquirido da NEON.

3.2 Síntese das np-TiO₂

As np-TiO₂ foram sintetizadas pelo método sol-gel segundo protocolo disponível na literatura⁸⁵ e descrito a seguir. Em um balão de fundo redondo (125 mL) foram adicionados 50 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de HNO₃. Ainda sob temperatura ambiente (≈ 25°C), a solução foi levada à agitação magnética intensa quando então foram adicionados, gota a gota, 5 mL de isopropóxido de titânio. A mistura resultante foi mantida em agitação e aquecimento a 80°C (banho de glicerina), em sistema de refluxo, por oito horas. Ao término desse período foi obtido um sol de np-TiO₂. O sol, uma solução coloidal de TiO₂ doravante chamada abreviadamente de "solução de np-TiO₂", foi resfriado até temperatura ambiente e, depois, armazenado em geladeira. Para a determinação da concentração da solução obtida e para análises de DRX e FTIR, uma alíquota da solução foi evaporada em estufa a 80°C por 12 h.

3.3 Preparo do GO

O GO foi preparado na forma de uma solução coloidal (concentração de 1,87 g.L⁻¹, pH = 10), doravante chamada abreviadamente de "solução de GO", a partir da dispersão de óxido de grafite em uma solução de hidróxido de amônio pH=10 com um disruptor ultrassônico (Branson Soni-tech Digital Sonifier 450). A dispersão foi

sonificada por 30 min, em modo pulsado (5 s ligado, 5 desligado) à amplitude de 135 W e depois centrifugada (6000 rpm, 10 min). Os eventuais sólidos foram eliminados e uma solução mãe de GO foi então obtida. A concentração de GO na solução mãe foi determinada por gravimetria. Para a deposição dos filmes, uma solução de GO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, pH=10) foi obtida por diluição da solução mãe com solução de hidróxido de amônio pH=10. Todas as soluções de GO foram armazenadas em geladeira.

3.4 Redução química do GO para RGO

A redução de GO para RGO foi realizada segundo método da literatura⁸⁶. Conforme descrito a seguir. 30 mL da solução de GO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$), 40 μL de solução aquosa de hidrazina 25% e 13 mL de hidróxido de amônio 47% foram adicionados de uma só vez em um balão reacional de 50 mL. A mistura foi mantida sob agitação magnética e temperatura de 95°C por 1 h em banho de glicerina. Ao término da reação, a solução de RGO obtida foi resfriada e armazenada sob temperatura ambiente, ao abrigo da luz. A solução de RGO foi usada assim como obtida para a deposição dos filmes.

3.5 Deposição dos filmes de np-TiO₂/GO

Os filmes foram depositados pela técnica LbL sobre substratos de quartzo, vidro óptico BK7 e silício 100. Antes das deposições, os substratos foram devidamente limpos numa sequência de soluções; 1) imersão em solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) por 20 min; 2) enxágue com água deionizada; 3) imersão em solução RCA ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 v/v) a 70°C por 40 min; 4) enxágue com água deionizada. Após estas etapas, as lâminas foram mantidas em água deionizada e em geladeira, até a deposição dos filmes. Imediatamente antes de iniciar a deposição, os substratos foram secados com jato de ar comprimido.

As soluções/suspensões de todos os materiais foram preparadas com água ultrapura. Em condições otimizadas, foram usadas as seguintes soluções de deposição: PDAC (1 g.L^{-1} , pH 8), np-TiO₂ (10 g.L^{-1} , pH 1,5), GO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, pH 10), RGO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, pH 12).

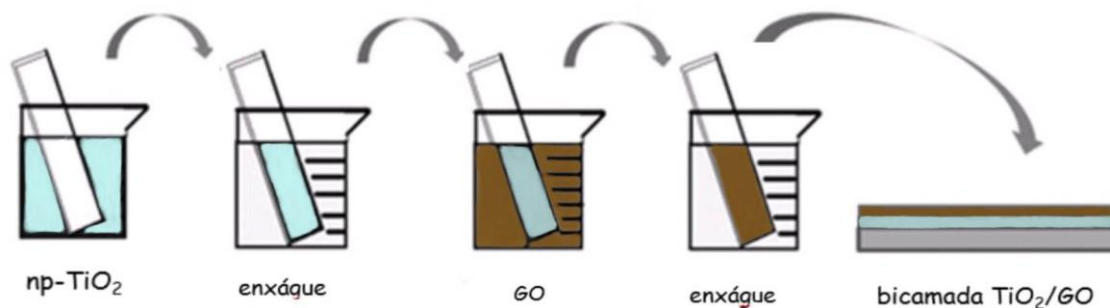


Fig. 6 Esquema de deposição das bicamadas de np-TiO₂/GO. Adaptado²⁸.

A deposição foi realizada manualmente, sob temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$), conforme ilustração da Figura 6. As etapas sucessivas realizadas para a obtenção de uma bicamada np-TiO₂/GO foram: 1) imersão do substrato na solução de np-TiO₂ por 5 min; 2) lavagem do substrato/np-TiO₂ por 20 s em água deionizada sob agitação magnética vigorosa. 3) secagem do substrato/np-TiO₂ com jato de ar comprimido, 4) imersão do substrato/np-TiO₂ na solução de GO por 3 min; 5) lavagem e 6) secagem idênticas às etapas 2 e 3 anteriores. Ao término do ciclo é obtido um filme com uma bicamada, (np-TiO₂/GO)_n, onde n representa o número de bicamadas, nesse caso $n = 1$. Filmes de np-TiO₂/GO com números variados de bicamadas ($n = 1$ até 50) foram depositados pela repetição do ciclo descrito acima. Para aumentar o número de sítios de adsorção no substrato e melhorar a aderência do filme de interesse, uma pré-bicamada PDAC/GO foi depositada antes do início da deposição do filme (np-TiO₂/GO)_n. A deposição da pré-bicamada e do filme (np-TiO₂/RGO)_n foram realizadas da mesma maneira que a do filme (np-TiO₂/GO)_n.

3.6 Sinterização dos filmes np-TiO₂/GO e np-TiO₂/RGO

Os filmes foram colocados em cadinhos de porcelana e lavados à mufla e mantidos a 450°C por 30 min. A temperatura de sinterização foi atingida com taxa de aquecimento $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Durante todo o tratamento (aquecimento, sinterização e resfriamento), a mufla foi mantida em atmosfera inerte, com fluxo contínuo de gás N₂.

3.7 Fotodeposição de np-Ag

A fotodeposição de np-Ag sobre os filmes np-TiO₂/GO e np-TiO₂/RGO foi realizada em uma câmara construída no LabPol, conforme foto apresentada na Figura 7.

A câmara opera com uma ou duas lâmpadas Osram 8W, 254 nm, controladas por um reator comercial System T5. Internamente, a câmara é ventilada com um ventilador de computador Sunon. Na base interna inferior da caixa é acondicionada a célula de reação, a uma distância de 10 cm do centro da tampa superior onde as lâmpadas estão afixadas. Para a fotossíntese sobre os filmes, a célula de reação consistiu de uma placa de Petri preenchida com a solução de AgNO_3 e com o filme acomodado horizontalmente no fundo.



Fig. 7 Fotografia da câmara para fotossíntese de np-Ag.

Para uma fotodeposição padronizada, uma placa de Petri (16 mm) foi preenchida com 5 mL de uma solução de AgNO_3 , com concentrações variadas (0,1, 0,5, 1, 2,5 e 5 mmol.L^{-1}), em etanol:água 1:1, v/v. O filme foi acondicionado no fundo com a superfície fotoativa voltada para cima para receber a radiação UV das lâmpadas (ver figura 7) e a solução adicionada a placa de Petri em seguida. Após 1 min de acondicionamento, as lâmpadas foram ligadas e a fotossíntese iniciada. Os filmes foram expostos à radiação UV por diferentes tempos. Após o período de exposição, o filme

$(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_n(\text{np-Ag})(t)$, onde t representa o tempo, em minutos, de exposição à luz UV é retirado da solução de AgNO_3 , enxaguado com água ultrapura e secado com jato de ar comprimido. Para a fotossíntese das np-Ag foram testadas arquiteturas de filmes distintas, variando-se o número de bicamadas e o material da camada terminal. A quantidade de np-Ag formadas sobre os filmes foi estimada por espectroscopia de absorção UV-vis (Varian Cary 5000). A cinética de fotossíntese foi monitorada a partir da exposição dos filmes à luz UV por tempos variados, por até 110 min. Esse tempo foi suficiente para que a reação atingisse o equilíbrio nas diferentes condições de fotossíntese investigadas. Os parâmetros termodinâmicos (constante de equilíbrio e energia de Gibbs) foram determinados a partir de uma isoterma de Langmuir. Nesse experimento, os filmes foram imersos em soluções de AgNO_3 de concentrações diferentes e expostos à luz UV pelo mesmo período, 100 minutos (tempo de equilíbrio).

3.8 Estudo do efeito SERS

Os filmes, depositados como descrito nos itens 3.5 e 3.6 foram testados para atividade SERS em três etapas distintas. Na primeira etapa, a atividade SERS foi comparada entre os seguintes substratos: lâmina de microscópio sem filme, filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}$ e filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(7)$. Após a confecção dos filmes, 10 μL de solução 1,0 g.L^{-1} de azul de metileno foram gotejadas em cada substrato, depois secados sob temperatura ambiente e analisados por espectroscopia Raman com laser vermelho (632,8 nm).

Na segunda etapa, foram comparados os seguintes substratos: lâmina de microscópio sem filme, filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(7)$ e filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(70)$. Posteriormente, 10 μL de soluções 1,0 g.L^{-1} de azul de metileno ou de ftalocianina de níquel(II) foram gotejados sobre cada substrato, depois secados sob temperatura ambiente e analisados por espectroscopia Raman com laser vermelho (632,8 nm).

Na terceira etapa, apenas o filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(70)$ foi avaliado, comparando-se o efeito da concentração da solução de azul de metileno e da ftalocianina de níquel(II). Nesse caso, em locais distintos, 10 μL de soluções dos dois corantes com concentrações variadas, 1000 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 5 mg.L^{-1} , 0.5 mg.L^{-1} e 0.1 mg.L^{-1} , foram gotejadas em regiões distintas dos filmes, conforme ilustrado na Figura 8. As gotas formadas foram secadas sob temperatura ambiente e, então analisadas por espectroscopia Raman com laser vermelho (632,8 nm).

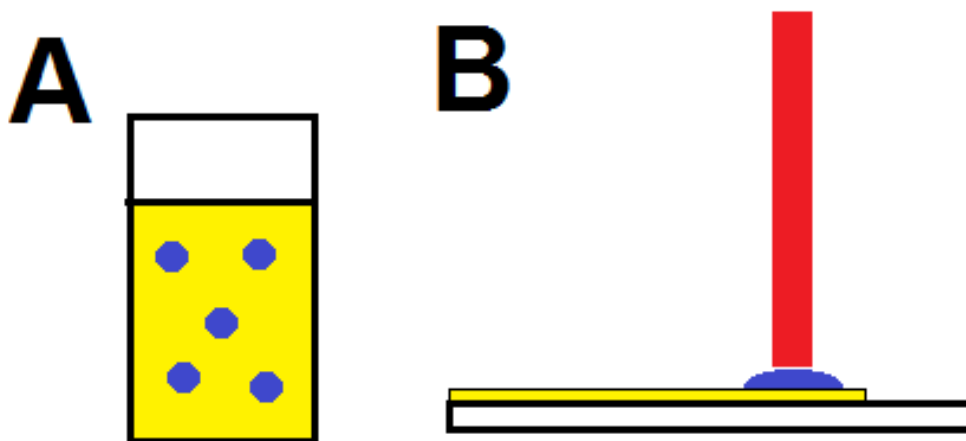


Fig. 8 Esquema do arranjo experimental utilizado nos testes de SERS. (A) gotas de 10 μL secas sobre substratos; (B) gota irradiada por laser (632,8 nm).

3.9 Fotodegradação de corante

Os filmes testados na fotodegradação de corante estão apresentados na tabela 2 e foram depositados apenas sobre um dos lados do substrato, aquele exposto à solução do corante e à luz. Essa medida foi tomada para garantir a adsorção de corante apenas sobre a superfície do filme fotocatalisador.

Os testes de fotodegradação foram realizados no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, sob supervisão do Prof. Antônio O. T. Patrocínio. O arranjo experimental empregado continha a célula de ensaios (cubeta de quartzo, 1 cm x 1 cm x 4 cm), uma lâmpada UVA-Vis ($\lambda > 320$ nm) e $I_0 = 9,81 \times 10^{14}$ einsteins s^{-1} , um filtro KG1 para bloquear a radiação infravermelho. A adsorção do corante e a fotodegradação foram acompanhadas por espectroscopia de absorção UV-vis, com um espectrômetro Ocean Optics USB2000.

TABELA 2 – código utilizado e arquitetura do filme

Amostra	Descrição
A	(np-TiO ₂ /GO) ₂₅
B	(np-TiO ₂ /GO) ₂₅ + estufa 90°C <i>overnight</i>
C	(np-TiO ₂ /GO) ₂₅ + sinterização (30 min.) 450°C em N ₂
D	(np-TiO ₂ /GO) ₂₅ + sinterização + depósito de np-Ag por 10 segundos
E	(np-TiO ₂ /RGO) ₂₅ + estufa 90°C <i>overnight</i>
F	(np-TiO ₂ /RGO) ₂₅ + estufa + depósito de np-Ag por 10 segundos
G	(np-TiO ₂ /GO) ₁₀
H	(np-TiO ₂ /GO) ₁₀

Para os ensaios de fotodegradação, foram adicionados à célula cerca de 3 mL da solução de corante padrão, azul de metileno (0,02 mmol.L⁻¹) e o filme, justaposto à uma das paredes da célula. A solução do corante foi mantida sob agitação magnética durante todo o experimento. Inicialmente, monitorou-se apenas a adsorção do corante sobre os filmes, sem irradiação. Quando a adsorção atingiu o equilíbrio, o sistema foi irradiado com luz UVA-Vis enquanto eram obtidos espectros da solução sobrenadante do corante. A fotodegradação durou em torno de 200 min.

3.10 Caracterização dos nanomateriais e filmes

A estrutura dos nanomateriais e filmes foi caracterizada por difratometria de raios X, DRX (difratômetro D8 Focus Bruker, incremento 0,05°, velocidade 0,5°

graus.min⁻¹), espectroscopia de absorção UV-vis (Varian Cary 5000), infravermelho com transformada de Fourier, FTIR (nanomateriais: Varian, 640 IR, no modo ATR; filmes: Nicolet Nexus 470, modos de transmissão e reflexão) e por espalhamento Raman (Jobin Yvon T 6400 com laser de 514 nm). A deposição dos filmes e a fotossíntese de np-Ag foram acompanhadas por espectroscopia UV-vis após cada camada depositada. O diâmetro hidrodinâmico e o potencial zeta das partículas, np-TiO₂ e GO, foram determinados com um equipamento Malvern, modelo Zetasizer ZS90. Todas realizadas no IQ-UnB.

A morfologia das nanopartículas (GO e np-TiO₂) foi observada com microscopia eletrônica de transmissão, MET (Jeol Jim 1011 80kV) no laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Biologia da UnB. A morfologia dos filmes foi investigada com microscopia eletrônica de varredura, MEV EDX (Jeol JSM – 7001F) no Departamento de Engenharia Mecânica da UnB e microscopia de força atômica, AFM Dimension ICON, em modo intermitente com um microscópio com controlador Nanoscope V, da Bruker, do Laboratório de Microscopia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP). Os dados de rugosidade e espessura foram obtidos por AFM com auxílio do software Nanoscope 8.15.R3 As imagens de AFM foram obtidas pelo Dr. Marcelo Aparecido Pereira-da-Silva (IFSC-USP).

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterização dos Nanomateriais

4.1.1 Nanopartículas de TiO₂ (np-TiO₂)

O sol de np-TiO₂ apresentou uma consistência leitosa, de cor branca, conforme mostrado pela fotografia da Figura 9. A cor branca se deve à absorção no ultravioleta, confirmada pelo espectro de absorção também apresentado na figura 10. Os resultados estão de acordo com a literatura²⁰. A absorção no UV, em 250 nm, promove a transição eletrônica entre os orbitais 2p do O e os orbitais 3d do Ti(IV), que representam, respectivamente as bandas de valência e condução do TiO₂⁸⁶.

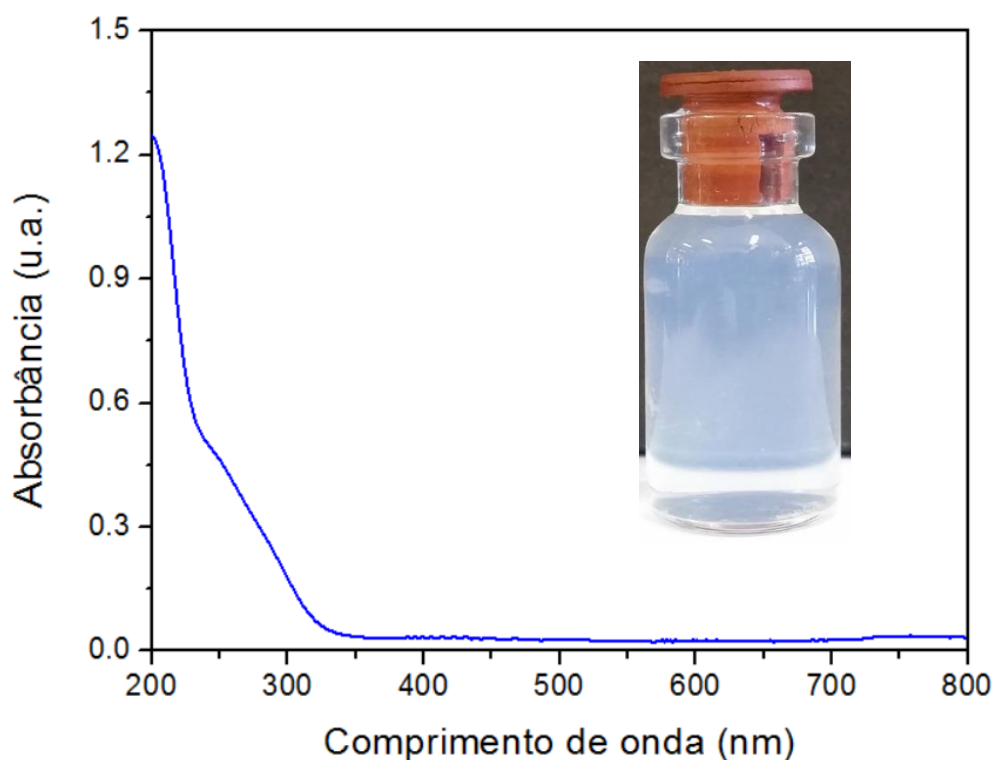


Fig. 9 Espectro de absorção UV-vis e fotografia da solução coloidal.

Na Figura 10 é apresentado o espectro de FTIR da amostra de np-TiO₂. A banda intensa e larga, abaixo de 1000 cm⁻¹ se refere ao estiramento das ligações O-Ti-O da fase anatase⁸⁷. A banda é subdividida em dois picos, atribuídos ao estiramento simétrico (em 443 cm⁻¹) e antissimétrico (em 545 cm⁻¹). Na faixa entre 2000 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ são identificados o contra-íon nitrato e derivados da hidrólise do precursor. A presença do contra-íon nitrato é verificada pela banda em 1581 cm⁻¹, atribuída, ao estiramento antissimétrico da ligação N-O⁸⁸. As bandas localizadas em 1643 cm⁻¹ e em 1297 cm⁻¹ são atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétricos C=O e C-O do

grupo carboxilato advindo da hidrólise incompleta do precursor. A diferença entre as frequências do estiramento do grupo carboxilato nessa amostra é de 346 cm^{-1} , o que indica que estão coordenados aos íons Ti(IV) em modo monodentado⁸⁷. A banda em 3200 cm^{-1} é atribuída às moléculas de água adsorvida e grupos hidroxilas na superfície das np-TiO_2 ⁸⁹. A banda em 1452 cm^{-1} se refere ao estiramento da ligação C-H em metilas, presente no precursor⁸⁹.

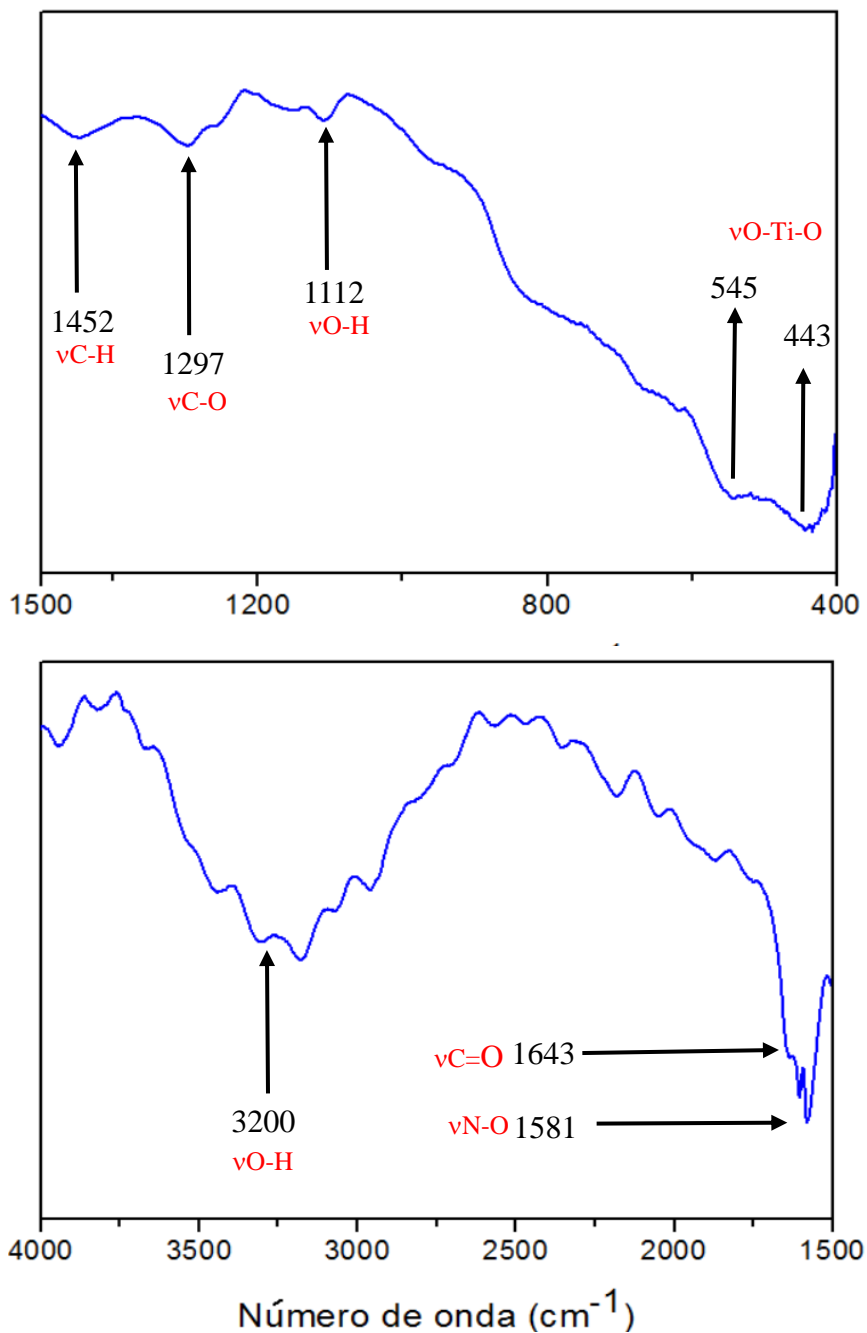


Fig. 10 Espectro de FTIR da amostra seca da solução np-TiO_2 .

