



Lais Helena Moreira da Costa

Nanopartículas Janus formadas por ouro e dióxido de titânio como fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da água.

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Ana Maria Percebom

Coorientadora: Profa. Sonia Letichevsky

Rio de Janeiro

Agosto de 2018



Lais Helena Moreira da Costa

Nanopartículas Janus formadas por ouro e dióxido de titânio como fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da água.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Ana Maria Percebom

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Omar Pandoli

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 08 de agosto de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Lais Helena Moreira da Costa

Graduou-se em Química Industrial na UFRRJ (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro) em 2015 e em Licenciatura em Química pela Fundação Técnico Educacional Souza Marques. Concluiu o mestrado em química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2018, atuando na área de físico-química. Participou de diversos congressos na área de química.

Ficha Catalográfica

Costa, Lais Helena Moreira

Nanopartículas Janus formadas por ouro e dióxido de titânio como fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da água / Laís Helena Moreira da Costa ; orientadora: Ana Maria Percebom ; co-orientadora: Sonia Letichevsky. – 2018.

79 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2018.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Nanotecnologia. 3. Titânia. 4. Catálise. 5. Produção de hidrogênio. I. Percebom, Ana Maria. II. Letichevsky, Sonia. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Aos meus pais Marcilene e Paulo por todo amor, carinho e apoio em todos os momentos, inclusive nos mais difíceis.

Ao meu marido Alex, pelo apoio, cuidado e compreensão.

À minha orientadora, Professora Ana Maria Percebom, pelos conhecimentos, apoio e extrema dedicação no auxílio neste trabalho.

À minha co-orientadora Sonia Letichevsky, pelo apoio, conhecimentos e entusiasmo com este trabalho.

Aos colegas do DEQM/PUC-Rio pelo auxílio e trocas de conhecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A FAPERJ e ao CNPq, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

Ao CNPEM e ao LNLS pelas análises de SAXS.

A Thalita Angélica Destefani, pelas análises de Microscopia eletrônica.

Aos funcionários da secretaria, pela assistência durante a pós-graduação.

Aos professores participantes da banca examinadora.

Ao grupo de pesquisa M&N Lab, pela troca de conhecimento.

Aos amigos da vida, Tayná, Laís, Estephanie e Luana pela motivação e me fazer acreditar sempre.

Aos meus colegas da PUC-Rio, Lina Daza e Cassiana Balduci pelo incentivo e momentos de descontração.

A equipe da CAPLH, pela ajuda no uso dos equipamentos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e à PUC-Rio pela bolsa de isenção.

Resumo

Costa, Laís Helena Moreira; Percebom, Ana Maria (orientador); Letichevsky, Sonia (coorientador). **Nanopartículas Janus formadas por ouro e dióxido de titânio como fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da água.** Rio de Janeiro, 2018. 79p. Dissertação de Mestrado - Departamento de química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Partículas que apresentam dois lados com propriedades químicas distintas são chamadas de Janus, como uma referência ao deus de duas faces da mitologia Romana. A combinação de propriedades diferentes em um mesmo sistema vem se demonstrando interessante para inúmeras aplicações. Neste trabalho, nanopartículas de ouro anfifílicas foram sintetizadas através do recobrimento seletivo dos hemisférios do núcleo metálico, por dois polímeros, sendo um hidrofóbico e outro hidrofílico. Em seguida, foi realizado o crescimento preferencial de dióxido de titânio apenas na face com recobrimento hidrofílico. Os resultados obtidos pela caracterização estrutural e físico-química confirmaram a formação de nanopartículas de ouro com um hemisfério recoberto por dióxido de titânio de baixa cristalinidade e alta porosidade, provando seu caráter Janus. As nanopartículas Janus obtidas foram testadas como fotocatalisadores para produção de gás hidrogênio a partir da água. Os resultados mostraram sua atividade superior em relação a nanopartículas formadas apenas por titânia. Portanto, este estudo descreve uma nova estratégia para obtenção de nanopartículas Janus, que podem ser utilizadas para diferentes aplicações, e ainda demonstra sua importância nas áreas de catálise e de produção de gás hidrogênio como combustível renovável.

Palavras-chave

Nanotecnologia; titânia; catálise; produção de hidrogênio.

Abstract

Costa, Laís Helena; Percebom, Ana Maria (advisor); Letichevsky, Sonia (co-advisor) . **Janus nanoparticles formed by gold and titanium dioxide as photocatalyst for hydrogen production from water.** Rio de Janeiro, 2018. 79p. Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Particles possessing two sides with different chemical properties are named Janus, as a reference to the double-faced god of Roman mythology. The combination of two different properties in the same system has been showing interesting for numerous applications. In this work, amphiphilic gold nanoparticles were synthesized by selectively coating the metallic nucleus hemispheres with two polymers, one hydrophobic and one hydrophilic. Then, a preferential growth of titanium dioxide over the hydrophilic face was performed. The results obtained by structural and physicochemical characterization confirmed the formation of gold nanoparticles with one hemisphere coated by titanium dioxide with low crystallinity and high porosity, proving the Janus character. The obtained Janus nanoparticles were tested as photocatalysts for hydrogen production from water. Results showed the superior activity in comparison to nanoparticles comprised only by titania. Thus, this study describes a new strategy to obtain Janus nanoparticles, which can be used for different applications and also demonstrates their importance in the fields of catalysis and production of hydrogen gas as renewable fuel.

Keywords

Nanotechnology; titania; catalysis; hydrogen production.

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Nanociência	14
1.2	Nanopartículas Janus (JNP)	15
1.3	Nanopartículas de Ouro (AuNP)	16
1.4	Nanotecnologia na Catálise	20
1.5	Fotólise da água	20
1.6	Dióxido de titânio e fotocatalise	22
2	Objetivos	24
2.1	Objetivos específicos	24
3	Revisão Bibliográfica	25
3.1	AuNP e TiO ₂ na Fotocatálise	25
3.2	Mecanismo de Efeito de Campo Próximo Elétrico	26
3.3	Mecanismo de Transferência De Elétrons (Au para TiO ₂)	27
3.4	JNP e Fotocatálise	27
4	Parte Experimental	35
4.1	Materiais	35
4.2	Métodos de Preparo	36
4.3	Síntese de AuNP	36
4.4	Recobrimento com Polímeros	36
4.5	Crescimento de TiO ₂	38
4.6	Técnicas de Caracterização	39
4.7	Espectrofotometria (UV-Vis)	39
4.8	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	40
4.9	Espalhamento De Raios X A Baixos Ângulos (SAXS)	41
4.10	Microscopia Eletrônica De Transmissão (MET)	44
4.11	Difração De Raios X (DRX)	45
4.12	Análise Termogravimétrica (ATG)	45
4.13	Espectroscopia De Reflectância Difusa (DRS)	46
4.4	Testes de Desempenho Fotocatalítico	46

5	Resultados e Discussão	49
5.1	Caracterização Estrutural Das Nanopartículas	49
5.2	Espectrofotometria (UV-Vis)	49
5.3	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	50
5.4	Espalhamento de Raios X A Baixos Ângulos (SAXS)	52
5.5	Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET)	56
5.6	Caracterização Físico-Química Das Nanopartículas	58
5.7	Difração De Raios X (DRX)	58
5.8	Análise Termogravimétrica (ATG)	60
5.9	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	62
5.10	Testes fotocatalíticos	66
6	Conclusões	69
6.1	Propostas Para Trabalhos Futuros	69
7	Referências bibliográficas	71
	Apêndice A: Difratoograma do TiO_2NP	77
	Apêndice B: Documentos comprobatórios de autorização para reprodução de imagens.	78

Lista de Figuras

- Figura 1. Representação de uma nanopartícula com caráter Janus, indicando dois hemisférios com propriedades diferentes. 16
- Figura 2. (a) Relação entre o tamanho de AuNP esféricas observadas por MET e a sua cor em dispersão aquosa. (b) Relação entre a proporção do comprimento e do diâmetro da seção transversal (razão de aspecto) com a sua cor em dispersão aquosa. Nas imagens de MET, a barra da escala corresponde a 100 nm. Adaptação de referência ⁶. 17
- Figura 3. Relação entre o tamanho das AuNP e (a) área superficial e (b) atividade catalítica. Reprodução autorizada da referência ¹². 19
- Figura 4. Princípio básico da quebra da água pelo fotocatalisador 21
- Figura 5. Representação da reação de fotólise, onde a energia dos fótons é convertida em energia química. Adaptação de referência ¹⁷. 22
- Figura 6. Representação das fases polimórficas do TiO₂. Adaptação da referência ²⁰. 23
- Figura 7. Imagem de MET para ilustrar o crescimento da sílica em apenas uma das faces da superfície de ouro (esferas negras). Reprodução autorizada da referência ³¹. 28
- Figura 8. Esquema teórico da nanopartícula sintetizada neste trabalho. 29
- Figura 9 (a) Representação esquemática e (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão, de nanopartículas de heterodímeros de Au-TiO₂. Adaptação de referência³⁴. 30