Na Figura 11 é apresentado o espectro Raman da amostra de np-TiO₂. De um modo geral, o espectro é bastante similar aos encontrados na literatura para a fase anatase, o que corrobora a eficiência do método de síntese empregado. Devido ao tamanho reduzido das np-TiO₂ as bandas no espectro são largas e algumas se sobrepõem. Esse é o caso das bandas referentes aos modos, E_{g(1)} e E_{g(2)}, e os modos A_{1g} e B_{1g(2)}. A fase anatase se caracteriza por uma estrutura cristalina tetragonal com duas unidades de TiO₂ na célula primitiva. Como consequência, a anatase apresenta seis modos Raman ativos: três modos E_g centrados por volta de 144, 197 e 639 cm⁻¹ (designados aqui como E_{g(1)}, E_{g(2)}, E_{g(3)}, respectivamente), dois modos B_{1g} em 399 e 519 cm⁻¹ (designados aqui como B_{1g(1)} e B_{1g(2)}, respectivamente), e um modo A_{1g} em 513 cm⁻¹⁹⁰. Desse modo, observa-se grande similaridade entre os dados obtidos e os valores de referência da literatura.

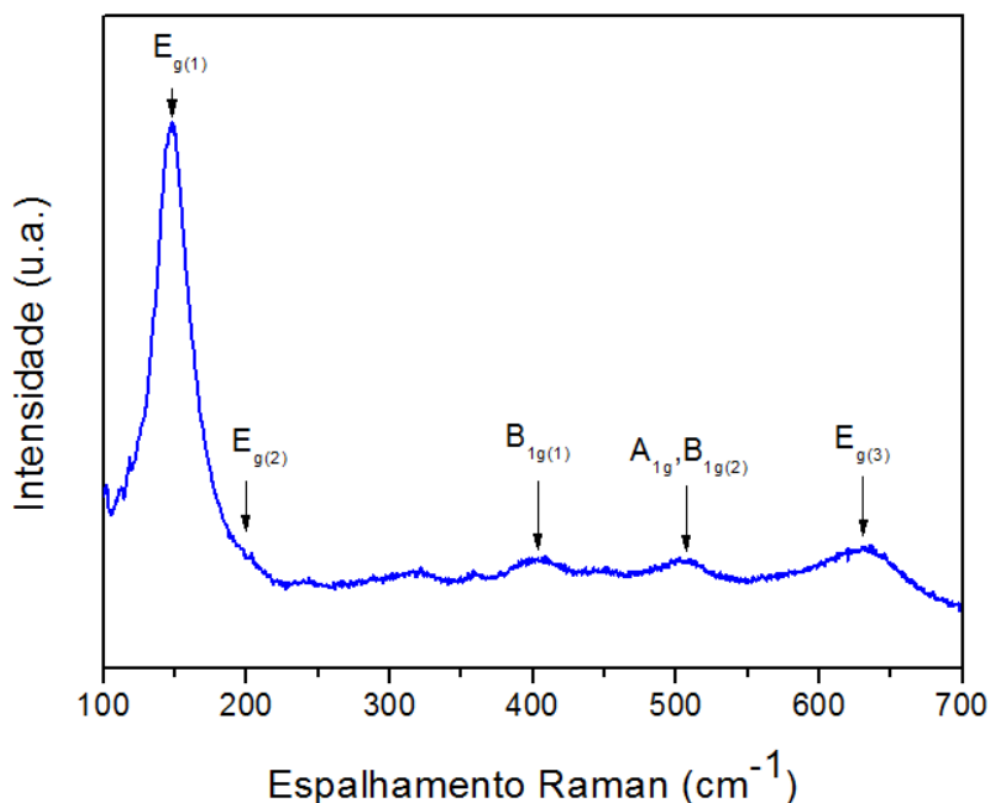


Fig. 11 Espectros de espalhamento Raman das np-TiO₂.

A caracterização estrutural das np-TiO₂ e confirmação da obtenção da fase anatase foram complementadas por DRX. Na Figura 12 é apresentado o difratograma da amostra de np-TiO₂, em que se observa um padrão de difração compatível com a fase anatase⁹¹. O alargamento dos picos se deve ao tamanho reduzido dos cristalitos⁹². O pico mais intenso em $2\theta = 25,5^\circ$, referente a reflexão do plano 101, foi utilizado para estimar o diâmetro (D) das partículas, por meio da equação de Scherrer⁹³.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

Onde $K = 0,9$ é a constante de correção para o formato esférico das partículas, θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X, e β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade. De acordo com esta expressão, o valor estimado para D foi de 9,6 nm. Este valor é compatível com o descrito na literatura quando esta rota de síntese é empregada⁸⁵.

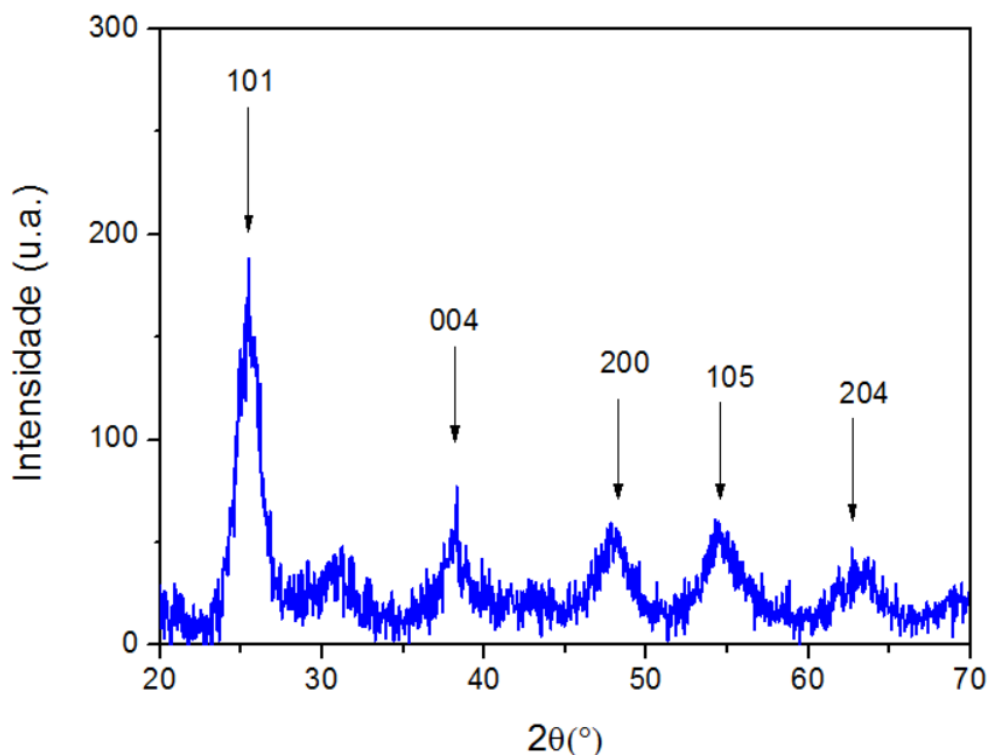


Fig. 12 Difratoograma de raio X do pó de TiO_2 com indicação dos picos de reflexão.

A morfologia das np-TiO₂ foi investigada por MET. Uma micrografia típica das np-TiO₂ é apresentada na Figura 13. De uma forma geral, as np-TiO₂ são aproximadamente esféricas, com diâmetro inferior a 10 nm. Contudo, devido à baixa resolução da imagem, não foi possível estimar o diâmetro médio por uma curva de distribuição e nem indicar corretamente o formato das partículas.

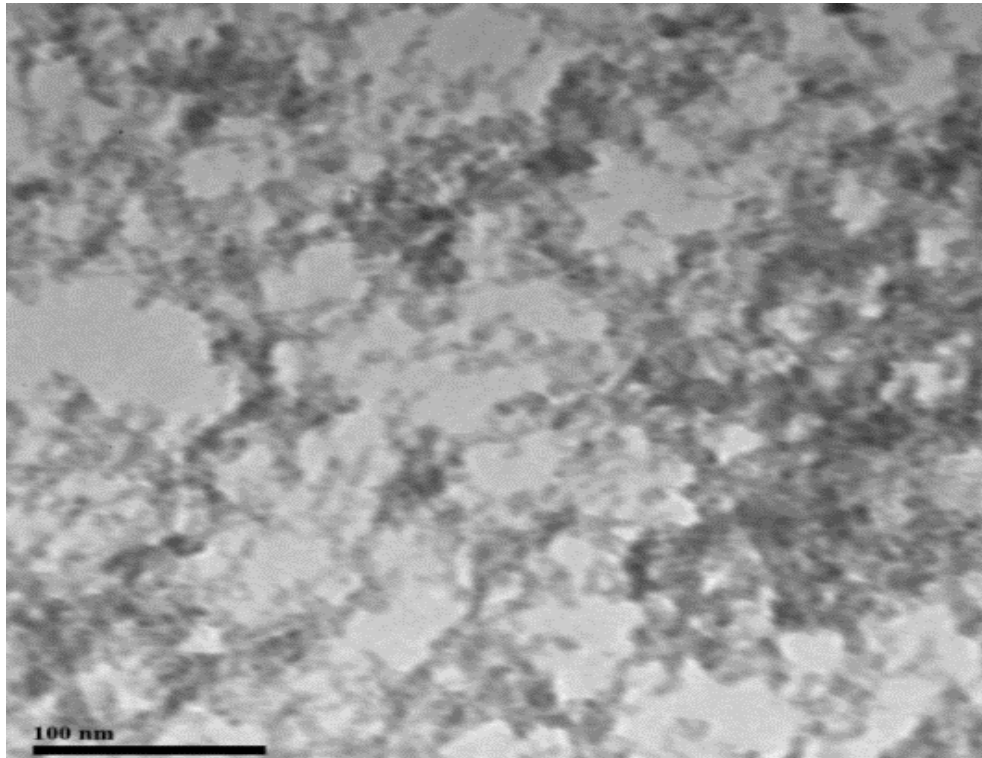


Fig. 13 Micrografia de MET das np-TiO₂.

4.1.2 Óxido de grafeno (GO)

Na Figura 14 são apresentados o espectro de absorção UV-vis e a fotografia digital de uma solução coloidal de GO. O espectro tem aparência similar aos apresentados na literatura, com dois picos de absorção, um centrado em 300 nm e atribuído à transição $n \rightarrow \pi^*$ (C=O) e outro em 230 nm, atribuído à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)⁹⁴.

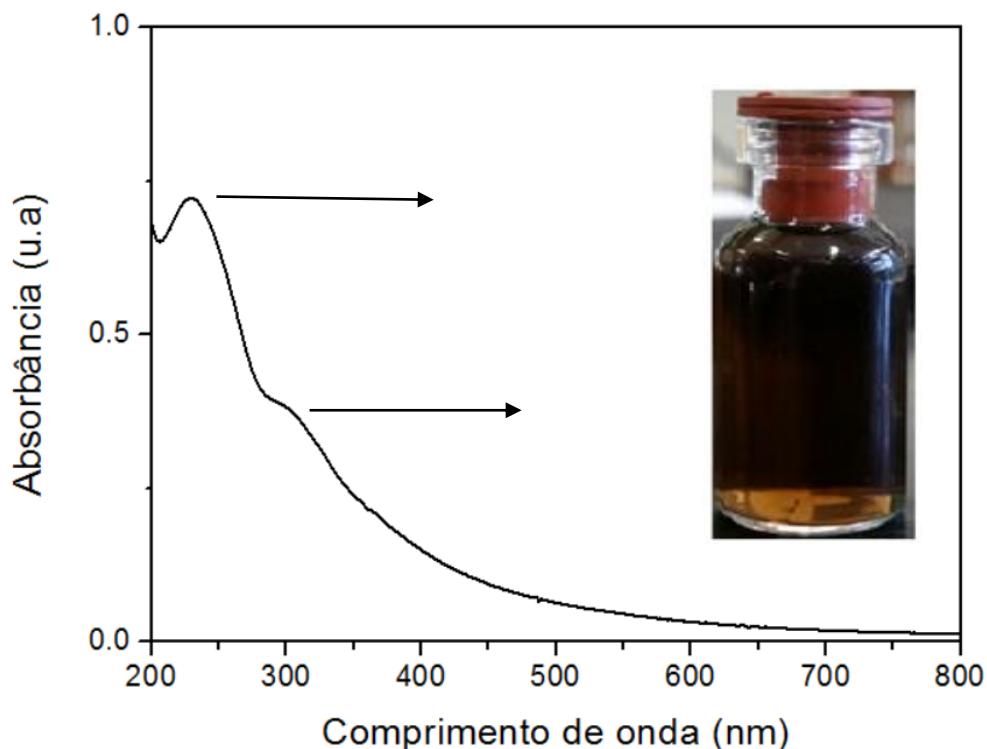


Fig. 14 Espectro de absorção UV-vis e fotografia da solução de GO.

A Figura 15 apresenta o espectro de FTIR da amostra de GO. Tendo em vista que a oxidação do grafite leva à formação de diferentes grupos oxigenados, a análise qualitativa do espectro obtido permite concluir que a oxidação do grafite foi alcançada. As tentativas de atribuição, de acordo com a literatura foram as seguintes: estiramento assimétrico das ligações O-H em 3400 cm^{-1} , simétrico C=O em 1710 cm^{-1} (carboxilato), simétrico C=C em 1600 cm^{-1} e C-O (alcóxido) em 1060 cm^{-1} , além da deformação da ligação C-OH em 1410 cm^{-1} ⁹².

Na Figura 16 são apresentados os espectros Raman do grafite (usado na preparação do GO), do GO e do RGO. O espectro do grafite (Figura 16A) é caracterizado por um pico intenso, em 1579 cm^{-1} , nomeado de banda G, o qual corresponde ao espalhamento de primeira ordem dos modos de vibração E_{2g} ⁹⁵, e

acompanhado do seu par, em 2727 cm^{-1} , nomeado banda G' , o qual se refere ao espalhamento de segunda ordem. Além disso, o espectro apresenta um pico em 1357 cm^{-1} , nomeado de banda D, referente ao espalhamento por fônons no ponto K com simetria A_{1g} . Esse modo é permitido apenas em materiais com defeitos (por isso o nome banda D), que podem ser de diferentes origens, tais como sítios vacantes, defeitos de borda, etc. ⁹⁶.

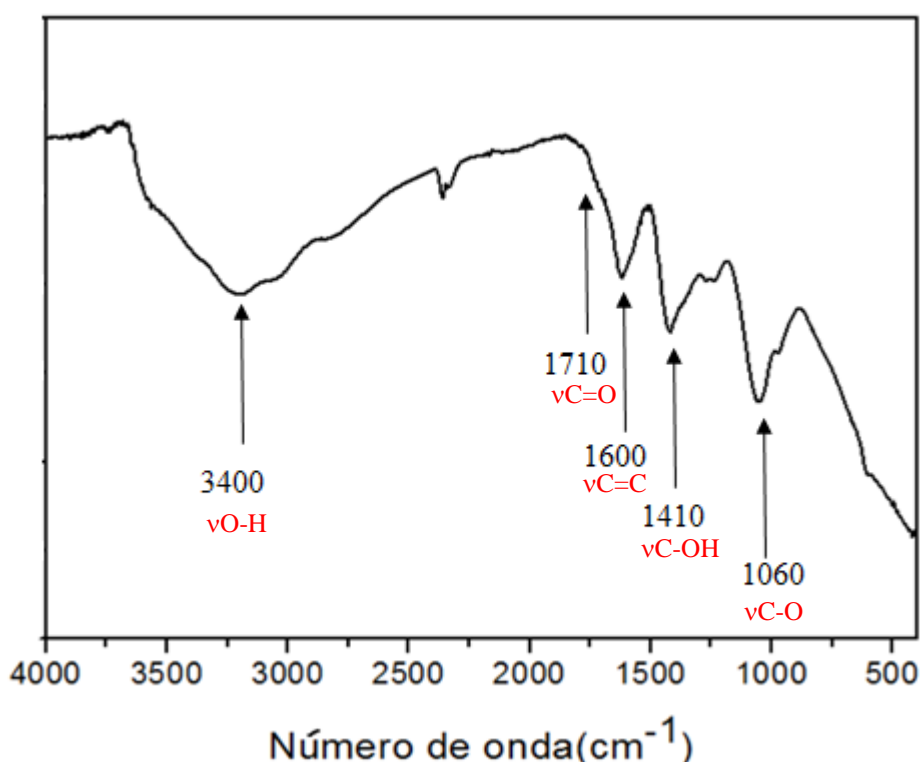


Fig. 15 Espectro FTIR da amostra de GO.

O espectro Raman do GO, (Figura 16B), tem como principal característica um dubleto, com picos localizados em 1600 cm^{-1} e 1353 cm^{-1} . O primeiro em 1600 cm^{-1} se refere à banda G, a qual se localiza em 1579 cm^{-1} no grafite. Devido à esfoliação, esse pico é alargado e deslocado para energia menor. A banda D em 1353 cm^{-1} se torna proeminente, como resultado da formação de domínios sp^2 ilhados num "mar" de carbonos sp^3 em decorrência da oxidação³⁷.

O espectro Raman do RGO, (Figura 16C), tem características similares ao espectro do GO, também apresentando um dubleto, com a banda G localizada em 1596 cm^{-1} e a banda D localizada em 1352 cm^{-1} . Devido à redução dos grupos oxigenados e recriação de novos domínios grafíticos a banda D se torna mais proeminente. Em uma primeira avaliação este comportamento pode ser contraditório, já que se esperaria a diminuição gradativa da banda D com a formação de mais regiões grafíticas, que são menos defeituosas. Contudo, a banda D se refere ao modo de estiramento da ligação C=C em domínios grafíticos isolados. Por outro lado, a redução química não consegue recuperar a estrutura grafítica por toda a folha. Com a redução, novos domínios isolados são formados e isso acarreta num aumento da intensidade da banda D³⁷. Adicionalmente, é de conhecimento que o valor da razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) fornece uma informação qualitativa sobre o grau de desordem e do efeito de agentes redutores³⁷. Nota-se nas Figuras 16 B e C que há um aumento de 25% na razão I_D/I_G após redução de GO com hidrazina. Esse aumento está de acordo com o modelo para a redução do GO via formação de domínios grafíticos isolados, sinalizado pelo aumento da razão (I_D/I_G).

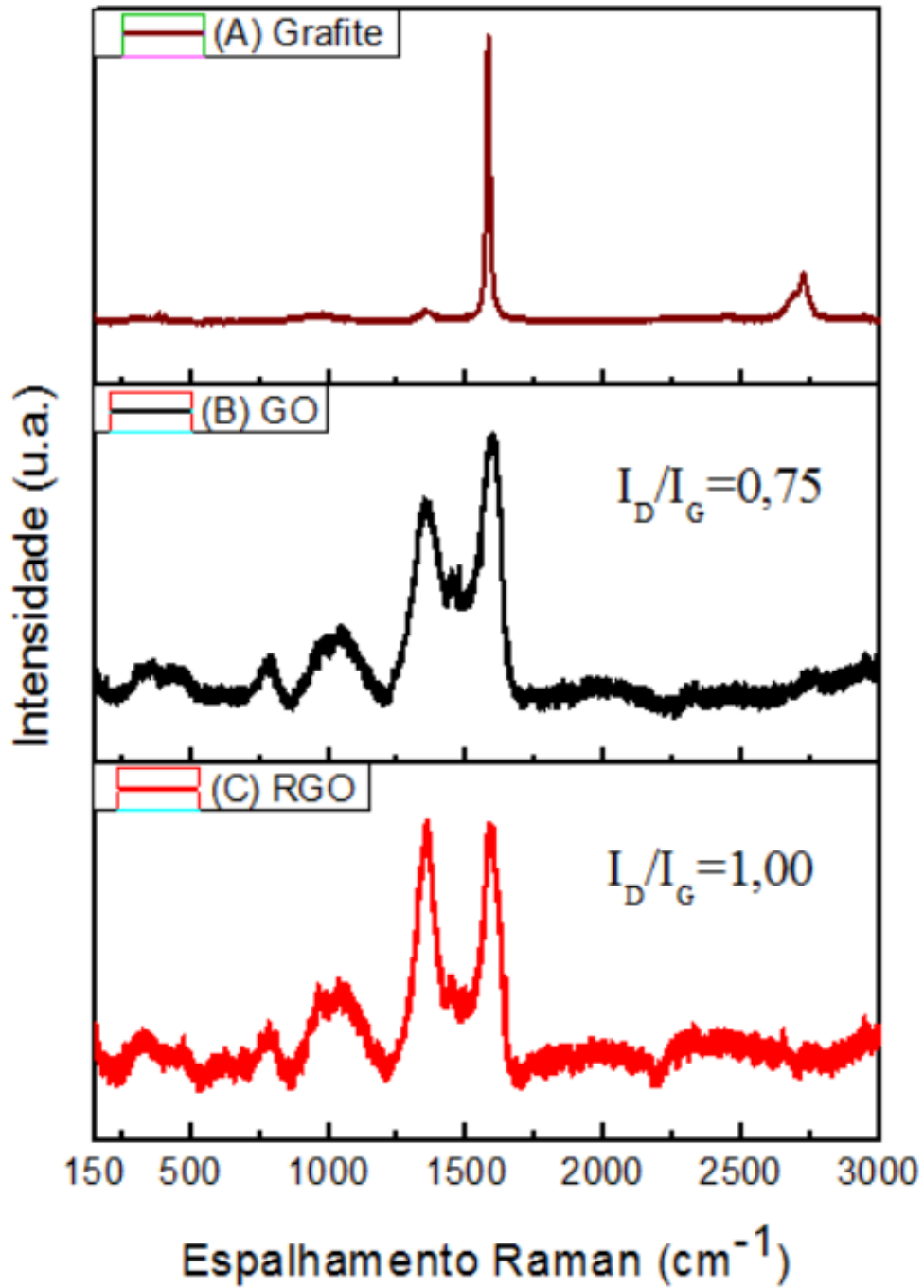


Fig. 16 Espectro de espalhamento Raman (A) do grafite, (B) GO e (C) RGO.

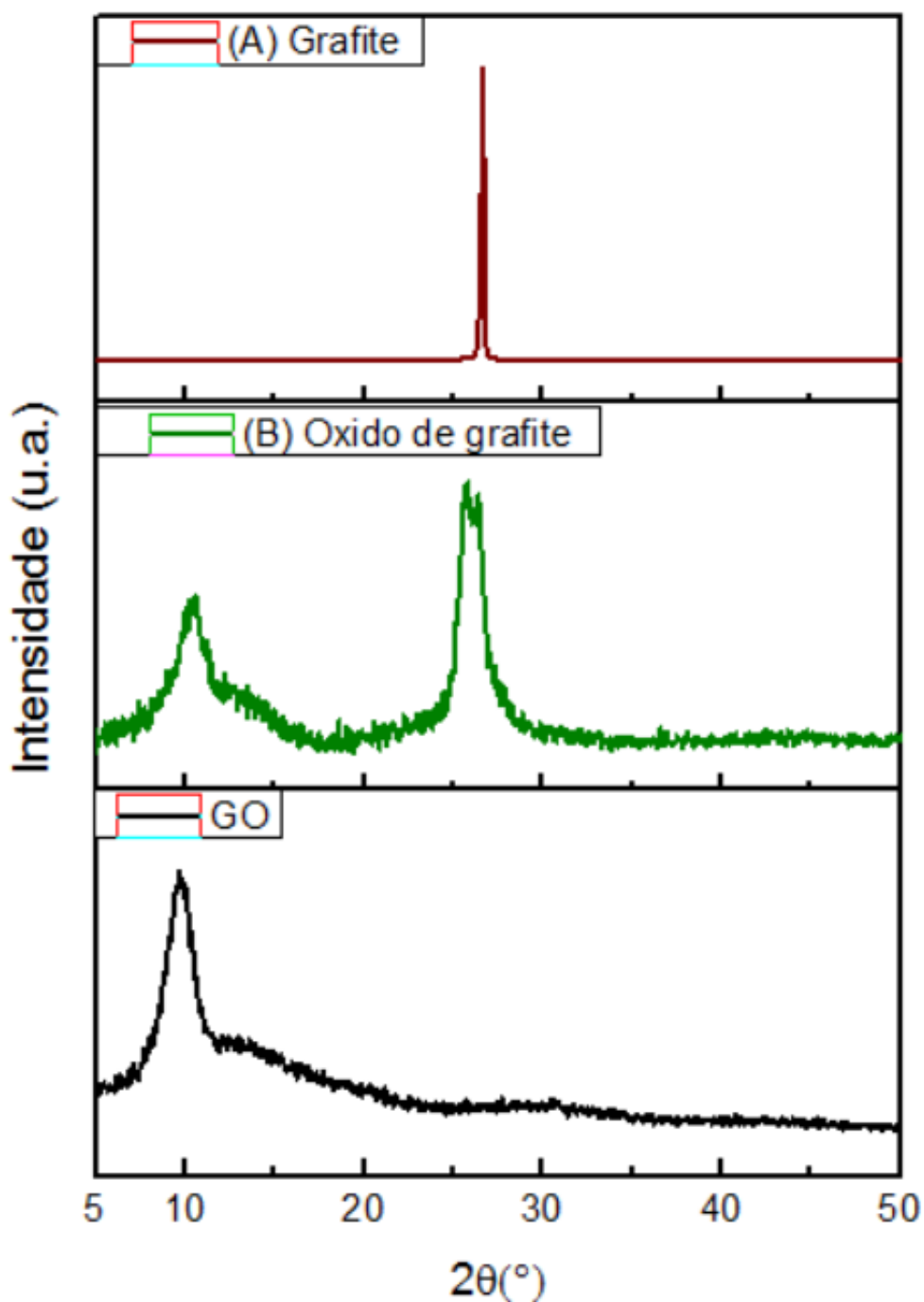


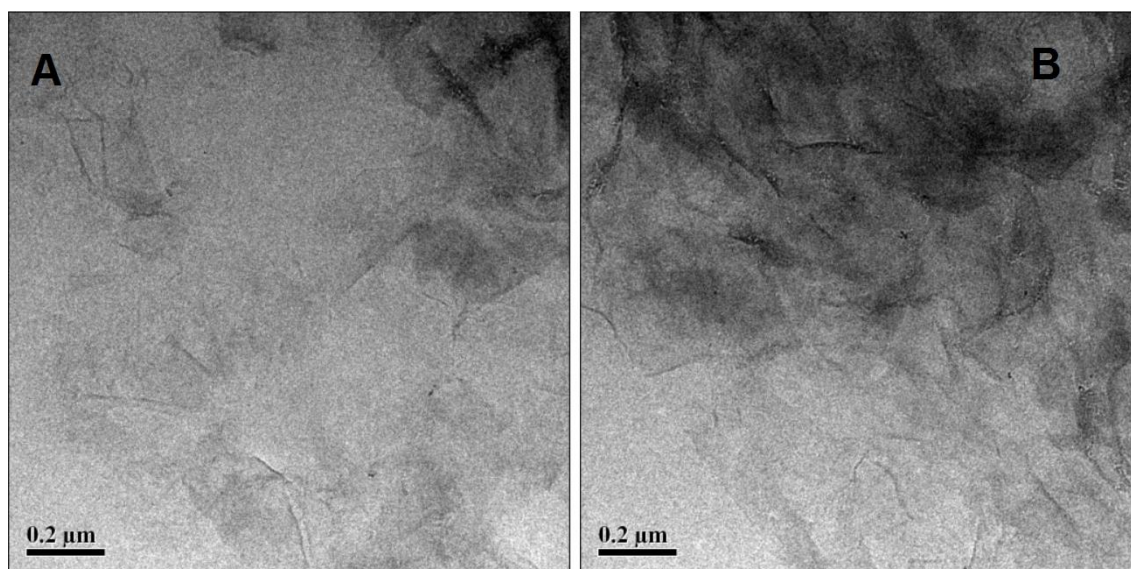
Fig. 17 Difratoograma de raios-X (A) grafite, (B) óxido de grafite e (C) GO.

Na Figura 17 são apresentados os difratogramas do grafite, do óxido de grafite e do GO. De acordo com a literatura, o difratograma obtido para o grafite (Figura 17A) apresenta apenas um único pico de difração em $2\theta = 26,3^\circ$, referente à difração dos planos (002). O mesmo equivale a um espaçamento interplanar de $0,34 \text{ nm}^{94}$. O difratograma do óxido de grafite (Figura 17B) também apresenta o pico centrado em $2\theta = 26,3^\circ$, porém mais alargado. O alargamento do pico é provocado pelo aumento da distância interplanar, devido ao processo de esfoliação. O alargamento do pico é

acompanhado do surgimento de um pico por volta de 10° , que está diretamente associado à oxidação do grafite. Quanto mais oxidado é o grafite, maior é a intensidade relativa deste pico. Para materiais ainda mais oxidados, o pico em $2\theta = 26^\circ$ desaparece completamente⁹⁵.

Já para o GO (Figura 17C), com a esfoliação ultrassônica ocorre o rompimento das ligações entre as folhas, assim o plano de difração entre folhas gráficas (002) é perdido, resultando no desaparecimento quase total do pico, em $2\theta = 26,3^\circ$, permanecendo apenas o pico em volta de $2\theta = 10^\circ$, referente ao plano de difração das folhas de GO com distância pouco maior que $0,8 \text{ nm}$ ⁹⁶.

A morfologia do GO foi investigada por MET e os resultados são apresentados na Figura 18. O aspecto das folhas com extensão de alguns micrômetros é observado em ambas as micrografias. Na imagem da Figura 18A, obtida a partir de um coloide mais diluído, é possível observar as folhas individuais, enquanto na imagem da Figura 18B, obtida a partir de um coloide mais concentrado, é possível notar como as folhas se



empilham.

Fig. 18 Micrografias de MET para a amostra de GO preparadas com coloides de concentrações diferentes, (A) diluído, (B) concentrado.

4.1.3 Propriedades coloidais das np-TiO₂ e GO

A deposição dos filmes pela técnica LbL depende muito da estabilidade das soluções/suspensões dos materiais de interesse. Em particular, a estabilidade coloidal das soluções de np-TiO₂ e GO foi essencial ao sucesso da deposição dos filmes investigados neste trabalho.

No caso dos sistemas de np-TiO₂ e GO, a estabilidade (eletrostática) é alcançada pelo ajuste do pH das respectivas soluções. Assim, tais como preparadas, np-TiO₂ são mantidas dispersas e estáveis em pH abaixo do ponto isoelétrico, que se situa em torno de pH 6,2 para o Degussa P25⁹⁶, quando são formadas espécies protonadas do tipo TiOH₂⁺ na sua superfície. A repulsão eletrostática inibe a aproximação e aglomeração das nanopartículas. No caso da solução de GO, a estabilidade é alcançada em pHs maiores que o pKa do ácido carboxílico ($\approx 4,7$), pKa do fenol (≈ 10), que então desprotonado imprime uma repulsão eletrostática mútua entre as folhas.

Com as medidas de potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz obtém-se as propriedades coloidais dos nanomateriais, GO, np-TiO₂, cujos valores obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades coloidais do GO, np-TiO₂ preparados neste trabalho.

Propriedade	np-TiO ₂	GO
D.H.(nm)	43,56 ± 0,93	22, 48 e 104
ζ(mV)	38,66 ± 1,71	-57,3 ± 0,49

A distribuição de diâmetros na amostra de np-TiO₂ apresenta um único modo, com valor médio de 43,56 ± 0,93. O valor é bem superior ao obtido por difração de raios X, porque este último não mede a camada de moléculas de água de solvatação que envolvem as np-TiO₂. Além disso, o valor de diâmetro hidrodinâmico pode estar contabilizando a aglomeração, que é inevitável ainda que o pH da solução seja mantido abaixo do ponto isoelétrico do TiO₂. Já a amostra de GO se apresentou como polidispersa, com uma distribuição trimodal de diâmetros médios, em 22 nm, 48 nm e 104 nm. Este comportamento pode ser explicado pela ação combinada da oxidação e da dispersão ultrassônica no preparo das soluções que implicam em rupturas não homogêneas das folhas, levando assim a diferentes tamanhos.

A segunda linha da Tabela 3 listam os valores de potencial zeta (ζ) das soluções. De acordo com a literatura, sistemas de partículas coloidais apresentam estabilidade eletrostática quando $\zeta \geq |30 \text{ mV}|$ ⁹⁶. A distribuição de valores de potencial zeta em todos os materiais foi monomodal, com um valor médio bem definido. Para as np-TiO₂ o valor encontrado foi de $38,66 \pm 1,71 \text{ mV}$. O sinal positivo se deve às espécies protonadas TiOH₂⁺ na superfície das partículas. A amostra de GO apresentou um valor médio de $-57,3 \pm 0,49 \text{ mV}$. O valor negativo se deve aos grupos alcóxidos presentes por toda a folha e carboxilatos presentes na borda das folhas de GO.

4.2 Deposição e caracterização dos filmes np-TiO₂/GO

4.2.1 Deposição e caracterização estrutural

Um modelo para arquitetura do filme np-TiO₂/GO sobre o substrato é apresentado na Figura 19. As esferas azuis representam as np-TiO₂, enquanto as barras marrons representam as folhas de GO.

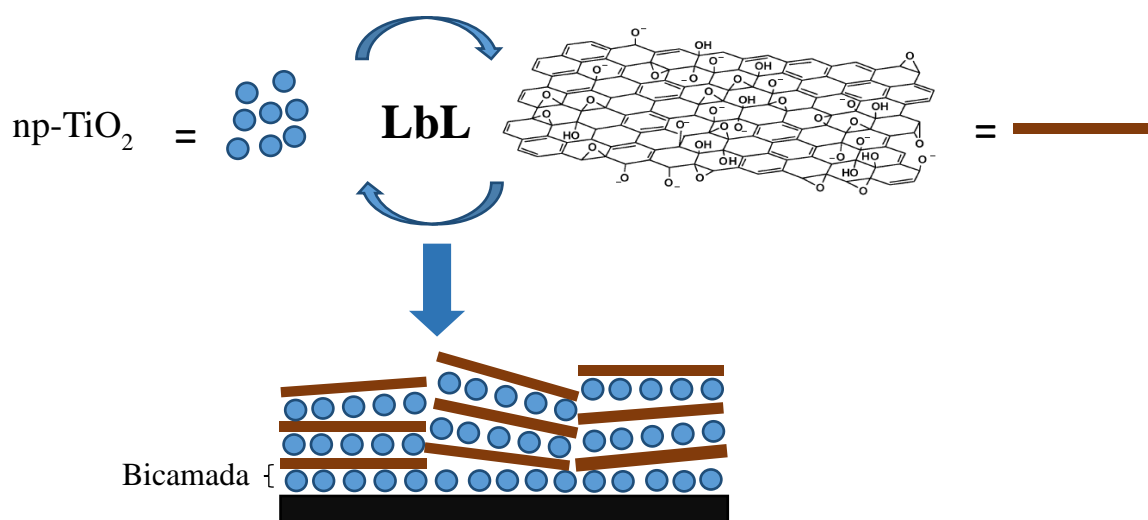


Fig. 19 Ilustração de um modelo de arquitetura dos filmes np-TiO₂/GO.

O crescimento dos filmes sobre substrato de quartzo foi acompanhado por espectroscopia de absorção UV-vis e os resultados estão apresentados na Figura 20. A Figura 20 A apresenta os espectros das bicamadas, enquanto a Figura 20 B apresenta a variação da absorbância do filme, em 234 nm, com o número de bicamadas depositadas.

Os espectros das bicamadas têm aparência similar a dos espectros dos materiais individuais (ver Figuras 9 e 14). Contudo, é difícil estimar pelos espectros a contribuição individual de cada um para a estrutura do filme. Desse modo, a quantidade de material adsorvido por bicamada depositada foi estimada a partir da absorção em 234 nm, comprimento de onda em que a absorção é máxima.

Como é possível observar pela Figura 20 B, o crescimento dos filmes nesse comprimento de onda segue um regime linear, seguindo a equação abaixo:

$$y = 0.11682x + 0.1417(4)$$

em que y é a absorbância do filme em unidades arbitrárias e x corresponde ao número de bicamadas. Os dados experimentais se ajustam bem à equação da reta proposta, confirmado pelo valor de $R^2 = 0.9979$.

O regime de crescimento linear implica que cada bicamada de np-TiO₂/GO contribui com a mesma quantidade de material para o filme. Esse comportamento é típico de adsorção governada por atração eletrostática e se estabelece especialmente em filmes de sistemas com polieletrólitos e partículas coloidais carregadas⁵². Na adsorção via atração eletrostática, a quantidade de material adsorvido atinge um máximo e, então permanece constante, o que se caracteriza por um tempo de poucos minutos de imersão do substrato na solução de deposição. De fato, a adsorção de uma camada acaba antes mesmo de todos os sítios disponíveis ficarem preenchidos⁵². Além dessa observação, o sinal e a magnitude do potencial ζ de cada um dos materiais também asseguram que os filmes de np-TiO₂/GO sejam formados, predominantemente, pela interação eletrostática entre seus sítios carregados. Entretanto, a possibilidade de coordenação entre os grupos oxigenados do GO e as np-TiO₂ não é descartada e também pode contribuir para a construção dos filmes.

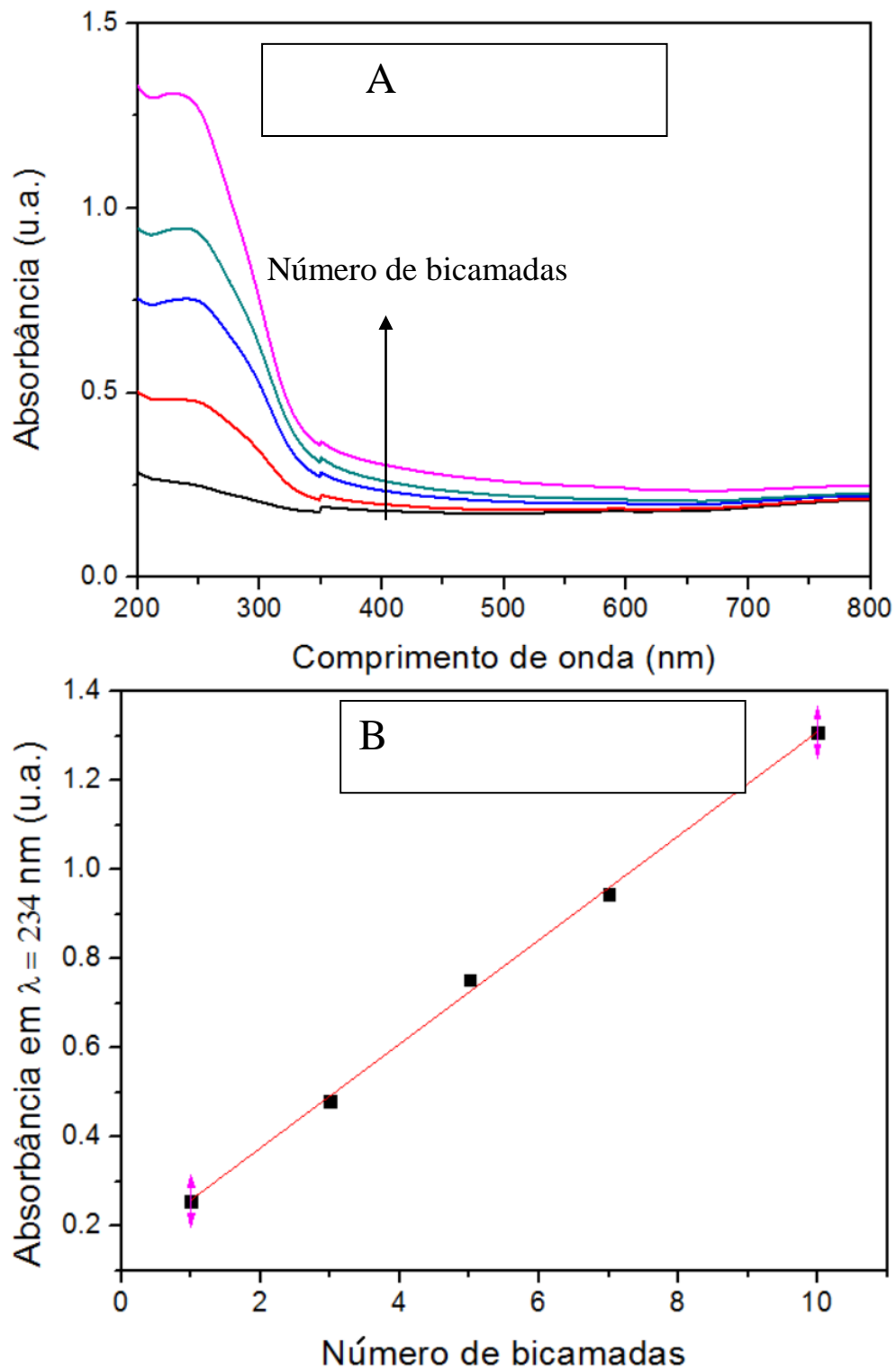


Fig. 20 A) Espectros UV-vis das bicamadas np-TiO₂/GO, com n = 1, 3, 5, 7 e 10; B) variação da absorbância do filme em 234 nm como função do número de bicamadas.

O espectro Raman do filme (np-TiO₂/GO)₁₀ é apresentado na Figura 21 C em comparação com os espectros dos nanomateriais individuais (Figuras 21 A e B). É possível reconhecer no filme os sinais dos nanomateriais individuais. O sinal mais intenso entre 1300 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹, na forma de um dubleto, se refere à estrutura do GO, com picos em 1346 cm⁻¹ e 1598 cm⁻¹, atribuídos às bandas D e G, respectivamente. A presença das np-TiO₂ é indicada pelos picos em 600 e 150 cm⁻¹, referentes aos modos E_{g(1)} e E_{g(3)}.

Na Tabela 4 são apresentadas as atribuições dos modos vibracionais determinados a partir dos espectros Raman, para os nanomateriais individuais e o filme (np-TiO₂/GO)₁₀. Primeiramente, observa-se no espectro do filme um deslocamento de -17 cm⁻¹ para o modo E_{g(3)} em relação às np-TiO₂ puras (da solução coloidal). Esse valor é significativamente grande e pode estar indicando uma mudança no ambiente de coordenação dos íons de titânio. Ou seja, o GO pode estar interagindo com as np-TiO₂ não só via modo eletrostático, mas também via ligação covalente. Para o modo E_{g(1)}, o deslocamento é de +2 cm⁻¹. Vale ressaltar que o espectro do filme é, predominantemente, uma impressão digital do GO puro (da solução coloidal), o que tornou difícil a análise a partir dos modos vibracionais nas np-TiO₂.

Tabela 4. Comparativo do deslocamento dos modos de vibração Raman das partículas em relação ao filme.