Figura 10 . Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de JNP formadas por núcleo de ouro (a) cilíndrico, e (b) esférico, com recobrimento anisotrópico de TiO_2 . Adaptação de referência ³⁶. 32

Figura 11. (a) Simulação de mapa de absorção óptica de JNP formadas por um núcleo de ouro de 50 nm com recobrimento anisométrico de TiO_2 amorfo. (b) Processo proposto para geração de hidrogênio usando as mesmas nanopartículas como fotocatalisadores. Adaptação de referência ³⁷. 33

Figura 12. Imagem MET de amostra de Au recoberta com casca de TiO_2 cristalino. Reprodução autorizada da referência ³⁸. 34

Figura 13. Estrutura molecular dos polímeros com terminação tiol utilizados para recobrimento das AuNP: (a) Polietileno glicol (PEG-SH); (b) Poliestireno (PS-SH). 37

Figura 14. Representação esquemática dos componentes do Fotoreator projetado.¹⁶ 47

Figura 15. Fotografia do sistema reacional empregado. 48

Figura 16 Espectros das amostras de AuNP, Au@PEG-PS-JNP, Au@PEG-NP e Au- TiO_2 -JNP na região UV-Vis. 50

Figura 17. Curvas de distribuição de diâmetro hidrodinâmico obtidos pela técnica de DLS para as amostras de AuNP, Au@PEG-PS-JNP, Au@PEG-NP, Au- TiO_2 -JNP, Au@ TiO_2 -NP e TiO_2 NP. 52

Figura 18. Curva experimental de SAXS de amostra de Au@ TiO_2 -NP e ajuste a modelos de esfera e de fractal de massas. 55

Figura 19. Curva experimental de SAXS de amostra de Au- TiO_2 -JNP e ajuste a modelos de esfera e de fractal de massas. 56

Figura 20. Imagens de microscopia eletrônica Au-TiO ₂ -JNP.	57
Figura 21. Difratoograma da amostra Au-TiO ₂ -JNP.	58
Figura 22. Difratoograma da amostra TiO ₂ NP	59
Figura 23. Difratoograma da amostra de precursor TDAA	60
Figura 24. Curva de ATG (azul) combinada à DSC (vermelha) para a amostra de TiO ₂ NP.	61
Figura 25. Gráfico que indica a energia de <i>band gap</i> da amostra de TiO ₂ NP.	64
Figura 26. Gráfico que indica a energia de <i>band gap</i> da amostra P25.	65
Figura 27. Gráfico de teste de desempenho para fotólise da água indicando volume de produtos formados por tempo de reação e iluminação UV+Vis para as amostras Au-TiO ₂ -JNP, TiO ₂ NP e P25.	67
Figura 28. Gráfico de teste de desempenho para fotólise da água indicando volume de produtos formados por tempo de reação e iluminação UV-Vis para amostras de Au-TiO ₂ -JNP em três momentos.	68

Lista de abreviaturas

ATG - Análise Termogravimétrica

Acac – Acetilacetato

AuNP – Nanopartículas de ouro

Au@PEG-NP – nanopartículas núcleo-casca hidrofílicas, que consistem de núcleo de ouro recoberto por polietileno glicol

Au@PEG-PS-JNP – nanopartículas Janus anfifílicas, que consistem de núcleo de ouro recoberto por polietileno glicol e poliestireno

Au@TiO₂-NP – nanopartículas núcleo-casca, que consistem de núcleo de ouro recoberto por uma casca de TiO₂

Au-TiO₂-JNP – nanopartículas Janus, que consistem de núcleo de ouro com um hemisfério recoberto por TiO₂

TiO₂NP – Nanopartículas de TiO₂ sem o núcleo de ouro

CB – Banda de condução

D – Dimensão fractal

DLS – Espalhamento de luz dinâmico D.O. – Densidade óptica

DRS - Espectroscopia de Reflectância Difusa

DSC – Calorimetria de varredura diferencial (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*)

JNP – Nanopartículas Janus

LSPR – Ressonância de plásmons de superfície localizada (do inglês, *Localized Surface Plasmon Resonance*)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

NP – Nanopartículas

PEG – Polietileno glicol

PS – Poliestireno

R_g – Raio de giro

SAXS – Espalhamento de raios X a baixos ângulo (do inglês, *Small-Angle X-Ray Scattering*)

TDAA - Diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio (IV) (do inglês *titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)*; (precursor de TiO₂)

TTIP- tetra-isopropóxido de titânio

TiO₂NP – nanopartículas de TiO₂ utilizadas como controle

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

VB – Banda de valência

1 Introdução

Atualmente, os combustíveis fósseis são a fonte de energia mais utilizada pela sociedade, o que traz consequências prejudiciais para o meio ambiente. Além de serem uma reserva limitada, estão diretamente relacionados com a emissão de CO₂ e outros gases relacionados ao efeito estufa que causam o aquecimento global. Devido ao aumento da demanda de energia global, há uma forte valorização das pesquisas relacionadas à substituição dos combustíveis fósseis como principal fonte de energia.

Uma das formas de energia mais promissoras e menos agressivas ao meio ambiente está relacionada ao gás hidrogênio. Através de sua reação com o gás oxigênio, ele libera energia na forma de calor, que pode ser aproveitada em motores a explosão ou em células a combustíveis, gerando apenas água como produto. Entretanto, a obtenção e utilização de gás hidrogênio ainda são desafios na atualidade. O hidrogênio não é encontrado na natureza na forma de H₂, e embora já possa ser obtido a partir do gás natural, esta solução não resolve o problema da utilização de combustíveis fósseis. Portanto, a melhor alternativa seria obter o gás H₂ a partir de fontes não-fósseis, como a água.¹

As pesquisas na área de nanomateriais desenvolvidas atualmente podem ser um passo muito importante para superarmos os desafios relacionados ao gás hidrogênio no futuro, como pode ser demonstrado através deste trabalho.

1.1 Nanociência

Este é o ramo da ciência que estuda sistemas e manipula a matéria em escala nanométrica. Em tal escala de tamanho, os efeitos da mecânica quântica tornam-se relevantes e a elevada área superficial de

nanomateriais confere propriedades que não são observáveis em escalas de tamanho maiores. O interesse por esta área vem crescendo exponencialmente, graças às propriedades e características diferenciadas que a escala proporciona. Por esta razão, o número de publicações envolvendo nanomateriais tem crescido consideravelmente nas últimas décadas. No estudo de nanomateriais, podemos destacar as nanopartículas (NP) de diferentes tipos, como as orgânicas, inorgânicas, magnéticas, entre outras. A seguir, os exemplos de NP mais importantes para o presente trabalho serão apresentados em maior detalhe.

1.2 Nanopartículas Janus (JNP)

Nos últimos anos, as partículas Janus emergiram como uma nova divisão das estruturas coloidais. A nomenclatura Janus é referente ao Deus romano de duas faces, já que sua característica essencial é possuir dois lados ou pelo menos duas superfícies quimicamente diferentes ², conforme representado na figura 1.

As nanopartículas Janus (JNP) devem expandir enormemente as fronteiras da nanociência por possibilitarem a combinação de diferentes materiais em compartimentos bem definidos, cada um carregando suas próprias funcionalidades. No entanto, um grande desafio que ainda existe é o desenvolvimento de estratégias simples para a preparação de grandes quantidades de JNP. A síntese de nanopartículas com uma característica estrutural tão específica, permaneceu utópica por muito tempo. No entanto, grandes progressos no que diz respeito à sua preparação em maiores quantidades foram alcançados nos últimos anos ². Ainda assim, somente quando a síntese de JNP em grande escala for possível, cientistas e engenheiros de materiais terão a oportunidade de utilizar essas novas nanopartículas em aplicações reais.³

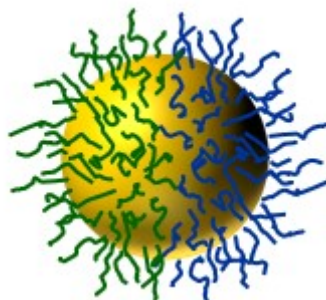


Figura 1. Representação de uma nanopartícula com caráter Janus, indicando dois hemisférios com propriedades diferentes.

1.3 Nanopartículas de Ouro (AUNP)

Ouro, elemento de grande destaque da tabela periódica, ocupa uma posição notável na história da ciência e da tecnologia, como nos trabalhos de Michael Faraday, com ouro coloidal, e de Ernest Rutherford, com sua pesquisa sobre interações entre partículas alfa e folhas de ouro. Também vale mencionar os eletrodos contendo ouro que foram utilizados nos primeiros circuitos integrados, os chips, que lançaram a revolução da informação ⁴.