Modo Raman	np-TiO ₂ (cm ⁻¹)	GO(cm ⁻¹)	(np-TiO ₂ /GO) ₁₀ (cm ⁻¹)	Δ(cm ⁻¹)
E _{g(1)}	148	-	150	2
E _{g(3)}	634	-	617	-17
Banda D	-	1349	1346	-3
Banda G	-	1581	1588	+7

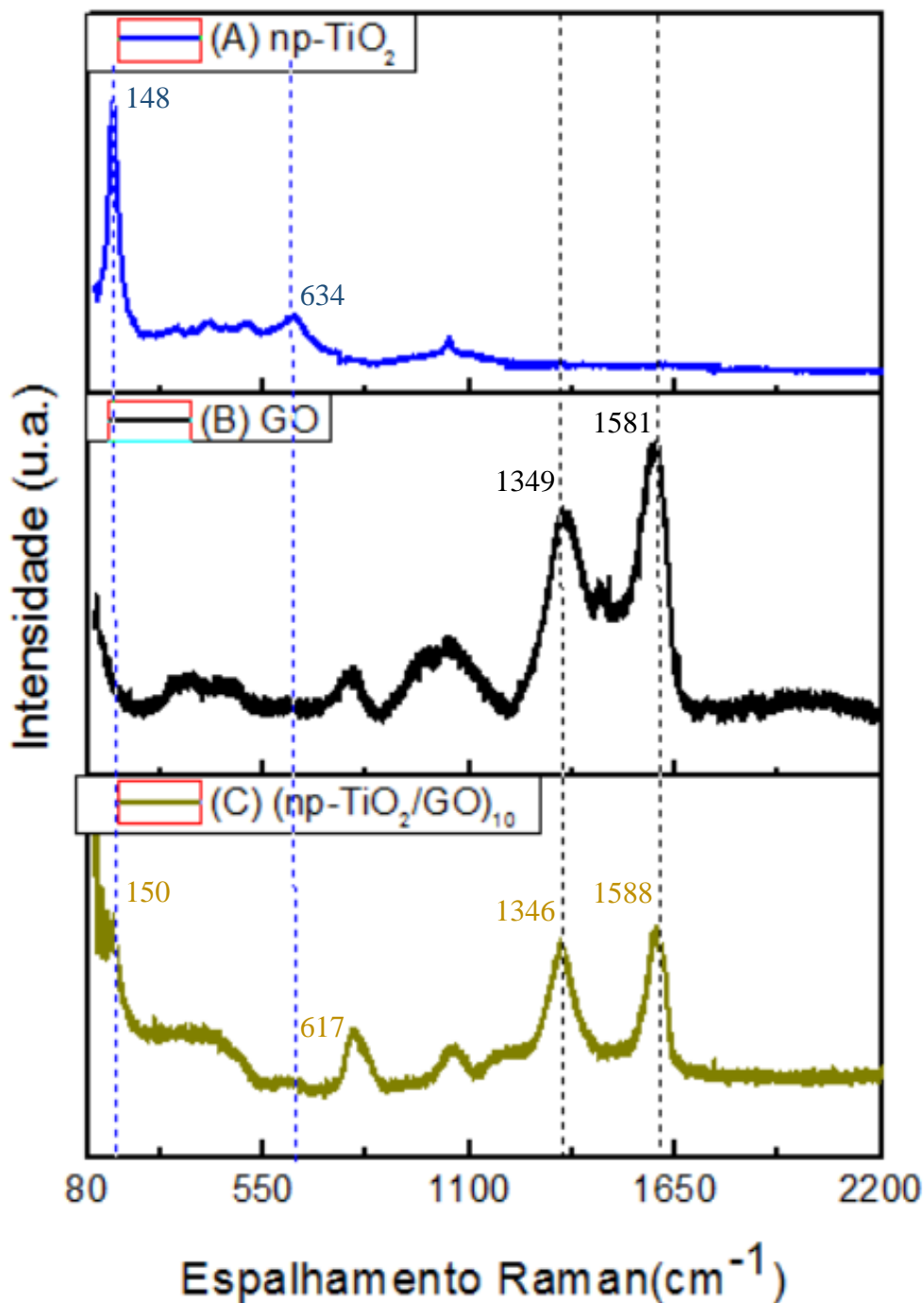


Fig. 21 Espectro de espalhamento Raman (A) np-TiO₂, (B) GO e (C) (np-TiO₂/GO)₁₀.

Ainda na Tabela 4, é possível perceber que há um deslocamento negativo de -3 cm^{-1} da posição da banda D no filme. A banda D se refere ao modo A_{1g} ($\nu \text{ C=C}$) permitido por quebra de simetria, esta conseguida com a oxigenação do grafite. Esse é o modo atribuído aos domínios sp^2 ilhados em um "mar" de carbonos sp^3 . O deslocamento para maior energia sugere que a estrutura do GO se torne mais rígida e apresente menos graus de liberdade quando na forma de filme. Isso é esperado para uma adsorção na interface sólido-líquido, que é acompanhada pela variação negativa de entropia total e,

inclusive, do adsorbato. É também mais um indício de que a interação entre GO e np-TiO₂ seja mais intensa que aquela que ocorre entre as folhas de GO livres em solução. O deslocamento observado das bandas D e G, em solução em relação ao material híbrido, são descritos na literatura como coordenação de grupos oxigenados do GO aos centros metálicos GO^{111,112,113}, fortalecendo o argumento da contribuição covalente na formação do filme np-TiO₂/GO.

Para confirmar a hipótese de interação covalente (via coordenação) entre GO e np-TiO₂, foram também analisados os espectros de FT-IR dos filmes em comparação com os espectros dos nanomateriais individuais. Os espectros são apresentados na

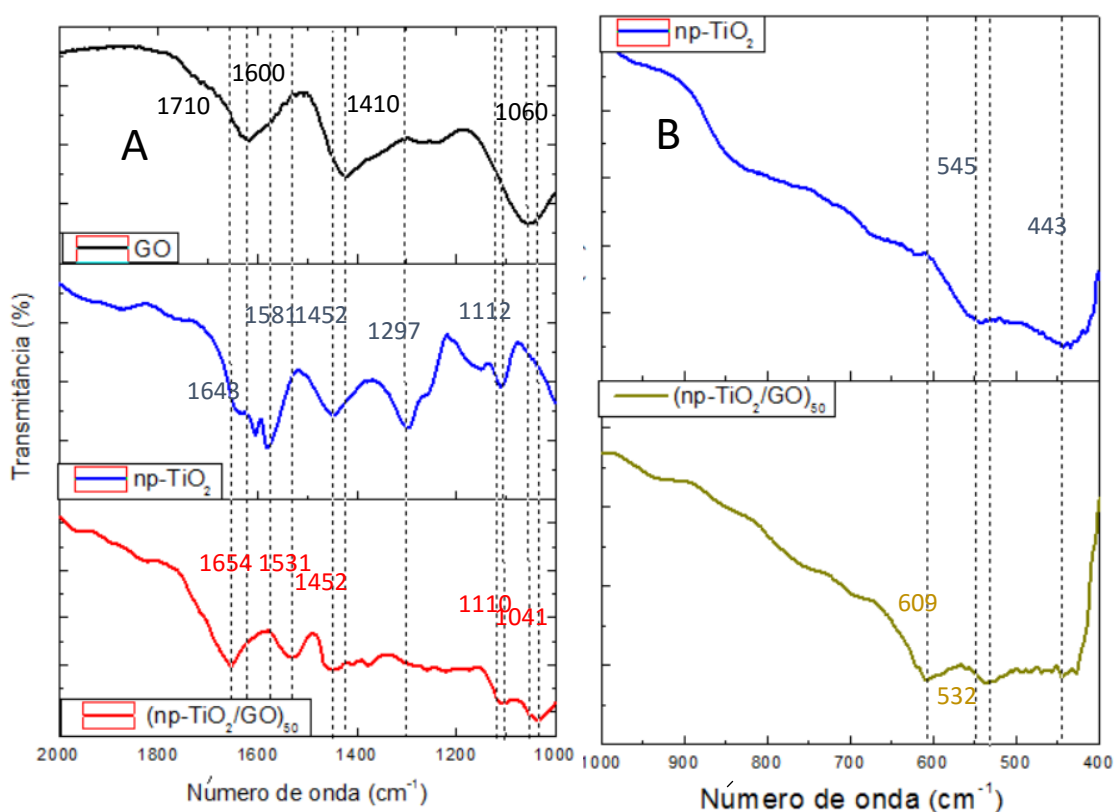


Figura 22.

Fig. 22 A) Espectros de FTIR comparativo do GO (preto), np-TiO₂ (azul) e filme (np-TiO₂/GO)₅₀ (amarelo escuro). B) Comparativo dos espectros de FTIR np-TiO₂ (azul) e filme (np-TiO₂/GO)₅₀ (amarelo escuro).

Na Figura 22A nota-se que os grupos alcóxidos do GO livre interagem, de alguma forma, com a formação do filme com as np-TiO₂, uma vez que a banda νC-O⁻

em 1060 cm^{-1} é deslocada para 1041 cm^{-1} no espectro do filme. O deslocamento da banda para menores números de onda sugere a coordenação do GO ao TiO_2 . É possível também notar uma pequena diminuição da concentração de grupos $-\text{OH}$ (no espectro do GO, em 1410 cm^{-1}) no filme. A banda em 1581 cm^{-1} no espectro das np-TiO_2 (em azul) e que se refere aos íons nitrato (νNO) desaparece no espectro do filme. Adicionalmente, quando avaliamos os espectros apresentados na Figura 22B que se restringem à faixa de vibrações nas np-TiO_2 apenas, verificamos que no espectro do filme há um deslocamento de -12 cm^{-1} para o modo de vibração simétrico da ligação Ti-O . Há também um ligeiro alargamento da banda no espectro do filme, o que torna difícil avaliar se a banda referente ao modo de vibração assimétrico em 443 cm^{-1} deslocou-se ou não. Esse conjunto de informações associados aos dados de espectroscopia Raman permite concluir que a formação dos filmes nanocompósitos ($\text{np-TiO}_2/\text{GO}$)_n se dá por atração eletrostática e também por ligação covalente entre os seus nanomateriais constituintes. Essa conclusão traz consigo a possibilidade de fabricação de filmes pela técnica LbL com outro modo que não seja somente eletrostático. Além disso, abre a possibilidade de preparação de nanocompósitos com íons metálicos diversos.

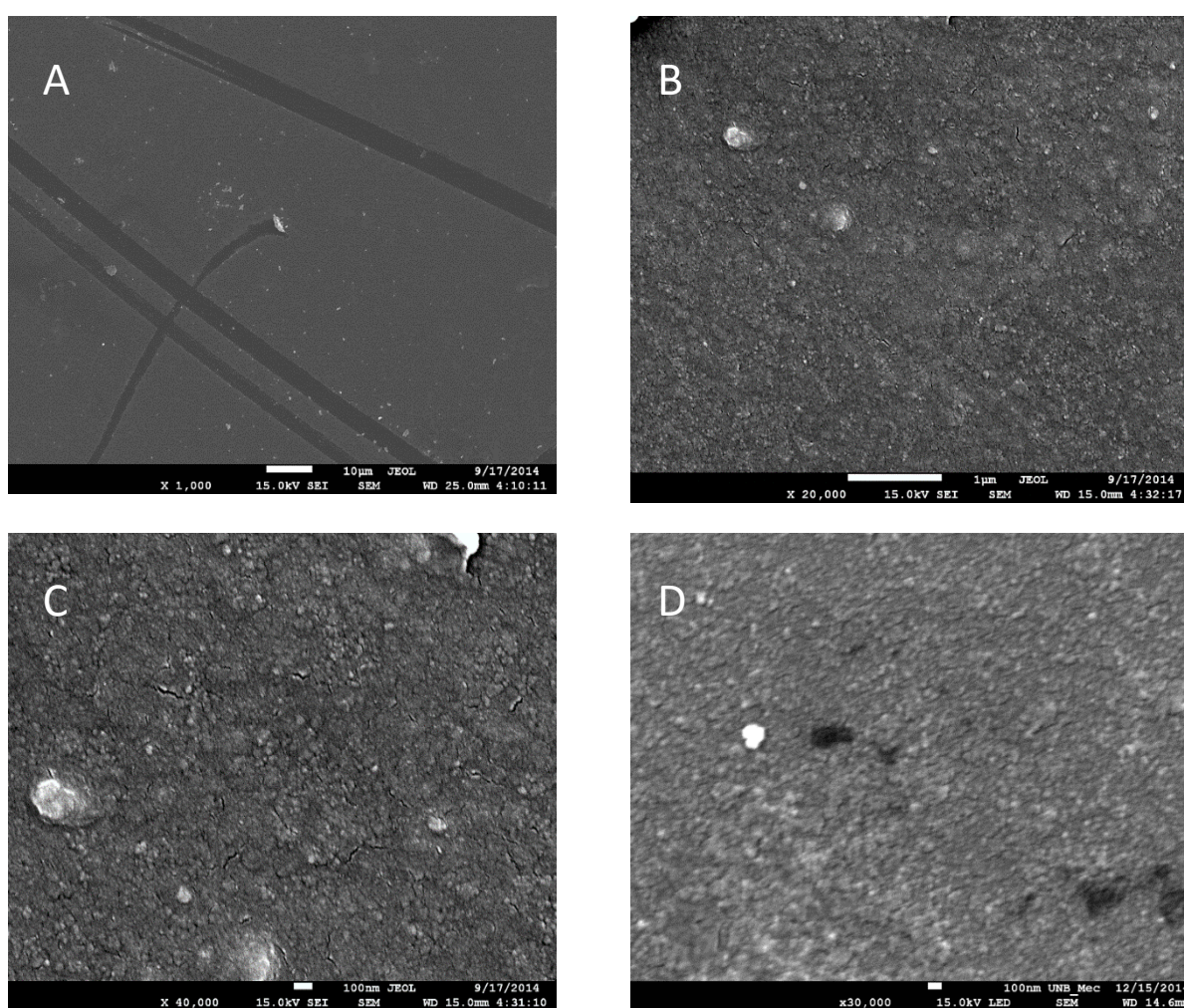
4.2.2 Morfologia dos filmes $\text{np-TiO}_2/\text{GO}$

A morfologia dos filmes ($\text{np-TiO}_2/\text{GO}$)_n foi investigada por MEV e AFM. O uso das duas técnicas de microscopia permitiu determinar os parâmetros morfológicos de interesse, a saber espessura e rugosidade, bem como da composição dos filmes.

Na Figura 23 são apresentadas as micrografias de MEV de um filme ($\text{np-TiO}_2/\text{GO}$)₁₀ obtidas sob diferentes aumentos, conforme indicado. A micrografia da Figura 23A mostra uma superfície homogênea e contínua, interrompida por riscos provenientes do manuseio da amostra. De fato, conclui-se que a deposição é bastante uniforme e o filme recobre completamente a superfície do substrato. A visão ampliada do filme, dadas pelas micrografias nas figuras 23B e 23C, revela as np-TiO_2 , no formato de esferas que se distribuem por toda a superfície da amostra. Há a presença de agregados, que podem ter sido transferidos diretamente das soluções dos materiais e/ou formados na superfície do filme. Os filmes também apresentam rachaduras (Figura 23C) que podem ter sido criadas pela ação do vácuo no microscópio. Apesar do aumento

alcançado com o microscópio ter sido limitado, é possível concluir por essas micrografias que as np-TiO₂ estão regularmente distribuídas pela superfície do filme.

Na Figura 23D é apresentada a imagem de MEV utilizada na análise por EDX, obtendo que a composição (em percentual atômico) do filme (np-TiO₂/GO)₁₀ é praticamente de 1:1, com 59,09% de carbono e 40,91% de titânio, importante considerar que os valores para medidas qualitativas não são confiáveis, principalmente para o carbono, já que o aparelho pode estar considerando gordura, ou outro tipo de sujeira, sobre o filme por displicência no manuseio. Todavia estes dados confirmam mais uma



vez presença dos dois materiais de partida.

Fig. 23 Microscopia MEV do filme (np-TiO₂/GO)₁₀, com diferentes aumentos. A) 1000x (escala 10 μm), B) 20000x (escala 1 μm), C) 40000x (escala 100 nm), D) 30000x (escala 100nm).

Na Figura 24 é apresentado a imagem de topografia do filme $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$, numa área de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, obtidos por AFM. O filme apresenta rugosidade de 10,5 nm e espessura de 41,5 nm, confirmando o objetivo do trabalho de produzir filmes com dimensões nanométricas.

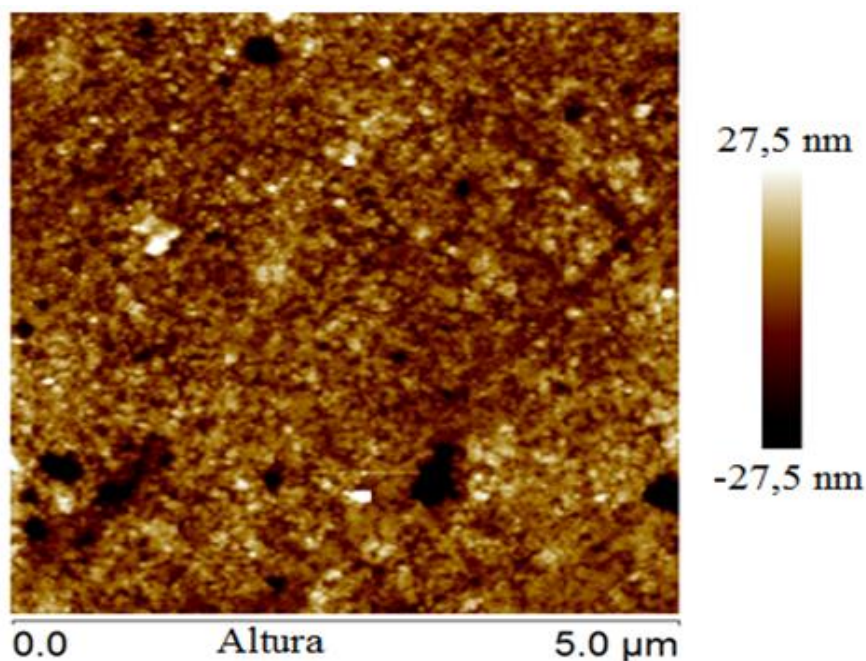


Fig. 24 Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$.

4.2.3 Estudo da deposição de filmes de $np\text{-TiO}_2$ com GO e RGO

O uso do GO em nanocompósitos com TiO_2 para fotocatalise tem como propósito principal diminuir a recombinação, uma reação concorrente ao processo de interesse. O RGO pode ser ainda mais eficiente que GO, uma vez que com a redução, o nível de Fermi é reduzido e assim também a barreira de potencial formada com a BC do TiO_2 ²⁷. Portanto é importante avaliar se é possível obter filmes de $np\text{-TiO}_2/\text{RGO}$.

Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos por espectroscopia UV-vis da deposição dos filmes $np\text{-TiO}_2/\text{GO}$ e $np\text{-TiO}_2/\text{RGO}$. A deposição dos dois tipos de filmes foi realizada no mesmo dia para minimizar as variações devidas às condições ambientais. Observa-se que a quantidade de material adsorvido independe do filme ser

depositado com GO ou RGO. Os dados mostram uma variação linear da absorbância em 239 nm com o número de bicamadas, conforme as equações na próxima página:

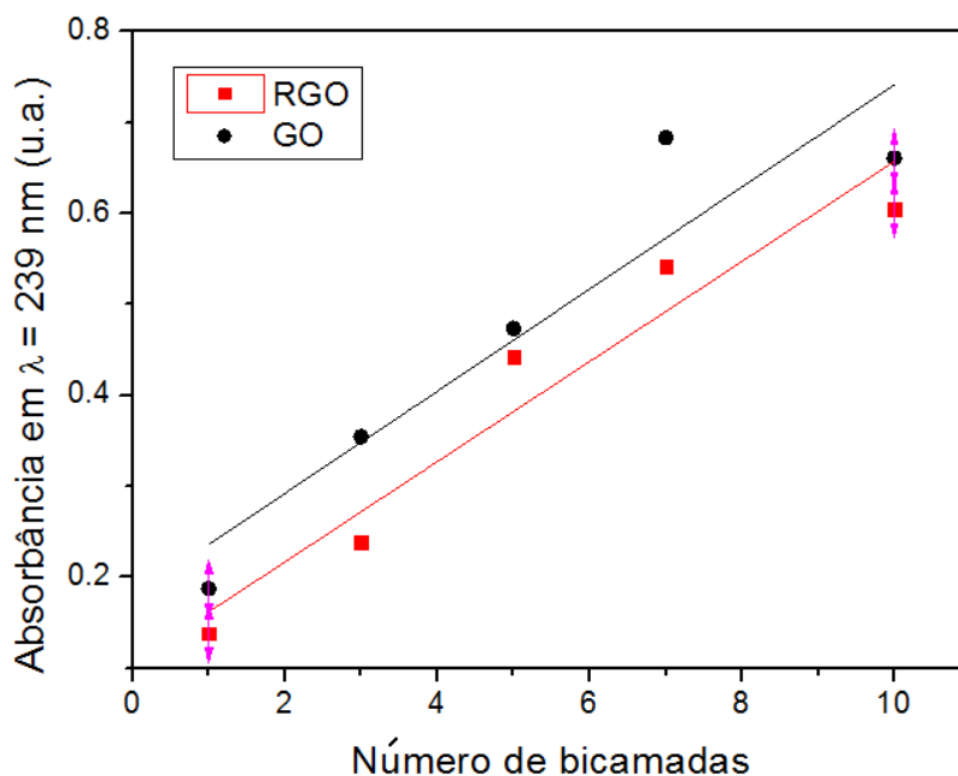


Fig. 25 Evolução da absorbância dos filmes np-TiO₂/GO, em preto, e np-TiO₂/RGO, em vermelho, em 239 nm como função do número de bicamadas.

$$y = 0,05618x + 0,10672 \quad (5)$$

$$y = 0,05508x + 0,17984 \quad (6)$$

Nas equações, y é absorbância do filme em unidades arbitrárias e x corresponde ao número de bicamadas. As equações 5 e 6 representam o ajuste linear para a deposição dos filmes np-TiO₂/GO e np-TiO₂/RGO, respectivamente. Com valores de $R^2 = 0,911$ para np-TiO₂/RGO e $R^2 = 0,838$ para np-TiO₂/GO. Se apenas um modelo de ligação covalente fosse usado para explicar a formação dos filmes, seria plausível esperar por uma taxa menor de crescimento dos filmes depositados com RGO, já que a redução de grupos oxigenados diminuiria o número de sítios disponíveis para coordenação com as np-TiO₂. Esse resultado é importante porque mostra que a interação eletrostática entre GO/RGO e np-TiO₂ é ainda mais decisiva num modelo de que considere ambas as possibilidades.

4.2.4 Propriedades dos filmes np-TiO₂/GO e np-TiO₂/RGO

O uso dos filmes nanocompósitos de np-TiO₂/GO e np-TiO₂/RGO como fotocatalisadores depende da combinação adequada dos níveis de energia dos nanomateriais constituintes. É também importante que o contato entre as np-TiO₂ seja bem estabelecido, pois do contrário há uma resistência maior ao transporte de carga que limita a eficiência fotocatalítica. Desse modo, esse tópico avalia uma condição de tratamento térmico para melhora do contato elétrico das np-TiO₂ e redução química e fotoquímica, para obter estruturas com RGO.