Em escala nanométrica, o ouro apresenta propriedades e aplicações ainda mais surpreendentes. O tamanho e o formato das AuNP causam alterações de cor do sistema. Por exemplo, o ouro em esferas com dezenas de nanômetro apresenta cor vermelha. Isto se dá devido à existência da banda de ressonância de plásmons de superfície localizada (do inglês, *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR). O efeito de LSPR ocorre a uma determinada frequência em que os elétrons livres da banda de condução sofrem uma oscilação coletiva como resposta à incidência da luz, que é um campo elétrico alternado ⁵. A frequência da banda de ressonância é uma importante característica das AuNP que pode ser detectada por meio de espectroscopia na região do visível (Vis). Para AuNP esféricas com diâmetro entre 4 e 50 nm, os comprimentos de onda (λ) são tipicamente de 510 a 530 nm. Entretanto, nanopartículas alongadas, como cilindros e elipsóides, apresentam duas bandas de ressonância de plásmons distintas, sendo referentes às oscilações dos

elétrons que ocorrem transversalmente e longitudinalmente, podendo chegar a comprimentos de onda até na região do infravermelho.⁵

Na Figura 2, é possível observar, simplesmente através da alteração da cor, as diferentes respostas ópticas mencionadas devido a variações na forma e tamanho de nanopartículas. Estas nanopartículas de Au formam dispersões coloidais e foram sintetizadas quimicamente. Como se pode ver nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), através do aumento de tamanho das nanopartículas esféricas, a cor altera-se de vermelho até violeta, devido ao deslocamento da banda de LSPR (Figura 2(a)). Uma alteração na cor também é verificada quando a nanopartícula se torna mais anisométrica, ou seja, formando cilindros mais alongados (Figura 2(b)).

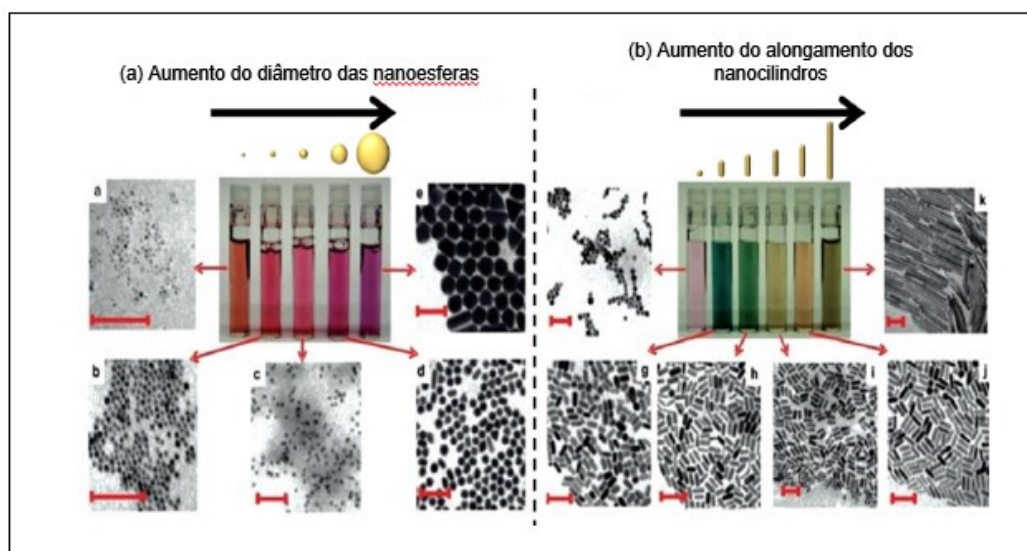


Figura 2. (a) Relação entre o tamanho de AuNP esféricas observadas por MET e a sua cor em dispersão aquosa. (b) Relação entre a proporção do comprimento e do diâmetro da seção transversal (razão de aspecto) com a sua cor em dispersão aquosa. Nas imagens de MET, a barra da escala corresponde a 100 nm. Adaptação de referência⁶.

Fatores como, a técnica utilizada para a síntese de nanopartículas, o tempo de reação, a temperatura, a intensidade de agitação e o material de recobrimento estabilizante, determinam o tamanho e o formato da nanopartícula gerada⁷. O ouro apresenta muitas vantagens em relação a outros metais, como por exemplo, sua

biocompatibilidade (quando utilizado em pequenas proporções), propriedades físico-químicas excepcionais, além de propriedades ópticas, elétricas e catalíticas ⁷. Atualmente, há uma série de métodos de síntese descritos na literatura, que são relativamente simples, e que possibilitam o controle do tamanho e formato das nanopartículas. O formato pode ser de esferas, cilindros, cubos, discos, fios, estrelas, prismas triangulares, entre outros ⁷. As nanopartículas também apresentam possibilidade de fácil modificação química de sua superfície e de fácil caracterização.

Os métodos mais tradicionais de se preparar AuNP envolvem uma redução química empregando HAuCl_4 (ácido tetracloroáurico) e um redutor fraco, como o citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$), ou um redutor forte, como o borohidreto de sódio (NaBH_4). Outros agentes redutores ou aditivos estabilizantes podem ser utilizados, mas há uma relação entre a morfologia, o tamanho e a cinética de reação das AuNP com as variáveis do processo, tais como, concentrações dos reagentes, temperatura, pH, presença de surfactantes e aditivos, entre outros ⁵.

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, a utilização do ouro em pesquisas no campo da medicina, principalmente envolvendo diagnósticos e terapias de câncer, tem aumentado. O uso de AuNP também cresce no setor cosmético, com aplicações em tratamentos estéticos como no rejuvenescimento e hidratação facial, por apresentarem propriedades antioxidantes. ⁴

Além disso, os catalisadores de AuNP demonstraram ser únicos devido a sua alta atividade mesmo sob condições brandas, como a temperatura ambiente ou ainda mais baixas. Por exemplo, na década de 80, Haruta *et al.* descobriram que o Au finamente dividido (em partículas menores que 5 nm) e suportado sobre Fe_2O_3 pode ser usado na oxidação de monóxido de carbono a temperaturas abaixo de 0 °C ⁸. Desde a descoberta pioneira do grupo de Haruta, muitos catalisadores de AuNP vêm se demonstrando altamente ativos, seletivos, e duráveis, sendo que sua atividade geralmente é muito relacionada à interação entre as AuNP e o suporte utilizado ⁹. Por exemplo, elas podem atuar promovendo as propriedades catalíticas de semicondutores ¹⁰.

Comparando-se aos metais em escala macro, as nanopartículas levam a um aumento significativo da razão área/volume. Assim, os átomos da superfície se tornam mais reativos e apresentam alterações no arranjo atômico e nas propriedades eletrônicas de superfície¹⁰. Além das propriedades catalíticas intrínsecas de metais nobres, como Au e Ag, as propriedades plasmônicas também se relacionam com a sua aplicação em catálise. Visto que o ouro é um material quimicamente inerte em escala macroscópica, o aumento da razão área/volume não é a única razão para as AuNP atuarem eficientemente como catalisadores heterogêneos e diversas possíveis explicações vêm sendo propostas, incluindo efeitos de confinamento quântico, transferência de carga com o suporte, o estado de oxidação do ouro e o papel dos átomos de Au com baixo número de coordenação nas nanopartículas, sendo que o mais provável é que vários destes efeitos ocorram simultaneamente.¹¹

Entre os fatores mais importantes que afetam as propriedades catalíticas das AuNP estão: tamanho da partícula, forma, estrutura, composição, área superficial específica e porosidade. A figura 3 ilustra 2 destes fatores, tamanho e área superficial.¹²

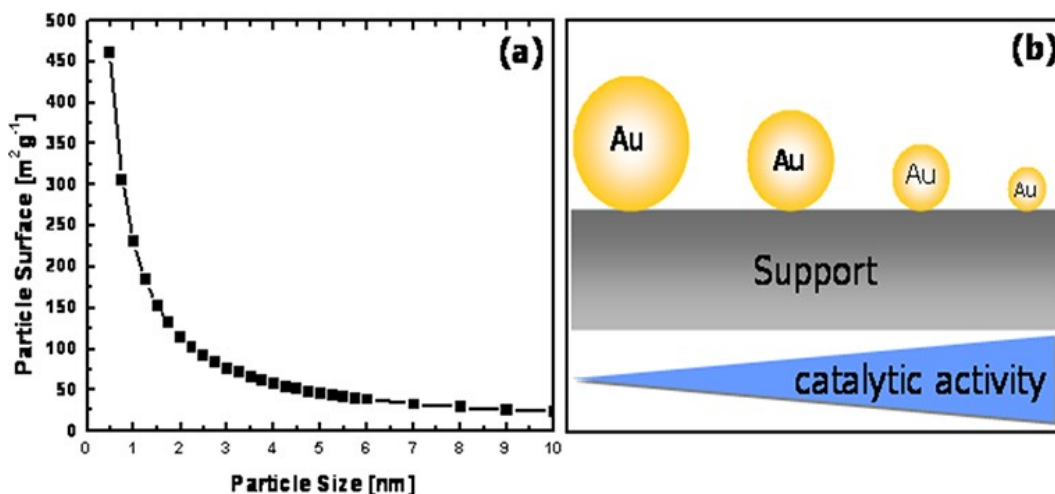


Figura 3. Relação entre o tamanho das AuNP e (a) área superficial e (b) atividade catalítica. Reprodução autorizada da referência¹².

1.4 Nanotecnologia na Catálise

A catálise é de grande importância para a indústria química. Aproximadamente dois terços dos produtos químicos e 90 % dos processos químicos envolvem catalisadores, que podem ser do tipo homogêneo, heterogêneo ou enzimático. A importância do catalisador também é refletida na proteção ambiental e na saúde pública. Um exemplo bem conhecido é o dos conversores catalíticos para remoção de emissões tóxicas de automóveis, que foram desenvolvidos pela General Motors Corporation e pela Ford Motor Company em 1974.¹⁰

Catalisadores heterogêneos geralmente possuem dois componentes principais: as partículas de metal ou óxido ativas e o suporte. Alguns exemplos típicos de suportes são: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 e CeO_2 . A interação entre as nanopartículas e o suporte é um dos principais assuntos em discussão na área de nanocatálise. A princípio, o suporte era utilizado para simplesmente dispersar as nanopartículas de metal e acreditava-se que ele era inerte no processo catalítico. No entanto, com o passar do tempo descobriu-se que o suporte pode desempenhar um papel significativo nas reações catalíticas.⁹

1.5 Fotólise da água

A reação de clivagem da água é sem dúvida a reação mais estudada em fotocatálise, tendo recebido muita atenção desde a descoberta do seu processo por fotocatalisadores de TiO_2 em 1972.¹³ A reação possui significativa relevância no cenário tecnológico por representar uma das rotas mais promissoras de armazenamento de energia solar pela produção de gás H_2 .¹⁴

O princípio da fotocatálise envolve a ativação de um semicondutor por luz através de fótons. A absorção destes fótons com energia superior ou igual à energia do *band gap* (E_g) resulta na promoção dos elétrons da banda de valência (VB para a banda de condução (CB) com geração concomitante de buracos (h^+) na banda de valência. O par elétron/buraco fotogerado promove as reações de oxirredução da água.¹⁵ Neste

processo, os buracos gerados na banda de valência fazem com que as moléculas de água oxidem gerando O_2 e íons H^+ . A presença de íons H^+ na superfície do fotocatalisador permite a ocorrência de reações de redução pela transferência de elétrons da CB e a formação de gás H_2 . Este processo pode ser observado no esquema apresentado na figura 4.

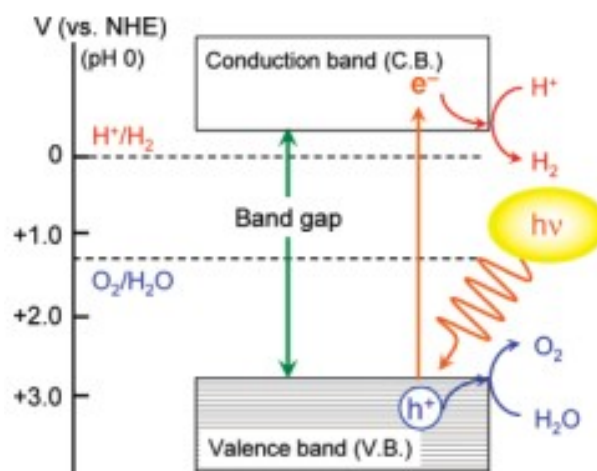
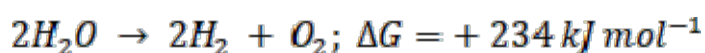


Figura 4. Princípio básico da quebra da água pelo fotocatalisador

A equação de formação do gás H_2 pode ser observada na equação 1¹⁴.



Equação 1

Reações mediadas por fotocatalise apresentam uma característica de grande interesse neste trabalho que consiste na possibilidade da promoção de reações com $\Delta G > 0$. Segundo conceitos da termodinâmica, tal afirmação não seria verdadeira, porém em reações fotocatalíticas, é possível a ocorrência de reações no sentido inverso ao previsto pela energia livre de Gibbs quando observados apenas os estados iniciais e finais dos componentes da reação. Logo, ao considerar

o aumento de energia através da absorção da luz pelos fotocatalisadores se observa a diminuição da energia livre de Gibbs pelo sistema.¹⁶

Com o uso dos fotocatalisadores adequados é possível quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio, apenas através da energia fornecida pela luz, conforme representado na figura 5.

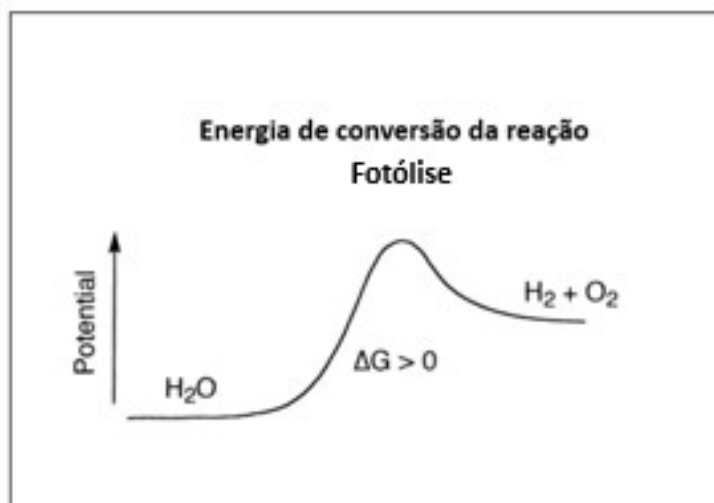


Figura 5. Representação da reação de fotólise, onde a energia dos fótons é convertida em energia química. Adaptação de referência ¹⁷.

1.6 Dióxido de titânio e fotocatalise

O dióxido de titânio (IV) ou titânia (TiO_2) é um dos materiais mais populares e promissores na área de fotocatalise por ser: estável em vários solventes sob fotorradiação, disponível comercialmente e capaz de induzir vários tipos de reações de óxido-redução. ¹⁸. Atualmente, em processos de fotocatalise, o TiO_2 é o semiconductor mais amplamente utilizado devido a uma série de fatores, entre eles: sua alta estabilidade química, boa atividade catalítica, não toxicidade, baixo custo e uma estrutura eletrônica que o torna capaz, por exemplo, de promover a óxido-redução da água em um processo conhecido como clivagem, quebra ou fotólise da água.

A ocorrência natural do dióxido de titânio em pressões atmosféricas exibe três fases cristalinas: rutilo, anatásio e brookita.

Enquanto o rutilo é a fase mais estável e também a sua principal forma de minério ¹⁹, anatásio e brookita são metaestáveis, com a última sendo de difícil obtenção e, por isso, menos estudada [16]. As fases rutilo e anatásio podem ser obtidas por síntese e comercializadas. Ambas estruturas cristalinas possuem átomos de titânio em coordenação octaédrica em relação ao oxigênio e apresentam impacto direto no desempenho fotocatalítico da titânia¹⁹. As representações destas estruturas estão ilustradas na figura 6.

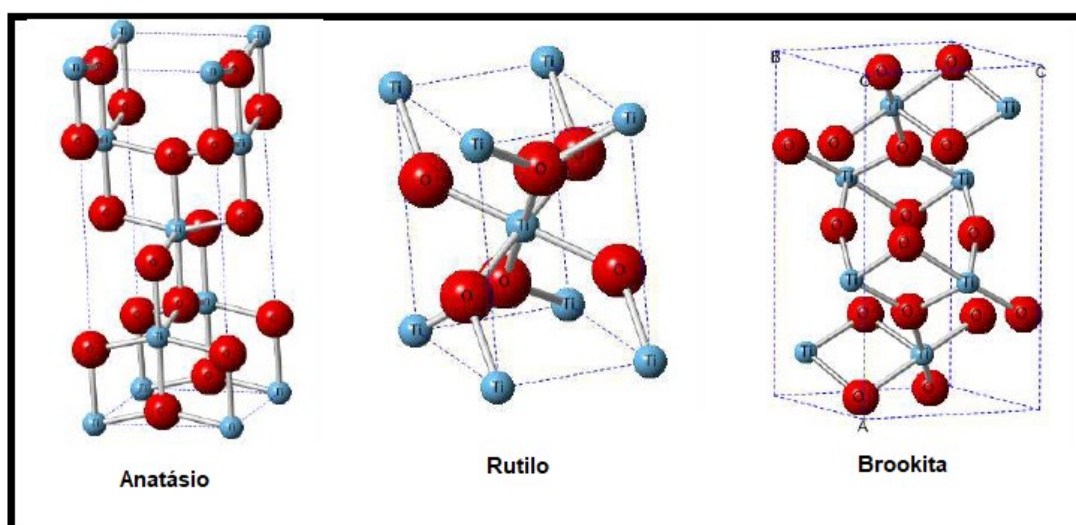


Figura 6. Representação das fases polimórficas do TiO₂. Adaptação da referência ²⁰.

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal obter e caracterizar nanopartículas inorgânicas com caráter Janus, formadas por um núcleo de ouro com um hemisfério recoberto por dióxido de titânio. Este objetivo deve ser realizado através dos seguintes passos:

Síntese de nanopartículas de ouro e estabilizadas com citrato de sódio. Recobrimento das nanopartículas com dois polímeros diferentes, polietileno glicol e poliestireno, ambos com terminação tiol para garantir a ligação à superfície do ouro.