Quando um filme de nanopartículas de semicondutores como TiO₂ é submetido a um tratamento térmico acima de 400°C em ar e relativamente rápido (~ 30 min) ocorre sinterização, com a superfície das nanopartículas se fundindo umas às outras (empescoçamento). Esse tratamento aumenta tanto a estabilidade mecânica quanto da condutividade elétrica do filme⁹⁷. Por outro lado, na temperatura de 450°C o GO e RGO podem sofrer decomposição térmica em CO₂ e CO, assim para reduzir a decomposição a sinterização foi executada em atmosfera de N₂.

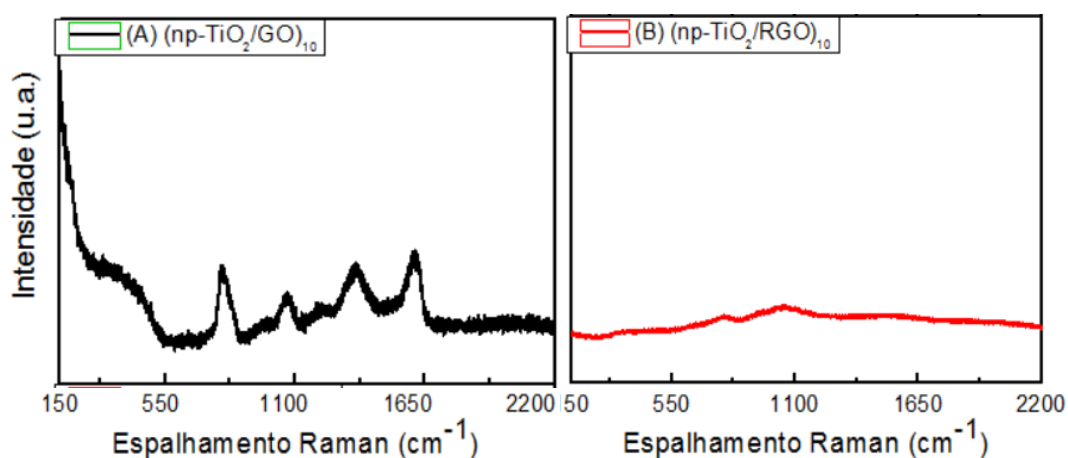


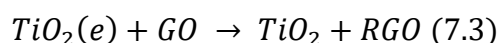
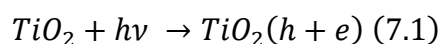
Fig. 26 Espectros de espalhamento Raman após sinterização, A) (np-TiO₂/GO)₁₀ e b) (np-TiO₂/RGO)₁₀.

Os filmes (np-TiO₂/GO)₁₀ e (np-TiO₂/RGO)₁₀ submetidos ao tratamento térmico (mufla, 450°C, 30 min.) em atmosfera inerte (N₂) apresentaram comportamento bastante diferente. Enquanto o filme (np-TiO₂/GO)₁₀ mostrou-se estável, o filme (np-TiO₂/RGO)₁₀ sob as mesmas condições sofreu extensa degradação. A estabilidade do filme (np-TiO₂/GO)₁₀ e a degradação do filme (np-TiO₂/RGO) é comprovada pelos espectros de espalhamento Raman (Figura 26). Na Figura 26 A, comparado ao espectro Raman do filme (np-TiO₂/GO)₁₀ (Figura 21C), o espectro de espalhamento Raman não

sofre mudança aparente para o filme com GO, já para o RGO o espectro se apresenta apenas como uma linha após a sinterização.

Conforme discutido no item 4.2.3 é possível depositar filmes de np-TiO₂/RGO, empregando-se diretamente uma solução de RGO. Entretanto, a estabilidade da solução de RGO é bastante limitada e em cerca de um dia forma agregados irreversíveis. Desse modo, ainda é de interesse investigar a possibilidade de reduzir a fase GO num filme já preparado, a partir da solução de GO que é incomparavelmente mais estável. Para isso, aplicamos o tratamento com luz 254 nm (redução fotoquímica).

As np-TiO₂ podem ser utilizadas para a redução fotoquímica do GO para RGO. Como os níveis de energia do GO e das np-TiO₂ são compatíveis, sob iluminação UV as np-TiO₂ injetam elétrons fotoexcitados no GO que levam à sua redução. Numa arquitetura apropriada, as np-TiO₂, podem reduzir o GO de forma contínua, desde que um reagente de sacrifício seja acoplado ao sistema. A sequência de reações elementares abaixo foi proposta por Kamat⁹⁸ para redução de GO a RGO com irradiação UV usando np-TiO₂ como fotocatalisador. Nesse caso, o etanol é empregado como reagente de sacrifício.



A redução pode ser observada a olho nu, já que o GO é marrom enquanto o RGO é preto. Para avaliar tal propriedade, 2 filmes (np-TiO₂/GO)₁₀, assim como depositado, um sinterizado e outro não, foram expostos a radiação UV (254 nm) por 2 h. O tratamento foi realizado a seco para o filme sinterizado, e a seco e com filme imerso em solução etanol-água (1:1, v/v), para não sinterizado. O efeito do tratamento com luz UV foi avaliado por espectroscopias de absorção UV-vis e Raman.

Na Figura 27 são apresentados os espectros de absorção UV-vis dos filmes, antes e após o tratamento com luz UV. Como pode ser observado, nenhum dos tratamentos provocou qualquer mudança no formato do espectro inicial do filme.

Na Figura 28 são apresentados os espectros Raman dos filmes antes e após tratamento com luz UV. Na Figura 28A e 28B, os espectros Raman da amostra controle e após tratamento em etanol, são praticamente idênticos. O comparativo da razão da

intensidade das banda D e G indicam uma pequena redução nas folhas de GO. Nesse caso, o tratamento fotoquímico eleva ligeiramente a razão de 0,93 (controle) para 1,02 (etanol). O mesmo comportamento pode ser identificado para o filme sinterizado, Figura 28C e 28D, elevando a ligeiramente a razão de 0,93(controle sinterizado) para 1,03(seco). A conclusão para o filme sinterizado é prejudicada pela baixa intensidade e resolução do sinal para o filme sinterizado após o tratamento. A redução fotoquímica acontece principalmente pela eliminação de grupos epóxidos e alcóxidos, os mais lábeis da estrutura do GO²⁸. Como a redução aqui proposta não foi efetiva, é mais um indicativo que tais grupos estejam envolvidos em interações mais fortes com as np-TiO₂.

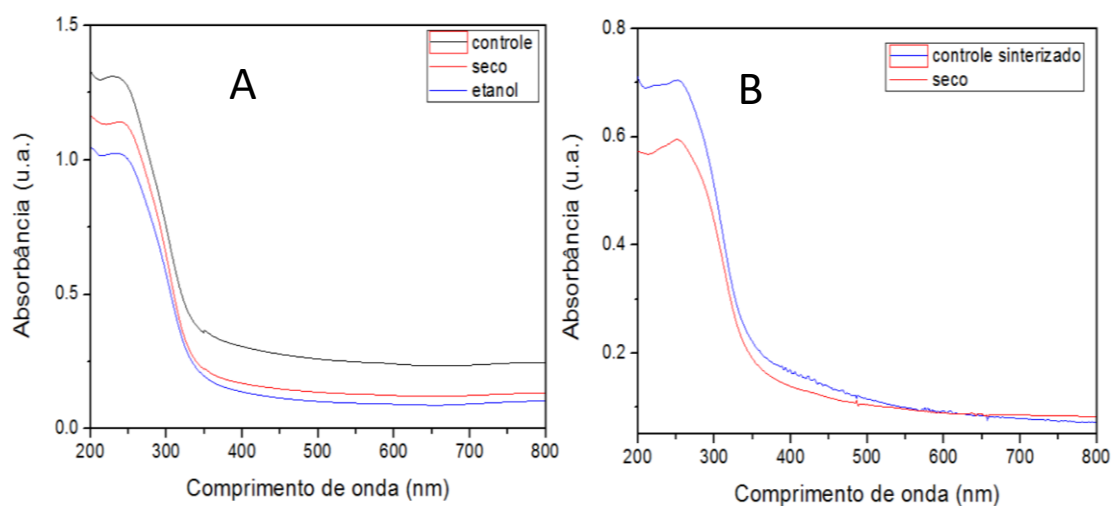


Fig. 27 Espectro de absorção UV-vis das tentativas de redução por UV. A) (np-TiO₂/GO)₁₀, B) (np-TiO₂/GO)₁₀ sinterizado.

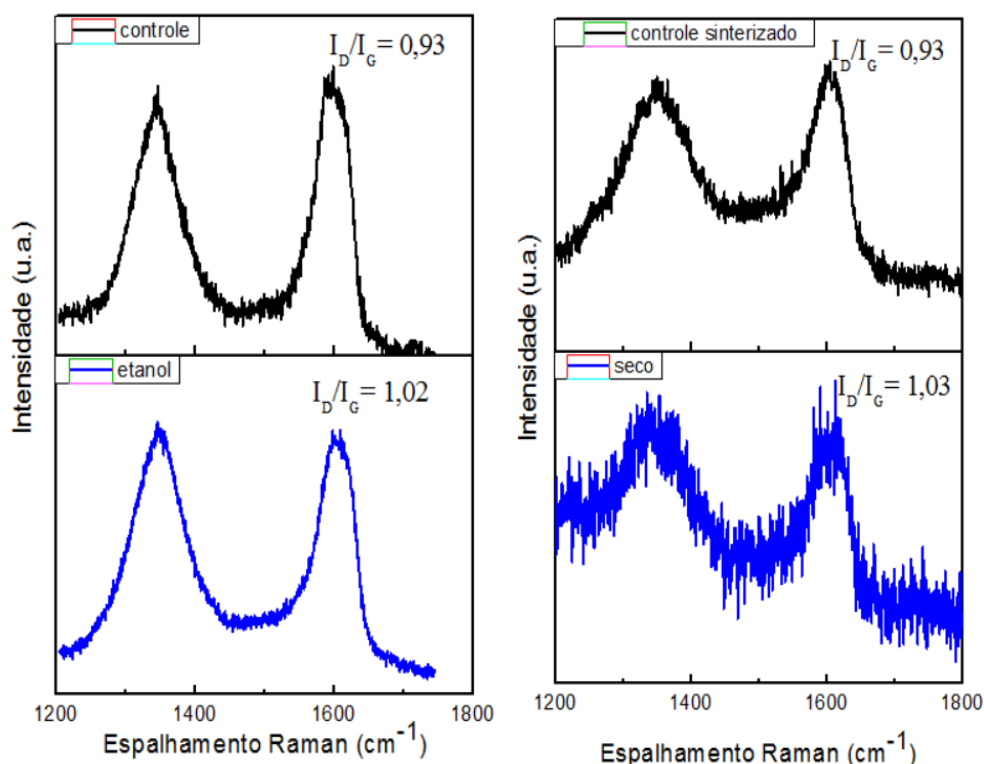


Fig. 28 Espectro de espalhamento Raman das tentativas de redução por UV do filme A) (np-TiO₂/GO)₁₀ controle, B) (np-TiO₂/GO)₁₀ após tratamento em etanol, C) (np-TiO₂/GO)₁₀ controle sinterizado, D) (np-TiO₂/GO)₁₀ após tratamento.

4.3 Fotodeposição de np-Ag sobre filmes np-TiO₂/GO

A síntese fotoquímica de nanopartículas metálicas sobre a superfície de óxidos semicondutores é investigada desde a década de 1960⁹⁹. Geralmente o semicondutor é suspenso numa solução juntamente com o sal precursor do metal e, sob ação da luz, focaliza a síntese das nanopartículas em pó. O metal suportado no semicondutor é obtido na forma de um pó finamente disperso que pode ser útil para diferentes processos catalíticos^{100,101,102,103}. Por um lado, a síntese em suspensão inviabiliza o seu monitoramento por métodos ópticos e não permite a obtenção de dados cinéticos que informem sobre a formação e crescimento das nanopartículas. Além disso, a estabilidade de nanopartículas assim sintetizadas é limitada, o que dificultaria seu processamento posterior, por exemplo na forma de filmes para diferentes aplicações. Seria de interesse um método capaz de, numa única etapa, produzir nanopartículas

metálicas e imobilizá-las sobre um substrato escolhido. Nesse sentido, o potencial da atividade catalítica dos filmes (np-TiO₂/GO) foi testada inicialmente para a fotodeposição de nanopartículas de prata (np-Ag). Os resultados mostram que os filmes permitem produzir e imobilizar np-Ag de forma controlada, além de servir como uma plataforma adequada para monitorar a formação das np-Ag.

4.3.1 Estudo da arquitetura dos filmes na fotodeposição de np-Ag

Inicialmente, foram testados os filmes (np-TiO₂/GO)₁₀ e (np-TiO₂/RGO)₁₀. Na Figura 29 são apresentados os espectros dos filmes submetidos a fotodeposição, esta conduzida em solução 5 mmol.L⁻¹ de AgNO₃, por 15 min de irradiação. O tempo foi escolhido a partir de tentativas iniciais, por ser aquele que resultava em filmes visíveis a olho nu. No entanto e mais adiante, a cinética de fotodeposição das np-Ag é estudada de forma mais sistemática para que parâmetros importantes como o tempo de equilíbrio pudessem ser determinados com precisão. A exposição de ambos os filmes produz np-Ag, o que pode ser constatado pelas bandas de absorção em 437 nm, 554 nm e 581 nm. Tais bandas são atribuídas ao efeito SPR localizado nas np-Ag, como já descrito na seção 2.5. A quantidade de np-Ag é maior no filme (np-TiO₂/GO)₁₀, o que se reflete numa banda mais intensa, porém mais larga. Nesse caso, o alargamento e o deslocamento da banda para o vermelho são resultados da aglomeração das np-Ag.

Uma explicação plausível para esse comportamento concluiria que a formação das np-Ag é favorecida pelos grupos oxigenados, mais numerosos no GO. Tais grupos servem de sítio de ancoragem dos íons Ag⁺, quer seja por interação eletrostática ou covalente (coordenação). Para confirmar essa hipótese, foram testados filmes (np-TiO₂/**GO**)₁₀ e (np-TiO₂/GO)₉/**np-TiO₂**, em que a camada terminal é diferente, destacada em negrito. De acordo com os resultados de espectroscopia UV-vis apresentados na Figura 29, o papel do GO é determinante na fotodeposição das np-Ag, conforme sugerido. Vale destacar que a repulsão eletrostática imposta aos íons Ag⁺ pela camada terminal positiva de np-TiO₂ do filme (np-TiO₂/GO)₉/**np-TiO₂** tem efeito menor que aquele imposto pela camada terminal de RGO do filme (np-TiO₂/RGO)₁₀.

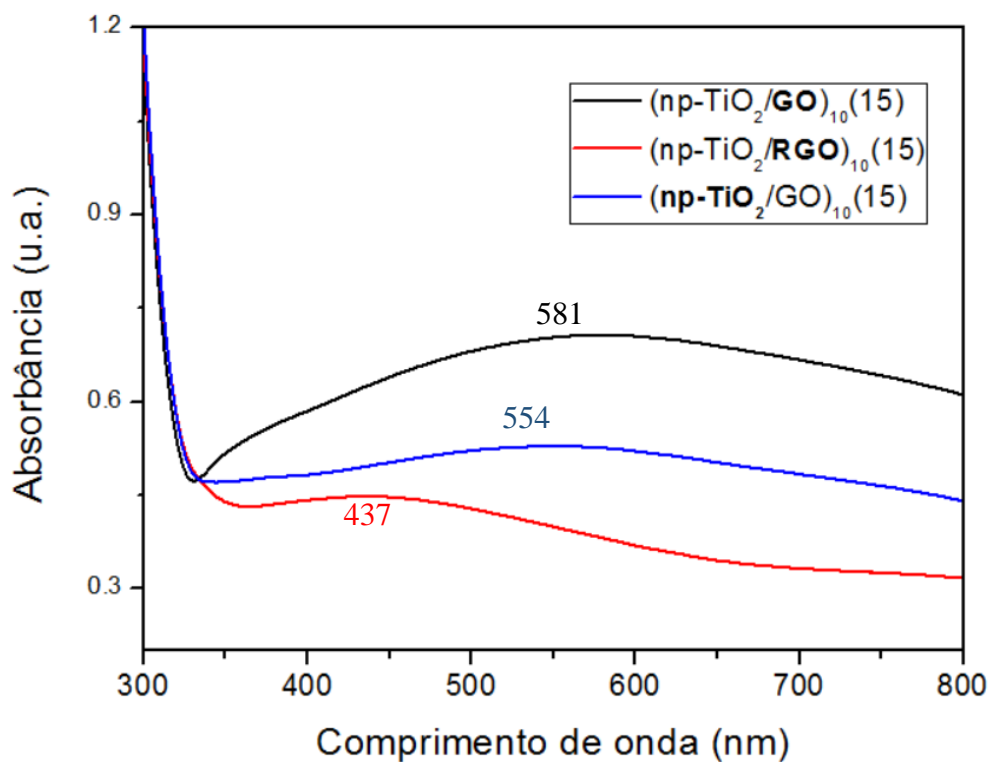


Fig. 29 Espectros de absorção UV-vis na fotossíntese de prata no filme $(np-TiO_2/GO)_{10}(15)$, $(np-TiO_2/RGO)_{10}(15)$ e $(np-TiO_2/GO)_{10}(15)$

Com base nessa investigação inicial, os filmes $(np-TiO_2/GO)_n$ foram escolhidos para os estudos subsequentes sobre a fotodeposição de np-Ag. Num segundo experimento, foi avaliado o efeito da espessura do filme, expresso pelo número de bicamadas $(np-TiO_2/GO)$ sobre a fotodeposição das np-Ag. Foram testados filmes com até 12 bicamadas.

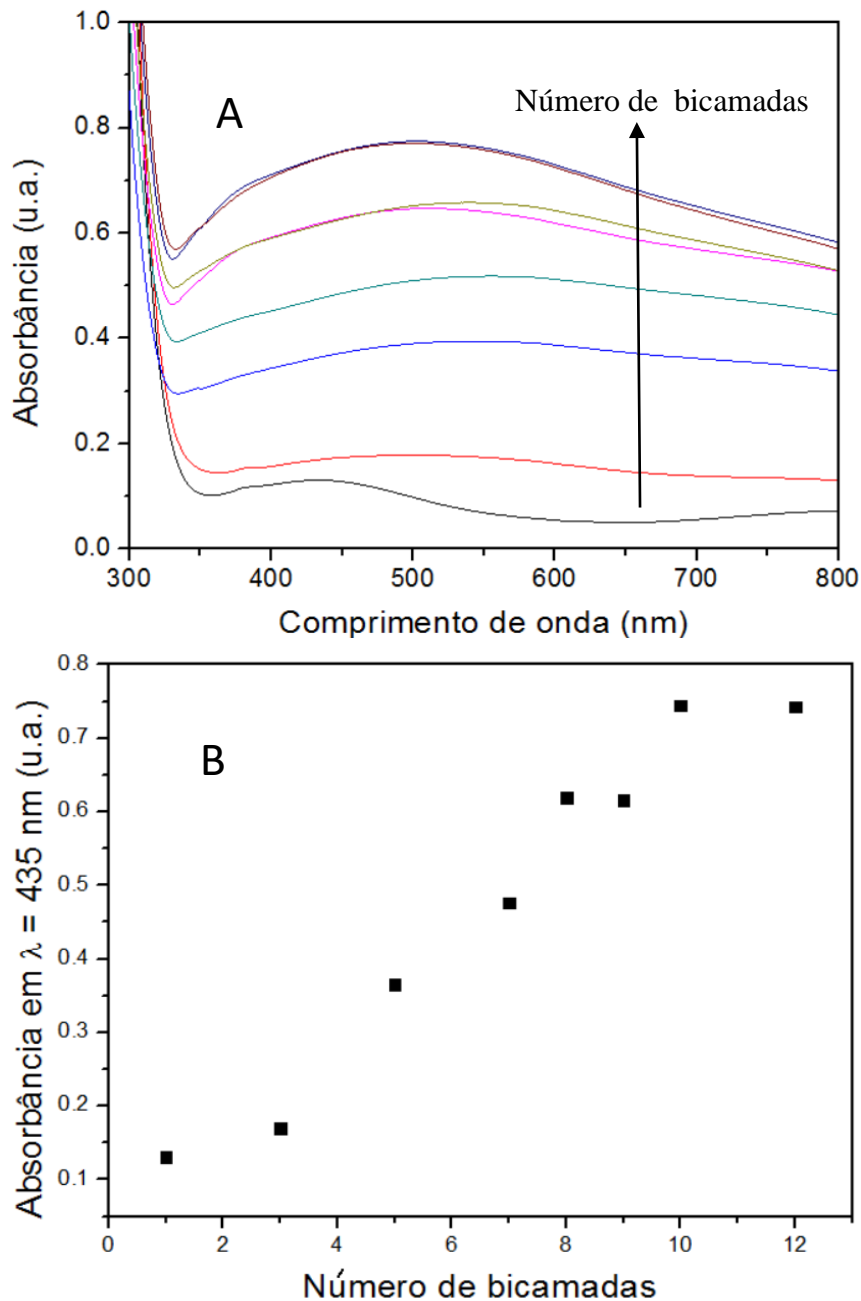


Fig. 30 A) Espectros de absorção UV-vis para filmes (np-TiO₂/GO)_n(15), com n aumentando até 12, B) Comparativo do crescimento na absorbância em 435 nm em função do número de bicamadas.

De acordo os resultados apresentados na Figura 30, a quantidade de np-Ag depositada aumenta com o número de bicamadas (np-TiO₂/GO). É interessante notar que os espectros dos filmes modificados com np-Ag têm, a partir de três bicamadas (np-TiO₂/GO), um perfil alargado e com um máximo localizado em 500 nm. Quando a fotodeposição é conduzida sobre o filme com apenas uma bicamada (np-TiO₂/GO), o espectro apresenta uma banda mais estreita e com máximo localizado em 435 nm. O aumento do número de bicamadas aumenta a quantidade de sítios para a fotodeposição

das np-Ag. Esse efeito seguramente recebe uma contribuição maior pelo aumento da quantidade de fotocatalisador, as np-TiO₂.

Todavia, quando o filme se torna muito espesso a quantidade de sítios disponíveis não sofre praticamente variação, ou seja, mesmo com o aumento na quantidade de TiO₂ para a fotocatalise o número de partículas disponíveis não aumentará, logo a quantidade de np-Ag não sofrerá praticamente variação. A princípio pela Figura 30B teríamos este efeito para 10 bicamadas, contudo para confirmar este resultado seriam necessários filmes mais espessos, por exemplo com 25 e 50 bicamadas.