- Crescimento de óxido de titânio (TiO_2) na face hidrofílica (recoberta pelo polietileno glicol) das nanopartículas de ouro.
- Caracterização estrutural das nanopartículas através de técnicas de espalhamento de luz e microscopia eletrônica.

2.1 Objetivos específicos

- Obtenção de um sistema formado por ouro e dióxido de titânio em escala nanométrica, onde ambos os materiais estejam expostos ao meio, bem como a própria interface entre eles. Desta forma, visa-se obter um sistema com elevada atividade fotocatalítica para a reação de quebra da água.
- Realizar testes de verificação do desempenho fotocatalítico do material obtido na reação de clivagem da água para produção de hidrogênio, além de comparar com um sistema padrão de TiO_2

3 Revisão Bibliográfica

3.1 AuNP e TiO₂ na Fotocatálise

Desde o trabalho pioneiro de Haruta ⁸, vários estudos exploraram AuNPs como catalisadores em diversas reações, que além da oxidação de CO, incluem a epoxidação de propileno ²¹, oxidação de álcool ²², redução de nitroareno e acoplamento cruzado de carbono-carbono ²³. Para a produção em grande escala ou de produtos químicos finos, AuNP geralmente são imobilizadas em diferentes suportes, principalmente devido à vantagem da recuperação do catalisador através de métodos mecânicos simples, como centrifugação, filtração ou sedimentação para que sejam reutilizados ⁹.

É importante frisar que o TiO₂ se mostra eficiente na luz UV, porém estudos buscam catalisadores que funcionem na luz em uma faixa mais ampla do espectro, visto que apenas 5% da luz solar está na faixa do UV ²⁴. Por esta razão, pesquisas com a finalidade de aprimorar o TiO₂ aumentando sua faixa de trabalho, utilizando luz visível por exemplo, crescem cada vez mais, como temos mostrado neste trabalho.

Como já discutido nas seções anteriores, a interação entre nanopartículas e suportes óxidos é um dos principais tópicos de estudo em nanocatálise. O ouro, assim como outros metais nobres: Pt, Pd, Rh, Ni, Cu e Ag se demonstra bastante eficaz para a reação fotocatalítica de TiO₂, por possuir os níveis de Fermi menores que os de TiO₂, o que significa que o nível de energia do orbital ocupado mais elevado do metal é menor. Os elétrons foto-excitados podem ser transferidos da CB para partículas metálicas depositadas na superfície do TiO₂, enquanto os buracos gerados na VB no processo de excitação, permanecem na superfície do TiO₂. Essas atividades reduzem muito a possibilidade de

recombinação de elétrons e buracos, resultando em reações fotocatalíticas mais eficientes ²⁵.

Como exemplos de aprimoramento do efeito do TiO₂, têm-se os metais nobres, principalmente o Au, que ajudam a melhorar o efeito de barreira Schottky, que se dá através da junção entre um semicondutor e um metal, fazendo que os elétrons fluam na interface entre eles, o que por sua vez suprime a recombinação $e^- - h^+$. Geralmente, após ser depositado na superfície do semicondutor, o metal exibe uma tendência do nível de Fermi para a direção negativa, que é um fator chave para aumentar a barreira de Schottky ou a eficiência da transferência de carga²⁶. Após a irradiação de luz seguida de transferência de elétrons (de TiO₂ para o metal), o deslocamento do nível de Fermi se torna mais pronunciado para facilitar a transferência de elétrons. Assim, um metal nobre como o Au é mais adequado para a produção fotocatalítica de H₂. Entre os vários nanometais, o Au mostra uma atividade fotocatalítica comparativamente alta sob luz visível [20].

Dois possíveis mecanismos são descritos na literatura com respeito ao papel do ouro na atividade do TiO₂ na região visível. No primeiro mecanismo, $e^- - h^+$ é separado em TiO₂, no entanto, o segundo trata da transferência de elétrons do Au para o TiO₂, devido ao efeito plasmônico da nanopartícula de Au.

3.2 Mecanismo de Efeito de Campo Próximo Elétrico

A interação entre Au com um semicondutor leva à formação de pares e^- / h^+ no semicondutor. A geração de portadores de carga é criada pelo acoplamento entre radiação eletromagnética e oscilação de elétrons em nanopartículas de Au que geram um campo mais forte do que a própria luz incidente. A probabilidade de recombinação de pares e^- / h^+ é muito menor quando a formação ocorre na superfície do semicondutor e não no *bulk*. Além disso, o comprimento do percurso do transportador de carga também é pequeno para participar das transformações fotocatalíticas ²⁷.

Seh *et al.* realizaram um estudo comparativo da morfologia Janus e núcleo-casca do nanocompósito $\text{TiO}_2\text{-Au}$ no processo fotocatalítico de geração de H_2 . A morfologia em forma de Janus é mais eficiente para a geração de H_2 , devido ao aumento de campo próximo na interface $\text{TiO}_2\text{:Au}$, com maior tamanho de partícula (70 nm) do que menor (30 nm). Os autores descobriram que a eficiente aplicabilidade do TiO_2 amorfo com a nanopartícula de Au em função da disponibilidade de níveis discretos de energia no *gap* auxilia no aumento do efeito de campo próximo plasmônico do TiO_2 e reduz drasticamente a taxa de recombinação ²⁸.

3.3 Mecanismo de Transferência De Elétrons (Au para TiO_2)

A transferência de elétrons de Au para TiO_2 sob irradiação de luz também é um fenômeno importante a ser considerado, pois utiliza luz solar devido à forte banda de ressonância plasmônica de AuNP. No entanto, há a formação da barreira Schottky na interface metal-semicondutor que cria obstáculos no movimento de elétrons, tornando assim a separação de cargas desfavorável. Um relato recente descreve esse processo de transferência de elétrons por várias evidências experimentais ²⁹. Descobriu-se que as AuNP funcionam como fotossensibilizadores e possibilitam a transferência de elétrons de Au para TiO_2 ³⁰.

3.4 JNP e Fotocatálise

Em um trabalho prévio do grupo ³¹, foi descrito um método de obtenção de nanopartícula de ouro com caráter Janus, através do qual a nanopartícula é recoberta por dois polímeros de polaridades opostas, o polietileno glicol (PEG) e o poliestireno (PS) ambos com terminação tiol. Devido à forte interação entre os grupos tiol e ouro, ambos os polímeros se ligam fortemente à superfície das nanopartículas. Uma vez que eles se encontram muito próximos, eles tendem a se segregar, formando duas

faces com propriedades distintas: uma face hidrofílica recoberta pelo PEG e outra face hidrofóbica recoberta pelo PS. Para provar a existência das duas faces com polaridades opostas, ou seja, provar o próprio caráter Janus, as nanopartículas foram submetidas à uma reação de formação de SiO_2 . Através desta reação, a sílica cresce seletivamente apenas na face hidrofílica, formando uma nova JNP, com um hemisfério de Au e outro hemisfério de SiO_2 (figura 7) ³¹.

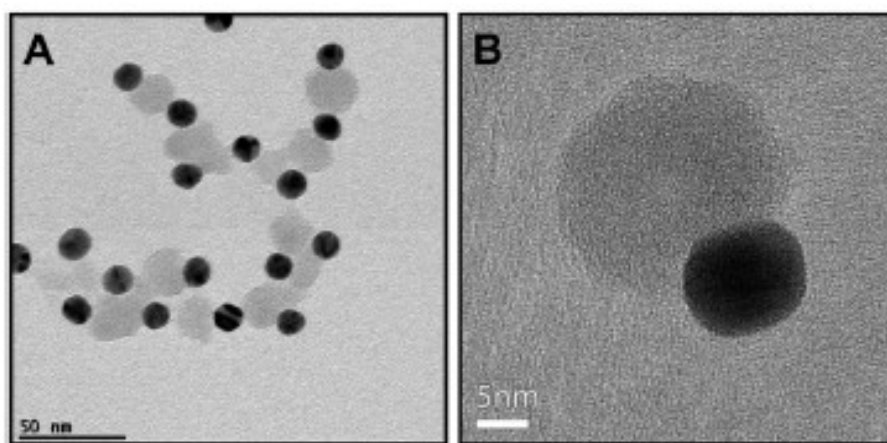


Figura 7. Imagem de MET para ilustrar o crescimento da sílica em apenas uma das faces da superfície de ouro (esferas negras). Reprodução autorizada da referência ³¹.

Este trabalho serviu como uma inspiração para o presente estudo, onde se explorou um método similar para obter nanopartículas de caráter Janus, porém com crescimento seletivo de TiO_2 como ilustrado na figura 8. A motivação do uso destes materiais é devido ao fato de que sua combinação em escala nanométrica vem se demonstrando extremamente interessante para aplicações na área de fotocatalise.