4.3.2 Cinética e equilíbrio de fotodeposição

O estudo de cinética e equilíbrio de fotodeposição teve por objetivo determinar a constante de taxa, a ordem e a constante de equilíbrio da reação para então fundamentar de modo mais consistente um modelo de formação e imobilização das np-Ag sobre os filmes (np-TiO₂/GO). Na Figura 31 são apresentados os espectros de absorção UV-vis para os o filme (np-TiO₂/GO)₃ e (np-TiO₂/GO)₁₀ em função do tempo de fotodeposição de prata, em A e B, respectivamente, na Figura 31 C é apresentado as curvas cinéticas da absorbância, em 420 nm, em função do tempo de fotodeposição.

De um modo geral, os espectros de absorção de ambos os filmes apresentam uma banda larga com máximos variando entre 450~600 nm em decorrência do efeito SPR acompanhado pela deposição das np-Ag. À medida que a fotodeposição avança, formam-se np-Ag de várias formas e tamanhos, bem como agregados, os quais apresentam mais ressonâncias plasmônicas não degeneradas. Isso ocasiona o alargamento da banda de absorção que pode se estender por praticamente todo o espectro visível⁶⁵. A quantidade de np-Ag adsorvida é visivelmente maior no filme com mais bicamadas, (np-TiO₂/GO)₁₀ (Figura 39B), como esperado. Sobre este filme, as np-Ag adsorvidas exibem um espectro menos distorcido, com máximo próximo de 500 nm

As curvas cinéticas apresentadas na Figura 31C foram obtidas para ambos os filmes com absorbâncias medidas em 420 nm, pois nesse comprimento de onda a absorbância foi máxima, tanto em filmes com poucas ou muitas bicamadas. A linha

contínua representa o ajuste dos dados experimentais com uma função exponencial para reação de primeira ordem, tal qual:

$$A(t) = A(\infty)[1 - \exp(-k_{obs}t)] \quad (8)$$

onde $A(t)$ é a absorbância (em unidades arbitrárias) no instante de tempo t , em min.; $A(\infty)$ é a absorbância no instante de tempo infinito e k_{obs} é a constante de taxa observada, expressa em s^{-1} . Na Tabela 5 são apresentados os valores desses parâmetros determinados com o programa Origin 8.0 para os dois tipos de filmes ($np\text{-TiO}_2/\text{GO}$).

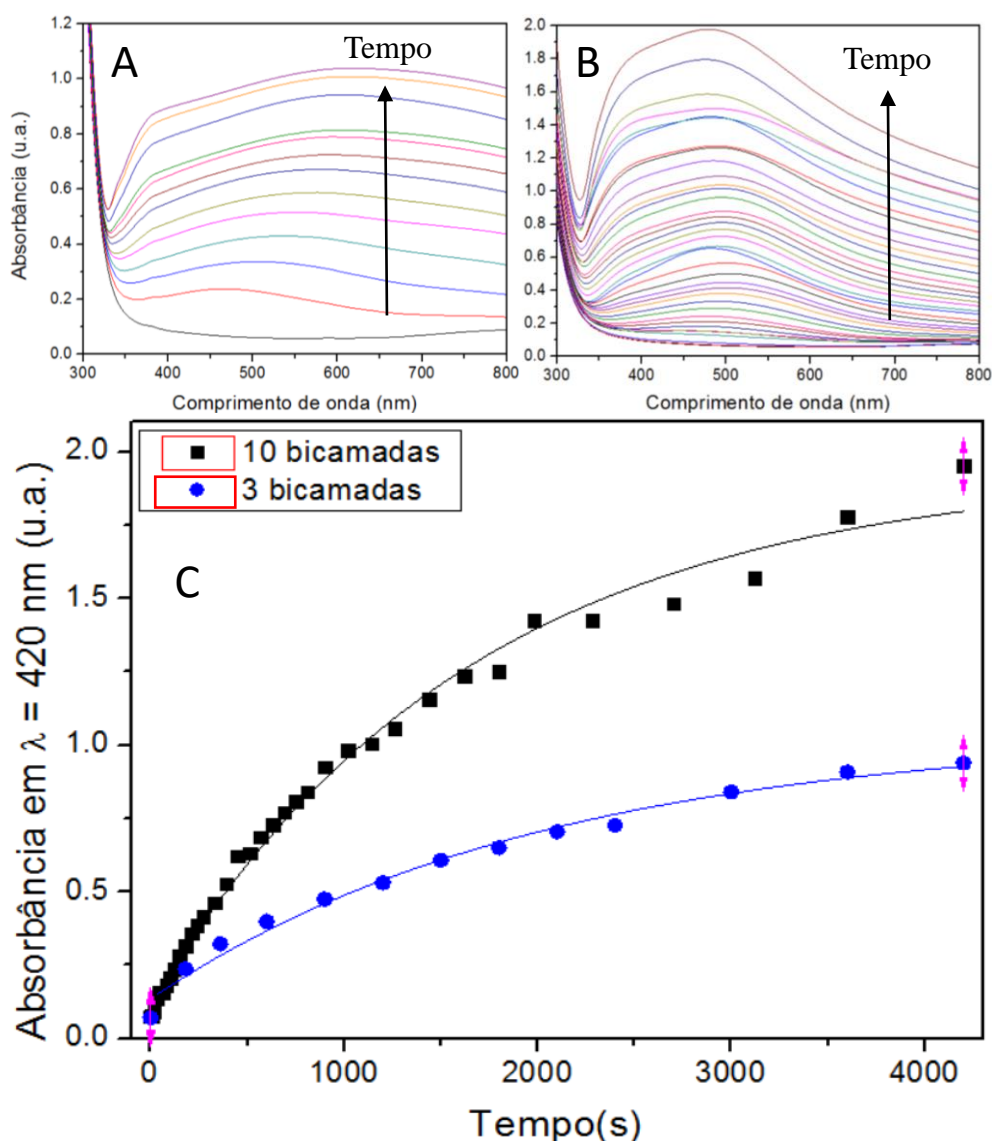


Fig. 31 Espectros de absorção UV-vis obtidos em diferentes tempos de fotodeposição, A) $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_3$, B) $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$ e C) respectivas curvas cinéticas, em azul $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_3$ e em preto $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para a fotodeposição de np-Ag sobre filmes (np-TiO₂/GO)₃ e (np-TiO₂/GO)₁₀[AgNO₃] = 5 mmol.L⁻¹.

Filme	A(∞)	k _{obs} (s ⁻¹)	R ²
(np-TiO ₂ /GO) ₃	0,97	4,94 x 10 ⁻⁴	0,9854
(np-TiO ₂ /GO) ₁₀	1,88	6,09 x 10 ⁻⁴	0,9912

Os dados da Tabela 5 corroboram para a conclusão de que a fotodeposição das np-Ag é diretamente proporcional à quantidade de bicamadas np-TiO₂/GO. Os valores de constante de taxa são da ordem de 10⁻⁴ s⁻¹, sendo que há um aumento de 43% da taxa de fotodeposição quando o número de bicamadas np-TiO₂/GO aumenta de 3 para 10. Além disso, os valores de A(∞) previstos pela equação 10 são consistentes e podem ser identificados diretamente nos gráficos. O erro do ajuste é bastante aceitável em ambos os filmes, de modo que a precisão dos parâmetros obtidos pelo ajuste com a equação 10 é suficiente para estabelecer um modelo qualitativo e semi-quantitativo do processo de fotodeposição aqui investigado.

Em um segundo experimento, a cinética de fotodeposição foi avaliada em função da concentração de AgNO₃ sobre filmes de (np-TiO₂/GO)₁₀. Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros cinéticos determinados com o ajuste dos dados experimentais com a equação 10. Na Figura 32 é apresentado um gráfico comparativo das curvas cinéticas obtidas em diferentes concentrações de AgNO₃.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos determinados pelo ajuste com equação 10 para a fotodeposição de np-Ag sobre filme (np-TiO₂/GO)₁₀ com diferentes concentrações de AgNO₃.

[AgNO ₃] (mmol.L ⁻¹)	A(∞)	k _{obs} (s ⁻¹)	R ²
0,5	1,51	1,40 x 10 ⁻⁴	0,9925
1	1,70	5,13 x 10 ⁻⁴	0,9920
5	2,12	5,37 x 10 ⁻⁴	0,9940

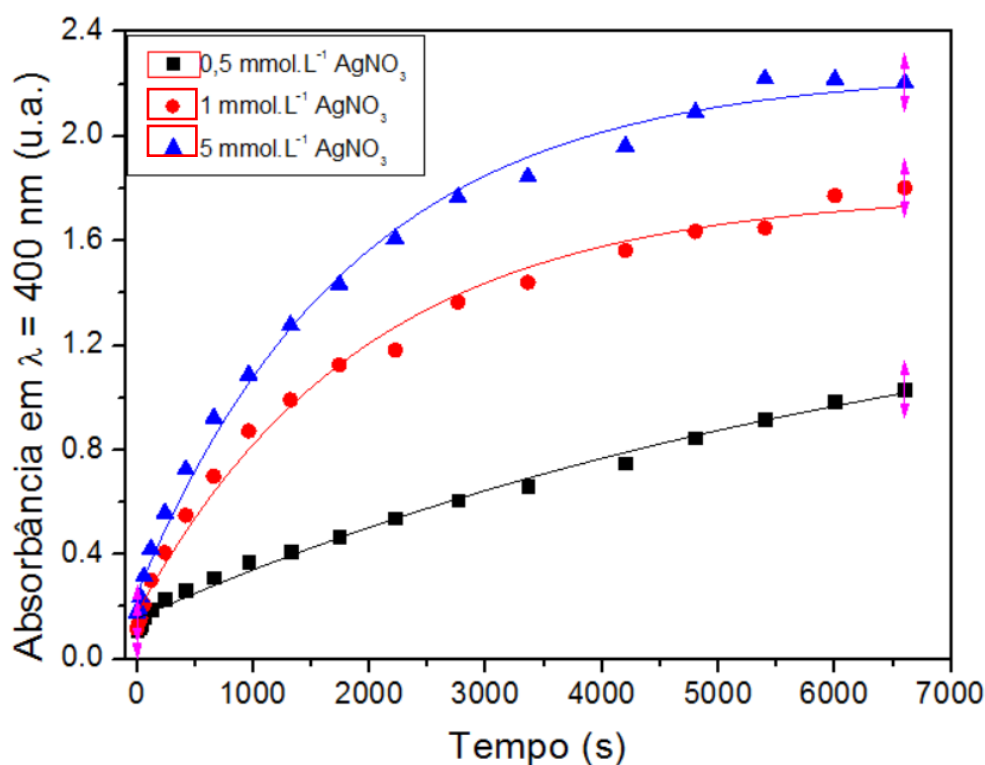


Fig. 32 Curvas cinética de fotodeposição de np-Ag sobre filme (np-TiO₂/GO)₁₀ em função da concentração de AgNO₃, 0,5 mmol.L⁻¹, em azul, 1 mmol.L⁻¹, em vermelho e 5 mmol.L⁻¹, em preto.

Como esperado, a quantidade de np-Ag fotodepositada também aumenta com o aumento da concentração de AgNO₃. Desse modo, concluímos que a reação global para a fotodeposição de np-Ag sobre filmes automontados de np-TiO₂/GO é, no mínimo, de ordem 2, já que os modelos de primeira ordem utilizados se ajustaram bem tanto para a concentração de Ag⁺, quanto da concentração de fotocatalisador. Vale também ressaltar que a k_{obs} independe da concentração de AgNO₃, exceto para a fotodeposição do filme realizada com [AgNO₃] = 0,5 mmol.L⁻¹. Considerando-se a limitação experimental utilizada para a determinação dos parâmetros, a k_{obs} foi determinada como $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A diferença de quase 300% no experimento com [AgNO₃] = 0,5 mmol.L⁻¹, está associada à quantidade reduzida de Ag⁺ disponível para a fotodeposição. Essa condição faz com que o equilíbrio seja atingido muito rapidamente, cerca de 500 s, e a reação inversa passa a concorrer de forma mais significativa. Desses experimentos também foi definido o tempo de 6000 s como sendo o tempo de equilíbrio de fotodeposição.

Na Figura 33A é apresentada a isoterma de fotodeposição em condição de equilíbrio. Os dados experimentais foram ajustados com o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. A partir desse ajuste foi possível determinar a constante de

equilíbrio da reação de fotodeposição. O modelo de isoterma de Langmuir para o presente processo pode ser representado pela equação 9:

$$\theta = \frac{A}{A_{max}} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (9)$$

onde $\theta = A/A_{max}$ representa a fração de recobrimento da superfície com np-Ag, C é a concentração da solução de AgNO₃ em mmol.L⁻¹ e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, ou simplesmente constante de equilíbrio de adsorção. No modelo de Langmuir é assumido que cada sítio de adsorção da superfície do substrato tem probabilidade equivalente de ser ocupado por uma espécie da fase sobrenadante (líquido ou gás), sem que haja influência dos sítios vizinhos estarem ocupados ou não ¹⁰⁴. Obviamente, o modelo é simplista mas dá uma visão qualitativa bastante segura do processo de fotodeposição das np-Ag.

A equação de Langmuir pode ser rearranjada para obter sua forma linear:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{max}} + \frac{1}{A_{max}K_L C} \quad (10)$$

A Figura 33B apresenta a reta obtida pela equação acima. A partir da reta, foi determinada a constante de equilíbrio de adsorção, a partir da qual foi determinada a energia livre padrão de adsorção, ΔG_{ads}^0 por meio da equação 11:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K_L \quad (11)$$

Os dados obtidos a partir do ajuste e das equações 10 e 11 são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores das constantes obtidas pela isoterma de Langmuir

A _{max}	R ²	K _L	ΔG _L (kJ.mol ⁻¹)
3,479	0,988	782,7	-16,5

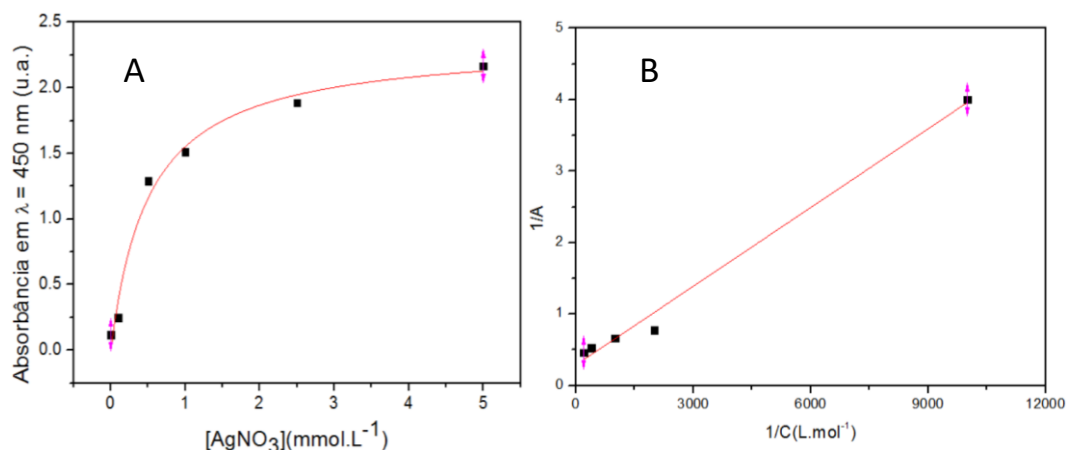


Fig. 33 A) Isotherma de fotodeposição obtida com diferentes concentrações de AgNO₃, com comprimento de onda de 450 nm. B) Forma linear da equação de Langmuir para as np-Ag adsorvida.

Os valores obtidos são consistentes, comprovados pelo valor de $R^2 = 0,988$, e esperados para a redução de prata, que é um metal nobre, com alto potencial de redução¹⁰⁵. A_{max} representa a quantidade máxima de np-Ag que pode recobrir o substrato. O valor de K_L e ΔG_L são respectivamente, 782,7 e -16,5 kJ.mol⁻¹, comprovando que a fotodeposição de np-Ag em condições de temperatura e pressão ambiente é espontânea.

A Figura 34 apresenta uma proposta de diagrama esquemático com os níveis de energia dos materiais do filme e dos íons Ag⁺. Pelo esquema, a fotoexcitação do TiO₂ gera o par elétron-lacuna e, devido a proximidade dos níveis de energia da BC do TiO₂ e o nível de Fermi do GO, o GO serve de aceitador do elétron fotoexcitado oriundo do TiO₂, o que reduz a recombinação e aumenta a eficiência do sistema. Por sua vez, o elétron pode reduzir o cátion, Ag⁺, para Ag⁰, e, assim gerar as np-Ag sobre o substrato. Para que o sistema funcione de modo contínuo, o elétron fornecido pelo TiO₂ é regenerado por meio da oxidação das seguintes espécies, H₂O/OH⁻ /CH₃CH₂OH/CH₃CH₂O⁻.

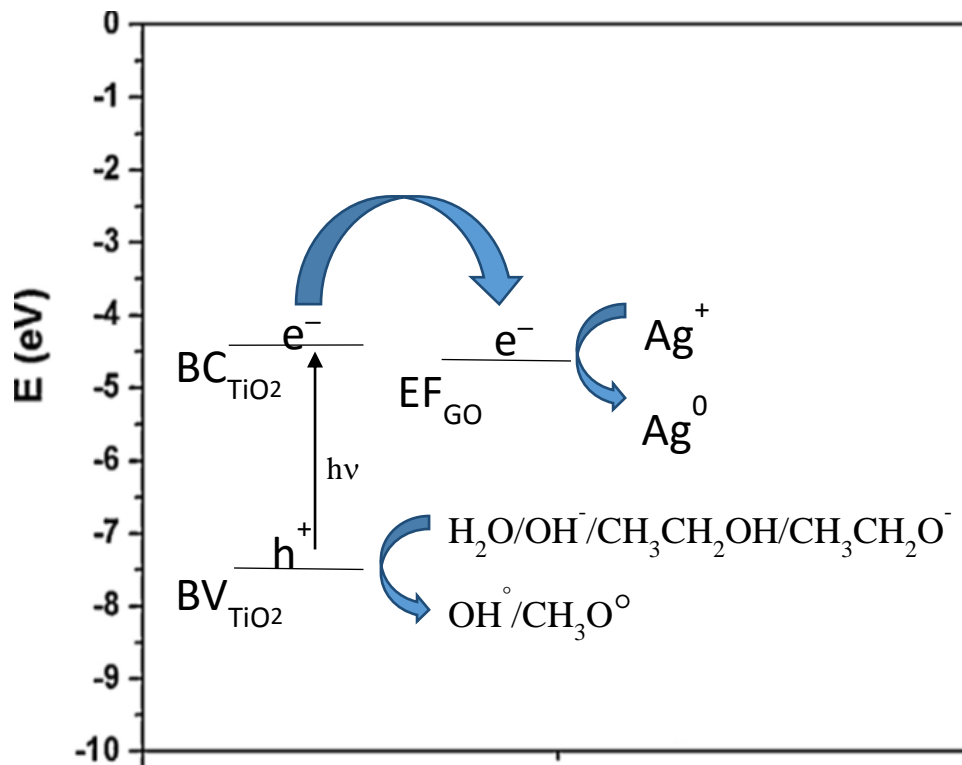


Fig. 34 Diagrama esquemático de níveis de energia para a fotodeposição de np-Ag.

4.3.3 Morfologia de np-Ag fotodepositada

A topografia, rugosidade e espessura dos filmes (np-TiO₂/GO)₁₀ submetidos a diferentes tempos de fotodeposição foram avaliadas por AFM. Para fins de comparação, foram comparadas amostras produzidas com mesma concentração de AgNO₃ (5 mmol.L⁻¹) e dois tempos diferentes de fotodeposição (7 e 70 min.). Na Figura 35 é apresentado uma fotografia com o substrato base (A), o filme (np-TiO₂/GO)₁₀ (B), (np-TiO₂/GO)₁₀(7) (C) e (np-TiO₂/GO)₁₀(70) (D). Na Figura 36 são apresentadas as imagens de topografia das amostras, numa área de 5μm x 5μm. Na tabela 7 são apresentados os valores de rugosidade e espessura.

As fotografias dos substratos, Figura 35, apresentam os 4 substratos de dimensões de 10 mm x 25 mm, o substrato base (A) não apresenta nenhum filme depositado, o filme (np-TiO₂/GO)₁₀ (B) apresenta coloração levemente mais escura devido a deposição das camadas de GO, já para os filmes (np-TiO₂/GO)₁₀(7) (C) e (np-TiO₂/GO)₁₀(70) (D) ocorre um amplo escurecimento devido a prata depositada.

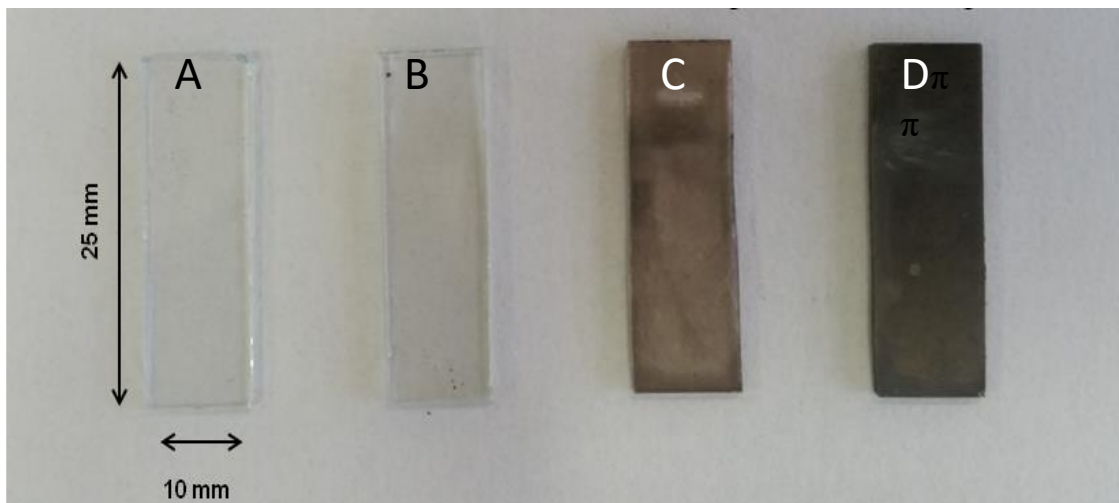


Fig. 35 Fotografia do (A) substrato base, (B) filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}$, (C) filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10(7)}$ e (D) filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10(70)}$.