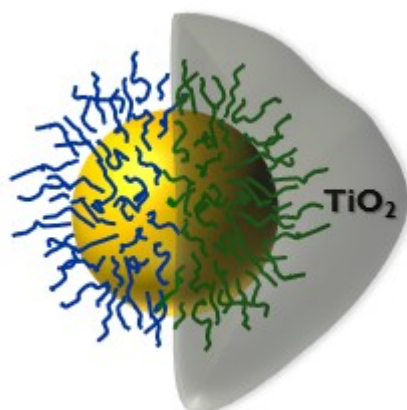


Figura 8. Esquema teórico da nanopartícula sintetizada neste trabalho.

Li *et al.*³² avaliaram a interação de ouro e titânia através da incorporação de AuNP em um suporte de TiO₂ mesoporoso e seu efeito como catalisador. Para isso, eles realizaram um processo de uma única etapa, misturando um surfactante, o precursor de ouro, AuCl₃, e os precursores de titânia, TiCl₄ e Ti(OBu)₄ em etanol. Após secagem, envelhecimento e calcinação, foi obtida uma rede de titânia cristalina mesoporosa cravada com AuNP. Este nanocompósito de Au/TiO₂-mesoporoso apresentou atividade fotocatalítica significativamente otimizada nas reações de oxidação de fenol e redução de crômio. Os autores levantaram a hipótese de que a banda de LSPR na região da luz visível e a melhor eficiência quântica seriam os principais fatores que levam à melhoria da atividade fotocatalítica. Este trabalho se tornou muito importante para abrir novos caminhos e inspirar o design de novos materiais fotoativos, baseados na interação entre Au e TiO₂³².

Kowalska *et al.*³³ utilizaram quinze amostras comerciais de titânia em pó para preparar fotocatalisadores que reagem sob irradiação com luz na faixa visível (Vis), através da modificação com ouro por fotodeposição. Foi demonstrado que todas as amostras apresentam uma banda de LSPR na região de 530 a 600 nm. A atividade fotocatalítica da amostra de Au-TiO₂ foi examinada sob irradiação ultravioleta e visível para a fotooxidação de ácido acético e 2-propanol. Neste estudo foi verificado que a atividade catalítica depende fortemente do tamanho, formato, área

superficial e cristalinidade das partículas de ouro e titânia. Os autores demonstraram que a oxidação de compostos orgânicos induzida por luz visível e suspensões de titânia-ouro foi iniciada pela excitação da banda de LSPR do ouro. Logo, o trabalho foi importante ao indicar que é possível obter um fotocatalisador eficiente, que é ativo sob irradiação ultravioleta e visível (UV-Vis), através da modificação de titânia com nanopartículas de ouro ³³.

Pradhan *et al.* apresentaram uma nova abordagem para a preparação de nanocompósitos de Au-TiO₂, baseada em nanopartículas do tipo heterodímeros, conforme apresentado na Figura 9, para serem usadas como fotocatalisadores na oxidação de metanol ³⁴. Para isso, os autores prepararam AuNP anfífilas, utilizando uma balança de Langmuir-Blodgett para imobilizar as nanopartículas e realizar o recobrimento de um dos hemisférios com ligantes hidrofóbicos e o outro com ligantes hidrofílicos. Finalmente, os grupos funcionais hidroxila no hemisfério hidrofílico foram utilizados para ancorar a formação de nanopartículas de TiO₂, levando à formação dos heterodímeros. Foi realizada a foto-oxidação de metanol em formaldeído usando o método de Nash ³⁵ para examinar a dinâmica da reação considerando que a oxidação seletiva é importante na síntese de produtos químicos finos e intermediários. O desempenho fotocatalítico de partículas de TiO₂ comerciais também foi avaliado e comparado, confirmando a superioridade dos heterodímeros de Au-TiO₂, atribuída à separação de carga dos elétrons e buracos gerados na interface metal-titânia. ³⁴

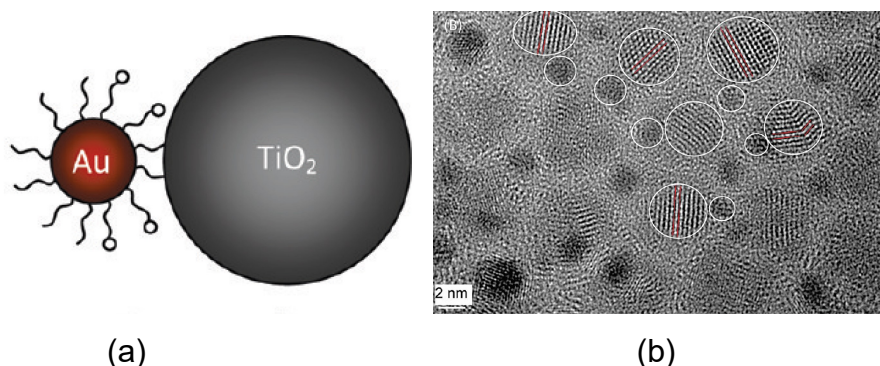


Figura 9 (a) Representação esquemática e (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão, de nanopartículas de heterodímeros de Au-TiO₂. Adaptação de referência³⁴.

Seh *et al.* desenvolveram um método para realizar o crescimento anisotrópico de TiO_2 sobre nanopartículas de ouro esféricas (de 50 nm) e cilíndricas (de diferentes comprimentos), formando JNP de forma controlada, conforme Figura 10 ³⁶. Para isso, eles realizaram um recobrimento prévio com hidroxipropilcelulose sobre as nanopartículas de ouro, seguido do crescimento de TiO_2 a partir do precursor diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio (IV) (TDAA), que possui uma taxa de hidrólise muito mais lenta que os precursores mais convencionais como o tetrabutóxido de titânio, evitando a nucleação e crescimento de nanopartículas independentes de TiO_2 . O crescimento Janus foi controlado através da pequena quantidade adicionada de TDAA. Assim, quando eram adicionadas mais porções do precursor, o recobrimento passava a ter morfologia do tipo núcleo-casca. O grupo também estudou a atividade catalítica das nanopartículas obtidas na redução de 4-nitrofenol a 4-aminofenol por borohidreto de sódio, que é conhecida por ser catalisada na presença de ouro. As nanopartículas Janus se mostraram tão eficientes quanto as nanopartículas de ouro (sem recobrimento), porém, com a vantagem de poder ser reutilizada por pelo menos 5 ciclos, sem comprometimento na atividade catalítica, enquanto as AuNP sofriam agregação e redução de atividade após o primeiro ciclo de reação. Além disso, a constante de velocidade da reação com JNP foi de 2 a 4,5 vezes maior do que das nanopartículas do tipo núcleo-casca. Isso se deve ao fato de que os reagentes precisam difundir através da casca de TiO_2 para atingir o núcleo de ouro para que a catálise ocorra, enquanto as JNP possuem as duas faces expostas, além da própria interface entre os dois materiais. Neste trabalho, os autores não dão maiores detalhes a respeito da estrutura cristalina e da caracterização do recobrimento de TiO_2 . Por outro lado, este trabalho fornece um conhecimento sobre o ajuste da geometria de várias nanoestruturas de Au e TiO_2 , que pode ser estendido para outros tipos de compostos metal-óxido para alcançar a atividade catalítica ideal para diversas aplicações. ³⁶

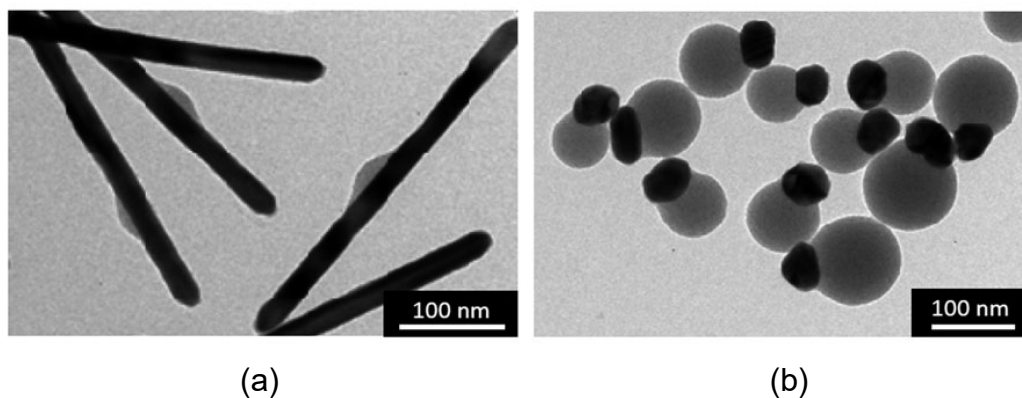


Figura 10 . Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de JNP formadas por núcleo de ouro (a) cilíndrico, e (b) esférico, com recobrimento anisotrópico de TiO_2 . Adaptação de referência ³⁶.