As imagens de AFM das Figura 36B e 36C revelam a estrutura aproximadamente esférica das np-Ag. O tamanho das np-Ag e o recobrimento do filme de suporte $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})$ aumentam com o tempo de fotodeposição. Essa observação é quantificada pelos dados da Tabela 8. Quanto maior é o tempo de fotodeposição, maiores são a rugosidade e a espessura do filme de np-Ag formado. Uma estimativa revela que a espessura do filme de np-Ag formado após 70 min de fotodeposição é cerca de 81 nm. Sendo assim, a espessura do filme de np-Ag é inferior a 100 nm, o que o qualifica como um nanomaterial.

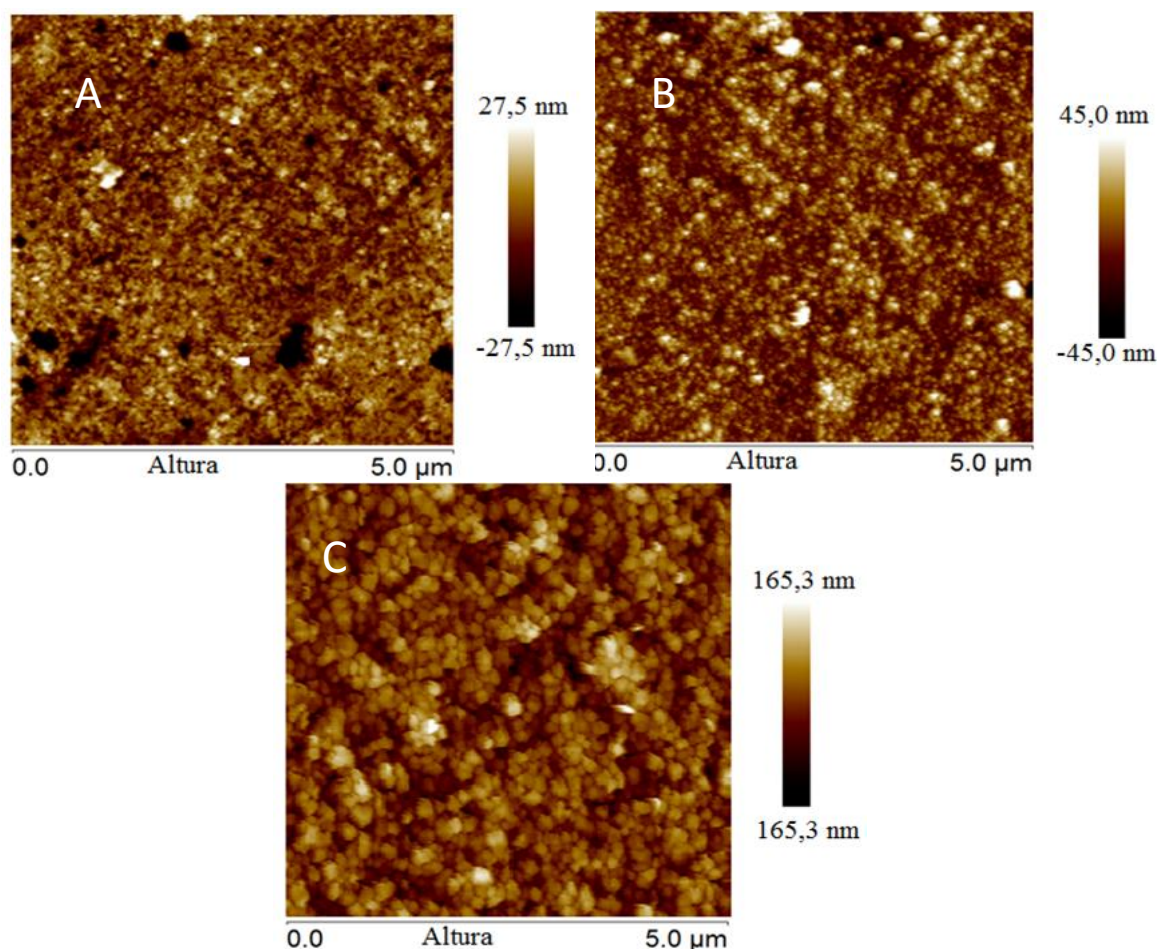


Fig. 36 Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes (A) $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}$, (B) $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10(7)}$, (C) $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10(70)}$.

Tabela 8 – Dados de rugosidade e espessura dos filmes $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}$, $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10(7)}$ e $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10(70)}$.

Tempo de fotodeposição (min.)	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)
0	10,5	41,5
7	11,7	42,6
70	38,4	122,3

Na Figura 37 são apresentadas micrografias das mesmas amostras anteriores, mas obtidas por MEV e acompanhadas do espectro de EDX do filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10(70)}$. Enquanto as micrografias não apresentem alta resolução, é ainda possível reconhecer nelas a estrutura de nanopartículas esféricas ocupando homogeneamente a superfície do substrato, assim como revelado antes por AFM. Por outro lado, a análise por EDX mostrou-se bastante útil para confirmar de modo mais

quantitativo a deposição de np-Ag. Na Tabela 9, os dados obtidos pela análise EDX confirmam a deposição de np-Ag, com um aumento significativo na quantidade de np-Ag depositada (em percentual atômico) no tempo maior de fotodeposição. Entretanto, há que se considerar que a variação dos percentuais atômicos relativos de cada elemento é dependente da espessura do filme, pois essa por sua vez limita a penetração e reflexão do feixe de elétrons do microscópio. Contudo, é seguro afirmar que np-Ag é depositada e que a concentração de np-Ag fotodepositada aumenta com o tempo de reação.

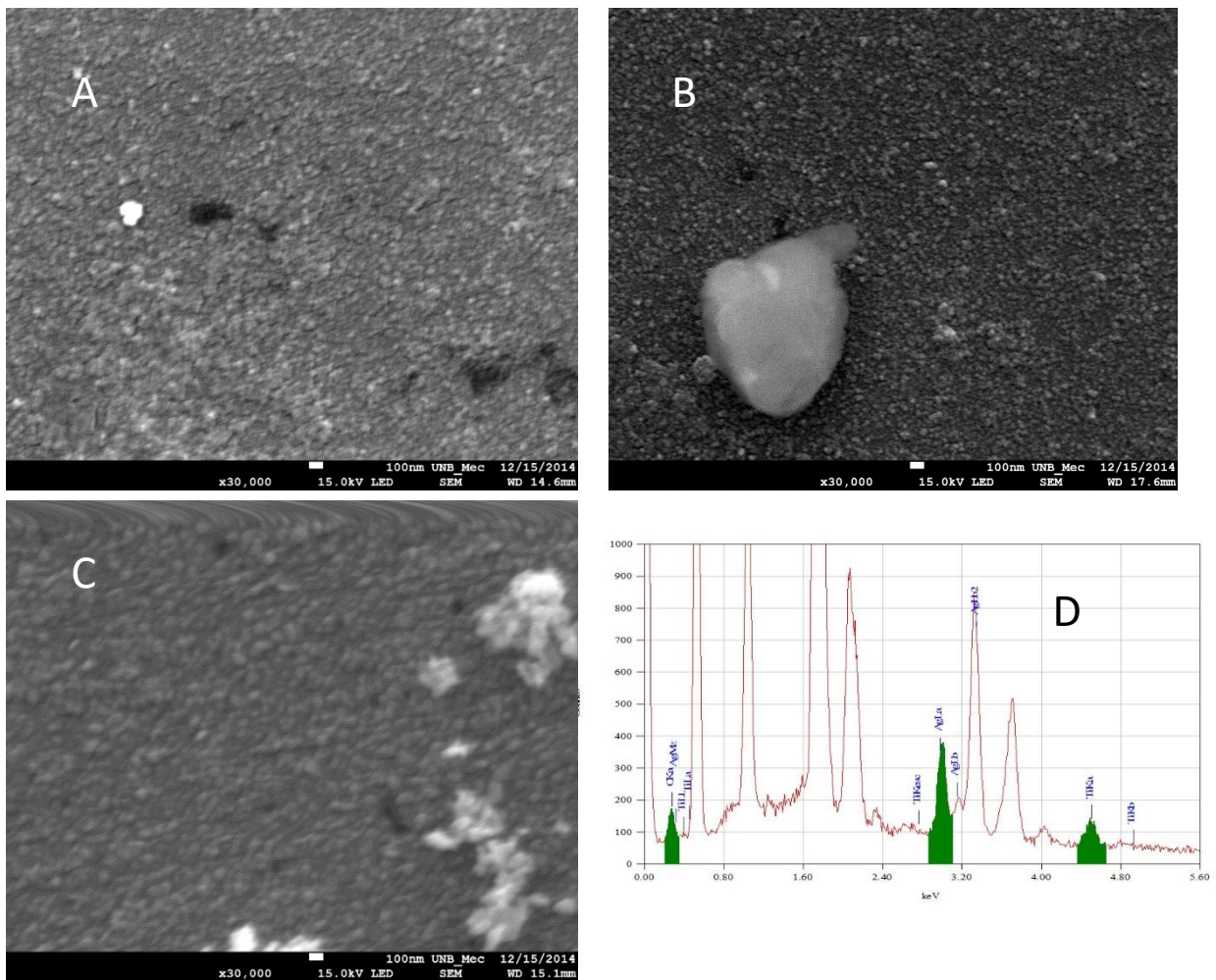


Fig. 37 Microscopia MEV dos filmes com aumento de 30.000x e escala de 100 nm, (A) $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$, (B) $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10(7)}$, (C) $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10(70)}$ e (D) espectro de EDX do filme $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10(70)}$.

Tabela 9 – Percentual atômico relativo dos elementos carbono, titânio e prata obtidos por EDX nos filmes (np-TiO₂/GO)₁₀, (np-TiO₂/GO)₁₀(7) e (np-TiO₂/GO)₁₀(70).

Filmes (np-TiO ₂ /GO) ₁₀	Carbono (%)	Titânio (%)	Prata (%)
0 minutos	59,09	40,91	0
7 minutos	74,72	22,35	2,93
70 minutos	15,68	16,31	68,01

4.4 Aplicação em SERS de np-Ag fotodepositada

A maioria das substâncias cujo monitoramento é de interesse para os campos da química ambiental, biomédico e segurança, é formada por moléculas com uma secção de choque muito pequena para o espalhamento da luz, o que reflete em um sinal Raman de intensidade baixa. O uso de nanopartículas metálicas para efeito SERS já é bastante difundido⁸³. Entretanto, a disponibilidade de metodologias de preparação de substratos SERS que permitam o controle rigoroso do tamanho e disposição das nanopartículas é ainda um desafio¹⁰⁶. Nesse sentido, os filmes fotodepositados de np-Ag foram avaliados nessa aplicação.

Na Figura 38 são apresentados os espectros Raman dos filmes (np-TiO₂/GO)₁₀(np-Ag)(7) e (np-TiO₂/GO)₁₀(np-Ag)(70). Nota-se um aumento da ordem 10⁴ na intensidade da banda D, típico de efeito SERS. O efeito é maior no filme com maior tempo de fotodeposição de np-Ag.

Uma vez constatado o efeito das np-Ag, foram obtidos espectros Raman do corante modelo ftalocianina de níquel(II) depositado sobre os filmes, (np-TiO₂/GO)₁₀(np-Ag)(70), (np-TiO₂/GO)₁₀(np-Ag)(7) e (np-TiO₂/GO)₁₀. Os espectros são apresentados na Figura 39.

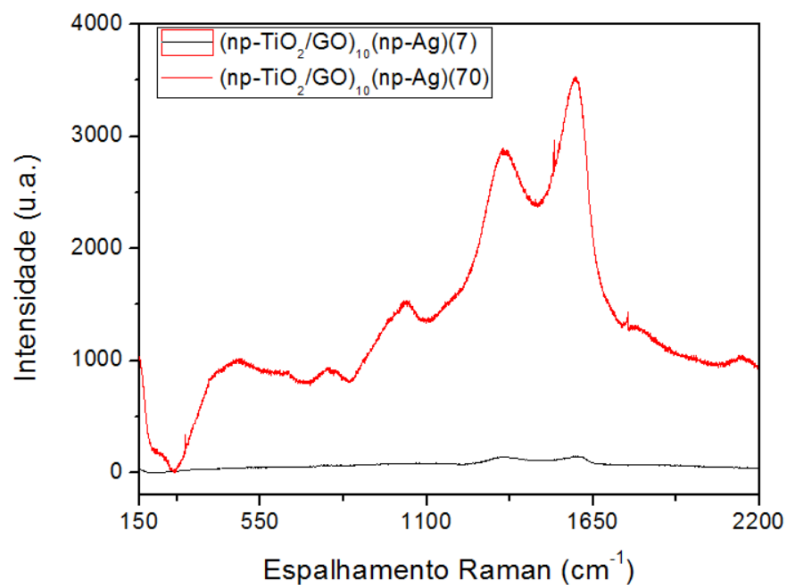


Fig. 38 Espectro de espalhamento Raman do filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(7)$, em preto, e $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(70)$, em vermelho.

Como pode ser observado, o espectro do corante depositado sobre o filme sem np-Ag (em azul) é pouco resolvido e apresenta um deslocamento grande da linha de base, atribuído à fluorescência do corante. No entanto, os espectros obtidos com a amostra depositada sobre os filmes contendo np-Ag são nitidamente melhores, com picos definidos, pouca ou nenhuma fluorescência e, ainda, com aumento considerável da intensidade do sinal. Este comportamento está associado a dois efeitos simultâneos. O primeiro deles é que com o aumento do tempo de fotodeposição, np-Ag de diversos formatos e tamanhos são geradas, de modo que cada formato vai contribuir individualmente e amplificar o sinal. O segundo está relacionado à quantidade de np-Ag, que quanto maior for maior é o número de sítios disponíveis para a adsorção do corante e, portanto, maior é a intensidade do campo eletromagnético gerado na superfície do substrato.

Sabendo que o filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(70)$ apresenta desempenho melhor para o efeito SERS, experimentos subsequentes foram realizados apenas com esse filme. Num segundo experimento, concentrações diferentes de ftalocianina e de azul de metileno foram depositadas sobre o filme $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(70)$ e as amostras analisadas com laser vermelho (632 nm). A mudança do laser teve a intenção de aproveitar o efeito SERS ressonante (SERRS), pois tanto a ftalocianina quanto o azul de metileno absorvem luz nesse comprimento de onda⁸².

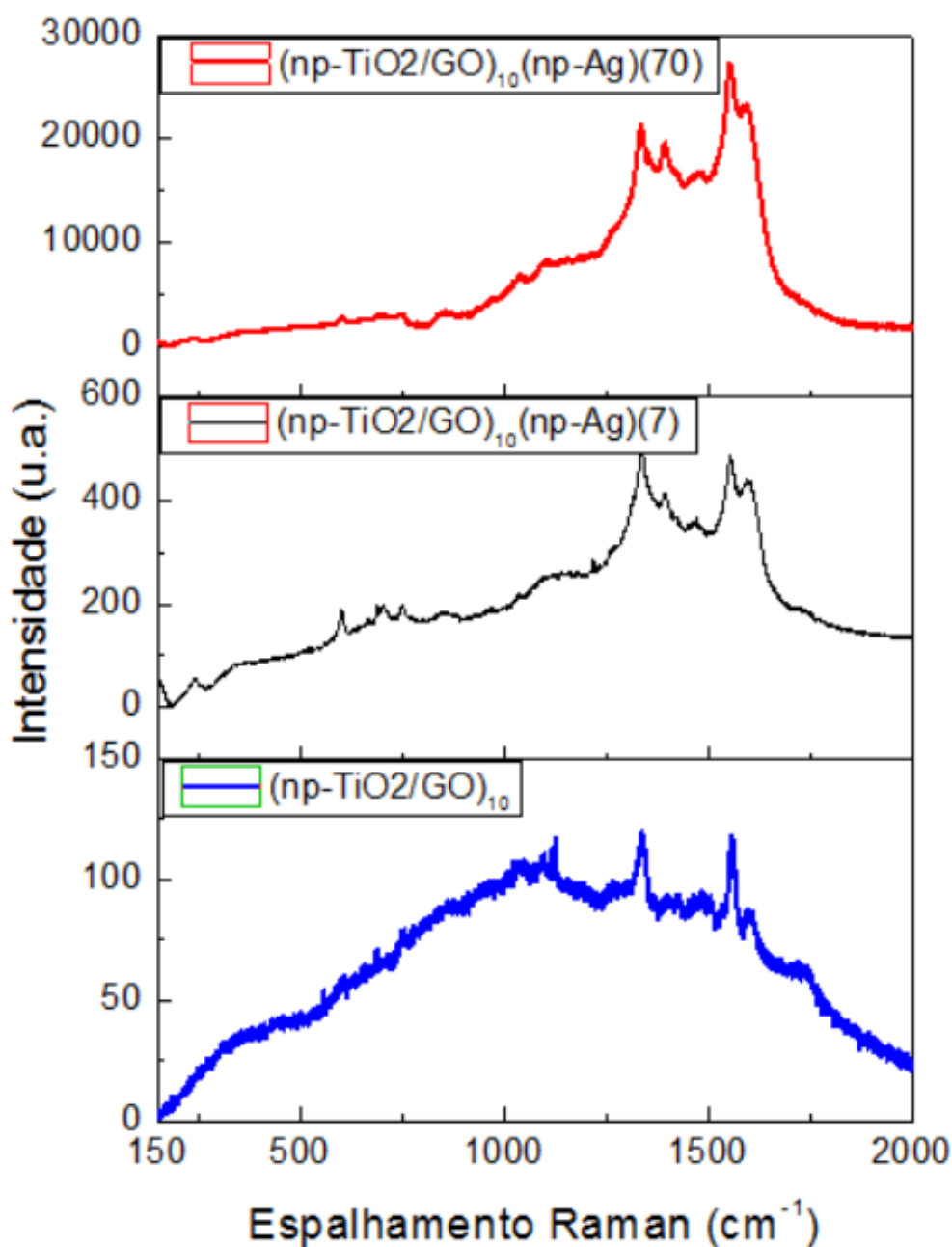


Fig. 39 Espectros de espalhamento Raman da gota de ftalocianina no filme, $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(70)$, em vermelho, $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}(\text{np-Ag})(7)$, em preto, e $(\text{np-TiO}_2/\text{GO})_{10}$, em azul.

Na Figura 40 são apresentados os espectros de espalhamento Raman para o dois corantes em diferentes concentrações adsorvidos sobre o filme $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}(np\text{-Ag})(70)$. Nota-se que o efeito SERS é relativamente menor com a ftalocianina (Figura 47A). Além disso, há uma saturação do sinal para concentrações de ftalocianina maiores que $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Figura 40B). Nesse caso, foi utilizado o espalhamento em 1560 cm^{-1} (estiramento N-H ligado a C aromático)¹⁰⁸. O efeito SERS é significativamente maior com o azul de metileno (Figura 40C). Além disso, não se observa a saturação do sinal na faixa de concentrações de azul de metileno investigadas (Figura 40D). Nesse, é avaliado o espalhamento em 1626 cm^{-1} (combinação do estiramento do anel C-C e anel C-N-C)¹⁰⁷.

Para ambos os corantes, observa-se que a qualidade dos espectros diminui com a diminuição da sua concentração na superfície do substrato. Os espectros da ftalocianina ainda são bem resolvidos na menor concentração ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), enquanto que o espectro do azul de metileno nessa mesma concentração é praticamente idêntico ao espectro do filme sem corante. Outro comportamento comum aos dois corantes na concentração de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ é o deslocamento das bandas para o vermelho, no caso da ftalocianina, e para o azul, no caso do azul de metileno. Até o momento, não há uma explicação plausível para esse comportamento.

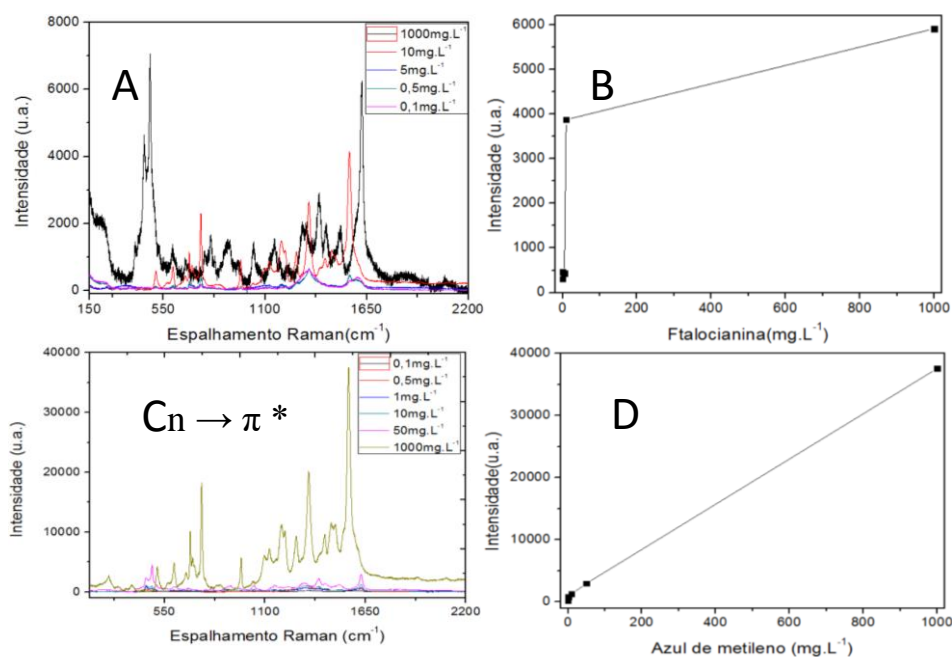


Fig. 40 A) Espectros de espalhamento Raman da ftalocianina em diversas concentrações, (B) Intensidade do espalhamento x concentração da ftalocianina, C) Espectros de espalhamento Raman do azul de metileno, D) Intensidade do espalhamento x concentração do azul de metileno.

4.5 Fotodegradação de Corante

Em um primeiro experimento foi determinado a influência da camada final, para tal dois filmes foram escolhidos, $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$ e $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$, e testados para a degradação do corante modelo azul de metileno. A Figura 41 apresenta os espectros de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno, desde a etapa inicial de adsorção até a fotodegradação, com o filme $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$. Os espectros apresentam uma banda intensa em 620 nm e 668 nm devido à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do dímero e do monômero, respectivamente, na molécula de azul de metileno¹⁰⁸. Um espectro semelhante foi obtido quando o filme $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$ foi empregado. A constante de taxa para a reação de fotodegradação do corante foi determinada pelo ajuste da curva como uma função cinética de primeira ordem, com o auxílio do programa Origin 8.0. Os resultados obtidos com os diferentes tipos de filmes são apresentados na Tabela 10.

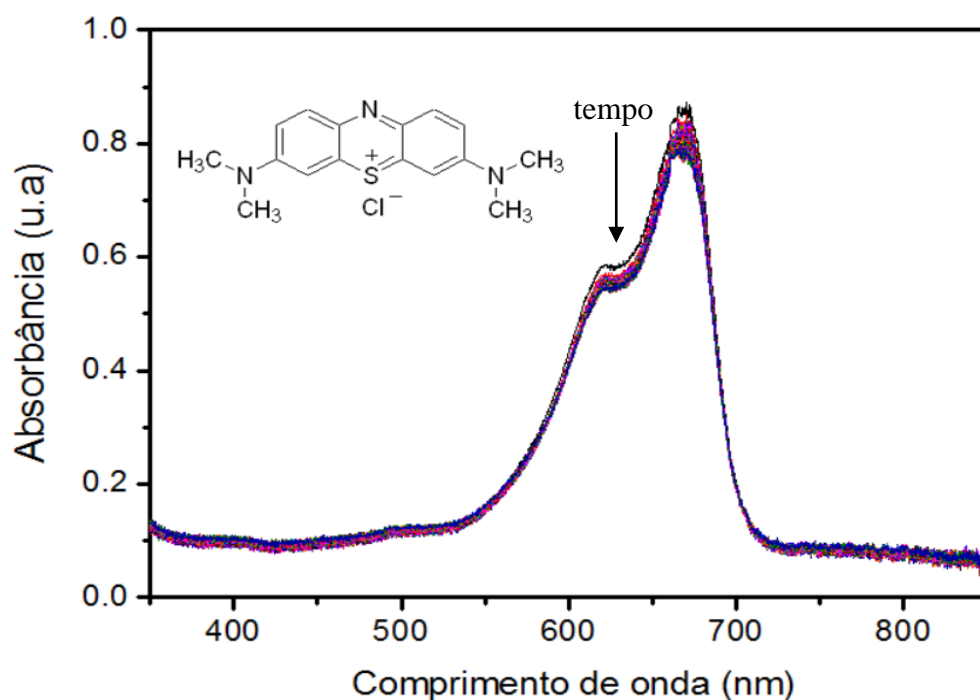


Fig 41 Espectros UV-Vis adquiridos durante a adsorção e fotodegradação azul de metileno com o filme $(np\text{-TiO}_2/\text{GO})_{10}$.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos na fotodegradação do azul de metileno

Amostra	k_{obs} (10^{-4} min^{-1})	Eficiência fotônica	I_0 (fótons s^{-1})
A	7,97	1,54%	4,02E+15
B	8,55	1,64%	4,02E+15
C	7,24	1,40%	4,02E+15
D	3,1	0,79%	3,26E+15
E	5,78	1,39%	3,26E+15
F	6,88	1,35%	4,02E+15
G	2,93	-	-
H	3,53	-	-

Como pode ser observado na linha G e H, o tipo de material da camada terminal do filme não exerce efeito significativo sobre a taxa de fotodegradação, que para ambos os casos é praticamente a mesma. Esta pequena variação está associada à extensão da adsorção do corante ao substrato, que é diferente para cada tipo de filme. Com o filme terminado em **GO** (negativamente carregado), o corante que também é aniônico sofre repulsão eletrostática, o que dificulta sua adsorção. Por outro lado, a adsorção do corante aniônico é favorecida sobre a superfície do filme terminado em **np-TiO₂** (positivamente carregado), o que também reflete no aumento de k_{obs}

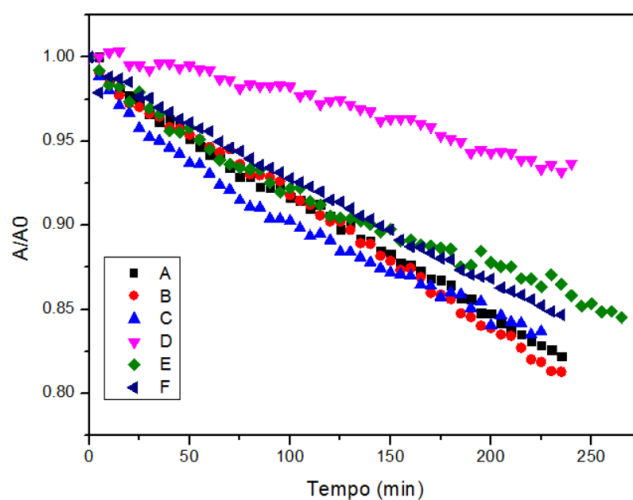


Fig. 42 Razão de A e A_0 em função do tempo.

Avaliando caso a caso, observa-se que com o aumento do número de bicamadas np-TiO₂/GO, de 10 para 25, ocorre um aumento de quase 100% da k_{obs}. Esse efeito é atribuído ao aumento da quantidade de TiO₂ disponível para a degradação. Contudo, esse efeito não é ilimitado, como pode ser observado na fotodeposição de np-Ag (Item 4.3.1, Figura 30).

Os processos de tratamento térmico tiveram efeitos opostos; o tratamento em estufa aumentou e a sinterização reduziu a eficiência. A redução na eficiência do filme sinterizado está associada a perda de massa de GO, inevitável quando atingido a temperatura de 450°C. No filme tratado em estufa, a superfície das np-TiO₂ não atinge a temperatura para que ocorra o empescoamento (fusão da superfície e conexão das partículas). Por outro lado, na temperatura de estufa uma grande parte da água adsorvida no filme é removida enquanto a massa de GO é conservada. Isso resulta num aumento da eficiência de fotodegradação, sendo a maior entre todos os filmes testados.

Os filmes com RGO apresentaram taxas de fotodegradação inferiores às aquelas obtidas com os filmes com GO. Uma possível causa para o desempenho inferior é da menor quantidade de material adsorvido no filme np-TiO₂/RGO. Mesmo que a adsorção ocorra de forma comparável nos dois filmes (Figura 25), o controle da concentração de RGO é dificultada pela baixa estabilidade da solução coloidal.

A adição das np-Ag diminuiu o desempenho do filme com GO e aumentou o desempenho do filme com RGO. Esse efeito, aparentemente antagônico, pode ser explicado pela quantidade de np-Ag depositada em cada tipo de filme. Conforme observado no item 4.3.1 na Figura 29, mais np-Ag é depositada sobre os filmes com GO, mesmo que os filmes com GO e RGO tenham sido submetidos à fotodeposição de np-Ag pelo mesmo intervalo de tempo. Em pequenas concentrações, as np-Ag aumentam a eficiência fotocatalítica do filme, quer seja por estender a absorção de luz para a região do visível e/ou por aumentar a taxa de transferência eletrônica na superfície do filme. Em concentrações maiores, as np-Ag formam uma película metálica, compacta que reflete a luz e diminui a intensidade absorvida pelo filme. Os resultados obtidos são promissores, comparáveis, $8,34 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}^{109}$, e até mesmo superiores, $4,67 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}^{110}$ àqueles apresentados na literatura.

5. Conclusões

A síntese das np-TiO₂ foi realizada com êxito, já que os resultados obtidos com diferentes técnicas de caracterização estrutural confirmaram a obtenção da fase anatase. O tamanho das np-TiO₂ (9,6 nm) está de acordo com o esperado para a rota de síntese empregada. O potencial zeta e o diâmetro hidrodinâmico apresentam a distribuição uniforme das partículas em solução e o potencial positivo necessário para a construção do filme. Da mesma forma, a obtenção do GO bem como sua redução química foi considerada satisfatória. Em particular, a difração de raios-X mostrou que o método de preparação conseguiu de modo eficiente esfoliar o óxido de grafite para produzir o GO. A técnica de automontagem se mostrou bastante apropriada para a deposição de filmes np-TiO₂/GO com controle de espessura e da quantidade de nanomateriais adsorvidos. Além disso, por meio dos métodos espectroscópicos (Raman e FT-IR) foi possível concluir que, além da atração eletrostática, ocorre a formação de ligação covalente entre os grupos oxigenados do GO (principalmente alcóxidos) e as np-TiO₂, algo relativamente inédito em filmes automontados. Os filmes de np-TiO₂/GO, assim como propostos, foram testados como fotocatalisadores, com eficiências comprovadas tanto para a fotodeposição de np-Ag quanto para fotodegradação de corantes. Ficou evidente que a arquitetura do filme é ponto chave para o controle da eficiência em ambas as aplicações. Na fotodeposição de np-Ag, os filmes de np-TiO₂/GO servem simultaneamente como fotocatalisador e substrato para a imobilização das np-Ag. Há que se considerar que a fotodeposição de np-Ag foi realizada com uma fonte de luz UV (254 nm) de baixa potência (8 W), em oposição ao uso de lâmpadas de alta potência (acima de 100 W) como descrito na literatura. A escolha da arquitetura do filme np-TiO₂/GO permite o controle rigoroso do tamanho e do nível de agregação em escala nanométrica das np-Ag. Ademais, o conjunto np-TiO₂/GO/np-Ag apresentou atividade SERS para duas moléculas modelo, ftalocianina de níquel(II) e azul de metileno.

Por fim, os testes de fotodegradação mostraram que os filmes np-TiO₂/GO são também muito promissores nessa aplicação, já que apresentaram taxas de degradação da ordem de 10^{-4} - 10^{-3} min⁻¹, sendo estes valores comparáveis ou mesmo superiores aos encontrados na literatura.

6. Perspectivas

i) *Avaliação do papel do GO na fotodeposição das np-Ag.* Para tanto, a deposição poderia ser realizada com um filme de np-TiO₂ e um material isolante elétrico, como o PSS, e seus resultados comparados.

ii) *Fotodeposição de nanopartículas de outros metais.* Os experimentos de cinética e equilíbrio de fotodeposição das np-Ag poderiam ser estendidos à deposição de np-Au e np-Pt.

iii) *Estudo sobre os processos de transferência de carga fotoinduzida.* Avaliar a dinâmica dos processos de absorção de luz e transferência de carga através dos filmes por meio de espectroscopia de absorção e medidas de corrente e potencial, ambos resolvidos no tempo.

iv) *Aplicação dos substratos SERS para determinação de biomoléculas.* Os filmes com np-Ag serão empregados para a caracterização por espectroscopia Raman de biomoléculas de interesse, como algumas proteínas, condroitina, fármacos, drogas de abuso e explosivos, visando o desenvolvimento de sensores.

v) *Fotodegradação de poluentes.* Empregar filmes com arquitetura otimizada na degradação de poluentes reais, como pigmentos da indústria têxtil, bactérias e microorganismos. Determinar parâmetros de desempenho, como eficiência catalítica em função do número de ciclos de operação, vida-útil e o perfil econômico, para avaliar se os filmes fotocatalisadores são comercialmente viáveis.

7. Bibliografia

1. A.J. Bard and M.A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28, 141.
2. A.L. Róz, F.L. Leite, M. Ferreira and O.N. Oliveira Jr., *Grandes áreas da nanociência*, 1ª edição, Elveiser Editora, 2015, p 4.
3. D.Gust, T.A. Moore and A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1890.
4. J.M. Herrmann, *Catalysis Today*, 1999, 53, 115.
5. A.B. Santos, F.J. Cervantes. *Biores. Technolo.*, 2007, 12, 2369.
6. A.G.S. Prado and L.L. Costa, *J.Hazardous Mater.*, 2009, 169, 297.
7. <http://water.me.vccs.edu/courses/env149/ozonation.htm> acesso dia 23/03/2015 às 23:43.
8. H. Hada, Y. Yonezawa, M. Ishino and H. Tanemura, *J. Chem. Soc.*, 1982, 78, 2677.
9. M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, *J. Photchem. Photobio. C*, 2009, 10, 33.
10. F.E. Osterloh, *Chem. Mater.* 2008, 20, 35.
11. X. Chen, S. Shem, L. Guo and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6503.
12. P. Ruban and K. Sellappa, *Energy*, 2014, 73, 926.
13. H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri and J. Ye, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 229.
14. A.R. Bart, *J. Mineral. Soc.*, 1995, 229, 617.
15. N.N. Greenwold and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª edição, Butterworth Heinemann, 1997, volume único, p 924.
16. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, 2003, 48, 53.
17. D.C. Hurum, A. G. Agrios, A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 4545.
18. D.O. Smethurst and H.C. Williams, *Nature*, 2001, 410, 653.
19. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> acesso dia 26/05/2015 às 18:15
20. X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.*, 2009, 38, 253.
21. M.K. Nowotny, P. Bogdanoff, T. Dittrich and S. Fiechter, *Mater. Letters*, 2010, 64, 928.
22. K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, *Japan. J. App. Phys.*, 2005, 44, 8269.
23. A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates Jr, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 735.
24. S.H. Szczechankiewicz, A.J. Colussi and M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem B*, 2000, 104, 9842.
25. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 2001, 410, 653.
26. A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 253.
27. S. Chowdhury and R. Balasubramanian, *App. Catalysis B: Environ.*, 2014, 160, 307.
28. M.A. Gross, M.J.A. Sales, M.A.G. Soler, M.A.P. Silva, M.F.P. Silva and L.G. Paterno, *RSC Adv.*, 2014, 4, 17917.
29. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666.
30. Q. Xiang, J. Yu and M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 782.
31. N.N. Greenwold and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª edição, Butterworth Heinemann, 1997, volume único, p 1341.
32. L.J. Ansari and M.C. Hersam, *Mater. Res. Soc.*, 2012, 37, 1167.

33. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker and S. Seal, *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56, 1178.
34. B.C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859, 149, 249.
35. W.S. Hummers and R.E. Offerman, *JACS*, 1958, 80, 1339.
36. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski and R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228.
37. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kholhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45, 1558.
38. H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, H.K. Park, I.S. Jung, M.H. Jin, H.K. Jeong, J.M. Kim, J.Y. Choi and Y.H. Lee, *Adv. Funct. Mat.*, 2009, 19, 1987.
39. G.Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 20, 4490.
40. M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M.H. Alonso, D.K. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, and I.A. Aksay, *Chem Mater.*, 2007, 19, 4396
41. R.S. Sundaram, C.G. Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard and K. Kern. *Adv. Mater.*, 2008, 20, 3050.
42. P.P Peregrino, M.J.A. Sales, M.F.P. Silva, M.A.G. Soler, L.F.L. Silva, S.G.C. Moreira and L.G. Paterno. *Carbohydr. Polym.*, 2014, 106, 305.
43. H. Bai, C. Li and G. Shi, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 1089
44. H. Zhang, J.X. Lu and Y.M. Li, *ACS Nano*, 2010, 4, 380
45. Y. Zhang, Z.R. Tang, X. Fu and Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 2801.
46. C.X. Xu, K.J. Huang, X.M. Chen and X.Q. Xiong, *J. Mater. Chem.*, 2010, 4, 7303.
47. X.Y. Zhang, H.P. Li, X. Li. Cui and Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 2801.
48. N. Li, G. Liu, C. Zhen, F. Li, L. Zhang and H.M. Cheng. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 1717.
49. W. Liu, X. Yan and Q. Xue, *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 1413.
50. L. Han, P. Wang and S. Dong, *Nanoscale*, 2012, 4, 5814.
51. L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso and O.N. Oliveira Jr, *Química Nova*, 2001, 24, 228.
52. L.G. Paterno and M.A.G. Soler, *JOM*, 2013, 65, 709.
53. G. Decher, J.D. Hong, *Makromol Chem. Macromol. Symp.* 1991, 46, 321.
54. R. Maoz, L. Netzer, J. Gun and J. Sagiv, *J. Chim. Phys.*, 1988, 83, 1059.
55. N.T. Khoa, M.W. Pyun, D.H. Yoo, S.W. Kim, J.Y. Leem, E.J. Kim and S.H. Hahn, *Thin Solid Films*, 2012, 520, 5417.
56. B. Feng, X. Xu, W. Xu, G. Zhou, J. Hu, Y. Wang and Z. Bao, *Mater. And Desing.*, 2015, 83, 522.
57. N. Li, G. Liu, C. Zhen, F. Li, L. Zhang and H.M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 1717.
58. O. Akhavan and E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20214.
59. X. Meng, D. Geng, J. Liu, R. Li and X. Sun, *Nanotechnology*, 2011, 22, 165602.
60. M.V.D. Garcia, Tese de mestrado, *Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis*, Campinas SP, junho 2011.
61. B.G. Duhame, *The Lancet*, 1912, 179, 684.
62. L. Sintubin, W. Verstraete and N. Boon, *Biotechnol. Bioeng.*, 2012, 109, 2422.
63. J.V. Edwards, *Letters Appl. Microbiol.*, 2009, 49, 147.
64. R. Singh, U.U. Shedbalkar, S.A. Wadhvani and B.A. Chopade, *Appl Microbiol Biotechnol*, 2015, 99, 4579.

65. J.Z. Zhang and C. Noguez, *Plasmonics*, 2008, 3, 127.
66. L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.S. Chen and G. Chen, *Drug Discov Today*, 2015, 20, 596.
67. Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, Yand Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 18931-9.
68. M.V. Roldán, N. Pellegrini, O. Sanctis and M.H. Maneshian, *J. Nanopart.*, 2013, 2013.
69. G.A. Sotiriou and S.E. Pratsinis, *Environ Sci Technol*, 2010, 44, 5649.
70. G.A. Sotiriou, A. Teleki, A. Camenzind, F. Krumeich, A. Meyer, S. Panke and S.E. Pratsinis, *Chem Eng. J.*, 2011, 170, 547.
71. M.M. Kholoud, N. Abou, E. Ala, W. Abdurhman and A.A.A. Reda, *Arab. J. Chem.*, 2010, 3, 135.
72. D. Tien, K.H. Tseng, C. Liao, J. Huang and T.T. Tsung, *J. Alloys Compd.*, 2008, 463, 408.
73. A. Kosmala, R. Wright, Q. Zhang and P. Kirby, *Mater Chem and Phys*, 2011, 129, 1075.
74. P. Asanithi, S. Chaiyakun and P. Limsuwan, *J. Nanomater.*, 2012, 2012, 8.
75. G. Li, D. He, Y. Qian, B. Guan, S. Gao, Y. Cui, K. Yokoyama and L. Wang, *Int. J. Mol. Sci.*, 2012, 13, 446.
76. A. Mourato, M. Gadanho, A.R. Lino and R. Tenreiro, *Bioinorg. Chem. and Appl.*, 2011, 2011, 8.
77. M. Sakamoto, M. Fujistuka and T. Majima, *J. Photochem and Photobio C: Photochem Reviews*, 2009, 10, 33.
78. I.V. Lightcap, T.H. Kosel and P.V. Kamat, *Nano Letters*, 2010, 10, 557.
79. M. Ócwieja, Z. Adamczyk, M. Morga and K. Kubiak, *Adv Colloid Interface Sci.*, 2015, 222, 530.
80. M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, *Chem Phys Letters*, 1974, 26, 163.
81. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari and M.S. Feld, *Phys Review Letters*, 1997, 78, 1667.
82. E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy A practical approach*, WILEY, 2005, 207.
83. M.C. Dalfovo, G.I. Lacconi, M. Moreno, M.C. Yappert, G.U. Sumanasekera, R.C. Salvarezza and F.J. Ibañez, *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 6384.
84. V.I. Kukushki, A.B. Van'kov and I.V. Kukushkin, *JETP Letters*, 2013, 98, 64.
85. A.O.T. Patrocínio, L.G. Paterno and N.Y.M. Ilha, *JPPAC*, 2009, 205, 23.
86. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. Freeman, *J. Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7459.
87. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, WILEY, 1986, 4^a edição.
88. G.E. McGraw, D.L. Bernitt and I.C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 237.
89. S.E. Sherbiny, F. Morsy, M. Samir, O.A. Fouad, *Appl Nanosci*, 2014, 4, 305.
90. V. Swamy, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky, R.A. Caruso, D.G. Shchukin and B.C. Muddle, *Phys. Rev. B*, 2005, 71, 184302.
91. M. Niederberger, M.H. Bartl and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4364.
92. Z. Zhang, X. Zhong, S. Liu, D. Li and M. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 3466.
93. A.L. Patterson, *Phys. Review*, 1939, 56, 978.
94. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner and G.G. Wallace, *Nature Nanotec.*, 2008, 3, 101.
95. R. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2^a edição, Oxford University Press, 2001, p 33.
96. K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun and S.J. Kim, *Carbon*, 53, 2013, 38.

97. C.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80, 3157.
98. G. Williams, B. Seger and P.V. Kamat, *ACS Nano*, 2008, 2, 1487.
99. G. Oster and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, 3033.
100. P.D. Fleischauer, A. Kan and J.R. Shepherd, *JACS*, 1972, 94, 283.
101. B. Kraeutler and A.J. Bard, *JACS*, 1978, 100, 4317.
102. T. Sato, T. Ichikawa, T. Ito, Y. Yonezawa, K. Kadono, T. Sakaguchi and M. Miya, *Chem. Phys. Letters*, 1995, 242, 310.
103. T. Okamoto and I. Yamaguchi, *J. Microscopy*, 2001, 202, 100.
104. G.B. Alcantara, L.G. Paterno, A.S. Afonso, R.C. Faria, M.A. Pereira-da-Silva, P.C. Morais and M.A.G. Soler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 21233.
105. G.W. Castellan, *Physical Chemistry*, 3ª edição, Addison Wesley, 1983, 941.
106. D.L.A. Faria, M.L.A. Temperini and O. Sala, *Química Nova*, 1999, 22, 541.
107. S.H.A. Nicolai, P.R.P. Rodrigues, S.M.L. Agostinho and J.C. Rubim, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 527, 103.
108. S.H.A. Nicolai, J.C. Rubim, *Langmuir*, 2003, 19, 4291.
109. L. Lin, H. Wang, H. Luo and P. Xu, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2015, 307, 88.
110. W. Tongon, C. Chawengkijwanich and S. Chiarakorn, *Superlattices Microstruct.*, 2014, 69, 108.
111. S. Park, K.S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S.T. Nguyen and R.S. Ruoff, *ACS Nano*, 2008, 2, 572.
112. B.K. Gupta, P. Thanikaivelan, T.N. Narayanan, L. Song, W. Gao, T. Hayashi, A.L.M. Reddy, A. Saha, V. Shanker, M. Endo, A.A. Martí and P.M. Ajayan, *Nano Lett.*, 2011, 11, 5227.
113. C. Zhao, L. Feng, B. Xu, J. Ren and X. Qu, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 7007.