Mais tarde, o mesmo grupo, Seh *et al.*, utilizou o método de obter JNP com AuNP esféricas de 50 nm, para aprofundar seus estudos na área de catálise ³⁷. Graças às propriedades plasmônicas, elas foram utilizadas como fotocatalisadores na geração de hidrogênio a partir de uma solução de isopropanol e água. Eles demonstraram também que as estruturas Janus exibem uma taxa de reação muito mais alta do que as do tipo núcleo-casca. Os autores explicaram que isso ocorre devido à localização de campos próximos plasmônicos na interface Au- TiO_2 no lado da parte de Au. Nessa região, os campos plasmônicos próximos são fortemente acoplados a transições ópticas envolvendo estados eletrônicos localizados no TiO_2 , levando a uma eficiente absorção óptica e geração de pares de elétrons e buracos para a fotocatalise, como já discutido na seção 3.1. e ilustrado na Figura 11 ³⁷. Neste mesmo estudo, os autores afirmam que o TiO_2 formado na superfície das AuNP é amorfo, com base na ausência de picos no difratograma relativos às estruturas cristalinas conhecidas para o TiO_2 . ³⁷

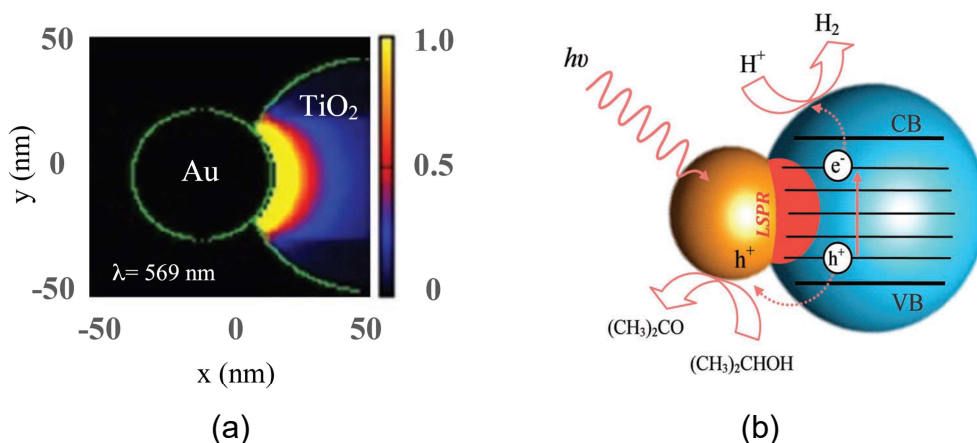


Figura 11. (a) Simulação de mapa de absorção óptica de JNP formadas por um núcleo de ouro de 50 nm com recobrimento anisométrico de TiO_2 amorfo. (b) Processo proposto para geração de hidrogênio usando as mesmas nanopartículas como fotocatalisadores. Adaptação de referência ³⁷.

Goebl *et al.* desenvolveram um método de síntese sol-gel seguida de calcinação para produzir nanopartículas formadas por um núcleo de ouro e uma casca de TiO_2 cristalino (anatásio), conforme demonstrado pela micrografia da figura 12 ³⁸. O revestimento de TiO_2 , neste trabalho, age como uma barreira física durante a calcinação para evitar que o núcleo de Au sinterize, permitindo o estudo das propriedades de catalisadores preparados sob várias condições sem alterar o tamanho das AuNP que formam o núcleo. Os catalisadores núcleo-casca foram preparados em diversas temperaturas de calcinação e foram testados quanto à sua atividade para a fotocatalise de etanol para geração de H_2 . Foi verificado que um catalisador eficiente não depende necessariamente de uma grande porcentagem em massa de ouro, e que uma casca relativamente fina e porosa é favorável, pois permite a difusão da solução até o núcleo de ouro. Embora temperaturas mais altas de calcinação possam produzir cascas de TiO_2 com maior cristalinidade isso também causa uma redução da porosidade e, conseqüentemente, restringe o acesso da mistura reacional até o núcleo de ouro, o que afeta negativamente a atividade do sistema como catalisador. ³⁸

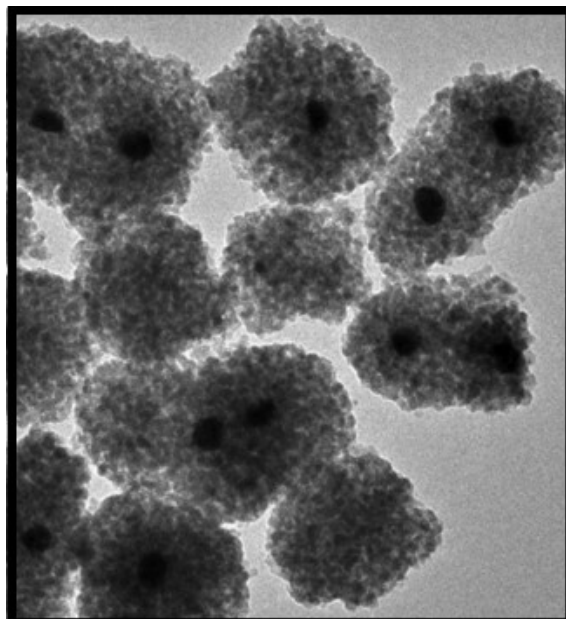


Figura 12. Imagem MET de amostra de Au recoberta com casca de TiO_2 cristalino. Reprodução autorizada da referência ³⁸.

Uma alternativa proposta por Goebel *et al.* seria aumentar a difusão controlando os poros entre a interface ouro e titania ³⁸. Entretanto, uma outra possibilidade muito promissora seria realizar o recobrimento com TiO_2 em apenas um hemisfério das AuNP, de forma que o metal e o semicondutor fossem acessados pela mistura reacional simultaneamente, mas também, principalmente, a interface entre os dois. Desta forma, o presente projeto visou a obtenção de nanopartículas Janus de ouro e titânia, Au- TiO_2 -JNP, para promover aplicações na área de fotocatalise.

4 Parte Experimental

4.1 Materiais

Os materiais utilizados no decorrer do trabalho foram:

- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – citrato de sódio tribásico dihidratado, Sigma-Aldrich;
- HAuCl_4 – ácido tetracloroáurico, Sigma-Aldrich;
- Água ultrapura (Milli-Q);
- HCl – ácido clorídrico, Tedia;
- HNO_3 – ácido nítrico, Merck;
- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – álcool isopropílico anidro 99,5%, marca Sigma-Aldrich;
- NH_4OH – hidróxido de amônio (em solução aquosa, 25 % V/V), Sigma-Aldrich;
- TDAA – diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio (IV) (precursor de TiO_2), Sigma-Aldrich;
- THF- Tetrahidrofurano anidro, 99,9%, Sigma-Aldrich;
- PEG-SH – Polietileno glicol terminado em tiol (Massa molar: 5×10^3 Da), Sigma-Aldrich;
- PS-SH – Poliestireno terminado em tiol (Massa molar: 2×10^3 Da), Polymer Source;
- Degussa P-25 (nanopartículas de TiO_2 , compostas de anatásio e rutilo, >99,5 %).

4.2 Métodos de Preparo

4.3 Síntese de AUNP

Primeiramente as vidrarias foram lavadas com água régia (HCl / HNO₃ na proporção 3:1), para garantir a limpeza e a não interferência de possíveis contaminações de metais no crescimento das nanopartículas.

Foi preparada uma solução 0,024 mol L⁻¹ de citrato de sódio tribásico dihidratado (Na₃C₆H₅O₇). Uma solução de ácido tetracloreáurico (HAuCl₄) de 100 mL também foi preparada na concentração de 5x10⁻⁴ mol L⁻¹. A solução de sal de ouro foi aquecida sob agitação constante até entrar em ebulição. Neste momento, foi adicionada a solução de citrato, observando-se a mudança de cor, de amarelo para incolor. O aquecimento em ebulição e a agitação foram mantidos por 15 minutos, observando-se novas mudanças de cor até finalmente se tornar vinho, indicando a formação de nanopartículas esféricas na faixa de tamanho esperada, entre 15 e 20 nm de diâmetro. Em seguida, a dispersão foi resfriada gradualmente sob agitação até atingir a temperatura ambiente, para depois ser conservada em geladeira e sob o abrigo de luz. As dispersões foram centrifugadas para atingir a concentração de ouro de 5,0 mmol L⁻¹. Para esta etapa, colocou-se 5,0 mL das dispersões em tubos de vidro, que foram submetidos à centrífuga Novatecnica da linha NT 812. A rotação utilizada foi de 3500 rpm por um período de 50 minutos. O procedimento foi repetido por duas vezes, sendo que na última, adicionou-se água Milli-Q.

Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura a partir do sistema Milli-Q.

4.4 Recobrimento com Polímeros

Para preparar o núcleo de ouro para o posterior crescimento de titânia, foi realizado o recobrimento com os polímeros polietileno glicol (PEG) e poliestireno (PS) ambos com terminação em tiol (-SH), obtendo-se assim as nanopartículas Janus anfífilas, Au@PEG-PS-JNP. Para fins

de comparação, também foi realizado o recobrimento utilizando apenas PEG, obtendo-se assim as nanopartículas com caráter hidrofílico, Au@PEG-NP. Este recobrimento foi realizado seguindo o método descrito na referência ³¹, que mostra que a obtenção de nanopartículas com caráter Janus é devido à segregação espontânea dos polímeros PEG e PS na superfície das AuNP. As estruturas dos polímeros utilizados podem ser observadas na figura 13.

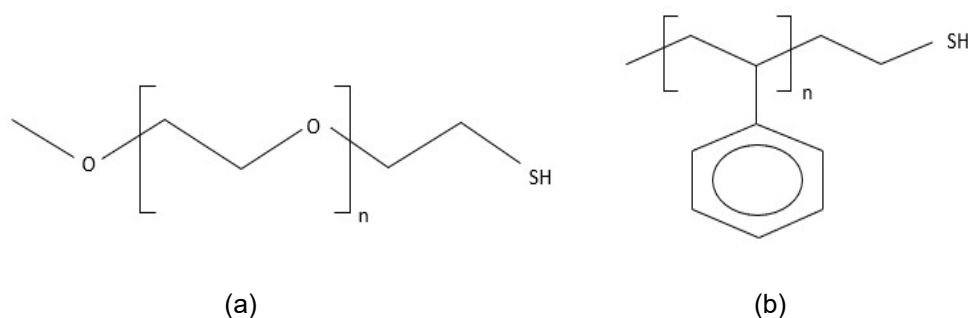


Figura 13. Estrutura molecular dos polímeros com terminação tiol utilizados para recobrimento das AuNP: (a) Polietileno glicol (PEG-SH); (b) Poliestireno (PS-SH).

Soluções estoques dos polímeros foram preparadas. Para o preparo de PEG, adicionou-se 0,0830 g em 20,0 mL do solvente tetrahydrofurano (THF), já para o PS pesou-se em torno de 0,0325 g, o qual foi adicionado em 20,0 mL de THF. Desta forma, ambas as soluções apresentavam $1,60 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de cadeias poliméricas.

Em um frasco de vidro, foram adicionados 20 mL de THF e um total de 2,0 mL de solução estoque dos polímeros, ou seja 1,0 mL de solução de cada polímero para preparar Au@PEG-PS-JNP, ou 2,0 mL de solução de PEG para preparar Au@PEG-NP. Finalmente, sob agitação constante, 1,0 mL da dispersão de AuNP a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foi gotejado lentamente. O objetivo era haver uma auto-organização dos polímeros como consequência das polaridades opostas visto que existe repulsão entre eles. Esta reação ocorreu sob agitação por 15 minutos e, em seguida, permaneceu em descanso por pelo menos 4 h.

A etapa seguinte foi a de purificação para remover o excesso de polímeros, e foi realizada através de centrifugação. Para isso, colocaram-

se 5,0 mL das dispersões em tubos de vidro, que foram submetidos à centrífuga Novatecnica da linha NT 812. A rotação utilizada foi de 3500 rpm por um período de 50 minutos. O procedimento foi repetido por duas vezes, sendo que na última, adicionou-se água Milli-Q.

Todas as amostras foram mantidas em geladeira.

4.5 Crescimento de TiO_2

Para realizar o crescimento de titânia sobre Au@PEG-PS-JNP e Au@PEG-NP , foi realizado um método adaptado a partir do procedimento descrito nas referências ^{36,37}. Para isso, primeiramente, preparou-se uma solução estoque do precursor diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio (TDAA) de 10 mmol L^{-1} em isopropanol. Em seguida, em um frasco, a temperatura ambiente e sob agitação magnética constante, foram realizadas as adições dos seguintes reagentes nesta ordem:

- 12,0 mL de isopropanol;
- 3,0 mL de dispersão de ouro;
- 360 μL de solução de hidróxido de amônio (25 % V/V);
- 360 μL de solução estoque de TDAA 10 mmol L^{-1} .

A reação ocorreu a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C , sob agitação magnética constante por 20 h. O produto obtido a partir do recobrimento das nanopartículas hidrofílicas, Au@PEG-NP , foi chamado de $\text{Au@TiO}_2\text{-NP}$, uma vez que é esperado um recobrimento completo do núcleo de ouro, formando nanopartículas do tipo núcleo-casca. Por sua vez, o produto obtido a partir do recobrimento das nanopartículas Janus anfifílicas, Au@PEG-PS-JNP , foi chamado de $\text{Au-TiO}_2\text{-JNP}$, uma vez que é esperado o recobrimento de TiO_2 em apenas um dos hemisférios, formando nanopartículas do tipo Janus.

Ao final da reação, a amostra foi centrifugada para remoção do sobrenadante, que foi substituído pelo mesmo volume de água ou isopropanol, dependendo do tipo de análise que seria realizada com a amostra na sequência. Em alguns casos, em que era necessário usar as nanopartículas na forma de pó, as amostras foram centrifugadas

novamente para remover o excesso de sobrenadante e mantidas em uma placa de Petri até evaporação do solvente.

Para a síntese de nanopartículas de TiO_2 , utilizadas como controle, foi realizado o mesmo procedimento para o crescimento descrito acima, porém, sem adição de AuNP. O produto resultante foi chamado de TiO_2NP .

4.6 Técnicas de Caracterização

4.7 Espectrofotometria (UV-VIS)

A espectrofotometria nas regiões de ultravioleta e visível (UV-Vis) é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas, e é aplicada tanto para determinação de compostos inorgânicos como para compostos orgânicos. Nesta técnica, a absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorre devido às transições que ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial [24].

Entretanto, esta técnica também pode ser utilizada para observar as bandas de ressonância de plásmon de superfície localizado (LSPR). Este fenômeno, já descrito na introdução, pode indicar o formato, tamanho, polidispersão e ocorrência de agregação de nanopartículas plasmônicas, como as de ouro ^{40, 41}. Quanto maior o tamanho das nanopartículas, maior será o comprimento de onda da banda de ressonância ⁴² que também será mais alargada quanto maior for a polidispersão. Quando as nanopartículas sofrem agregação, a banda de LSPR sofre um deslocamento para comprimento de ondas maiores, acompanhado de um grande alargamento, que ocorre devido ao acomplamento de plásmons das nanopartículas em um mesmo agregado. Além disso, permite a determinação da concentração de Au metálico. No comprimento de onda de 400 nm, a influência da absorção de nanopartículas orgânicas e da ressonância de plásmons é mínimo. E este comprimento de onda corresponde a energia de 3,1 eV, que está na faixa

da energia de transição eletrônica de 5d para 6sp no ouro. Desta forma, a absorbância em 400 nm (A_{400}) se relaciona linearmente com a concentração de Au^0 permitindo sua estimativa. Desta forma, há uma relação linear determinada empiricamente em que: $1,2 \times [Au^0] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1} \times A_{400}$ ⁴³

No presente trabalho, foi utilizado o espectrofotômetro da marca no Boeco modelo S-220, para analisar amostras colocadas em uma cubeta de poliestireno, de caminho óptico de 1,00 cm. As análises foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 190 a 900 nm, com resolução de 1 nm.

4.8 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A técnica de DLS, espalhamento de luz dinâmico, também chamada de espectroscopia de correlação de fótons, se baseia nos fenômenos de espalhamento de luz e movimento browniano de partículas de tamanho coloidal. Ela é capaz de fornecer informações de difusão e tamanho das partículas, entre outras informações relacionadas à dinâmica do material. As análises se baseiam em medições da intensidade de luz espalhada como uma função do tempo. Graças ao movimento browniano das partículas espalhadoras, ocorrem flutuações da intensidade da luz espalhada, que podem fornecer o coeficiente de difusão e informações de dimensão através de funções estatísticas e de auto-correlação. ⁴⁴

Quando se mede a intensidade de luz espalhada por partículas que seguem o movimento Browniano, é possível observar uma oscilação no valor de intensidade ao longo do tempo. Quanto menores as partículas, mais rapidamente elas se movimentam e, por isso, a frequência de oscilação também é maior. Através desta relação, podem-se obter informações da dinâmica e tamanho das partículas a partir dos registros de intensidade espalhada em função do tempo.

As medidas de DLS foram realizadas na Central Analítica Padre Leopoldo Hainberger (CAPLH), na PUC-Rio, utilizando o equipamento Horiba modelo Nanopartica SZ-100 com laser de 10 mW como feixe incidente com comprimento de onda de 532 nm. Todas as medidas foram

feitas em triplicata a 25,0 °C, com duração de 120 s, a um ângulo, θ , de 90 ° e/ou 173 °. Foi utilizada uma cubeta de poliestireno de quatro faces polidas e caminho óptico igual a 1,00 cm.

Para o preparo das amostras, cada cubeta foi lavada diversas vezes com água Milli-Q e mantida fechada todo o tempo, a fim de evitar o contato com partículas de poeira que poderiam contaminar a amostra.

4.9 Espalhamento De Raios X A Baixos Ângulos (SAXS)

As aplicações típicas da técnica de SAXS para análise de nanopartículas envolvem a caracterização estrutural, em termos de parâmetros como tamanho, forma, distribuição, fractalidade e razão entre a área e o volume. O primeiro trabalho de análise de partículas metálicas monodispersas por SAXS na literatura foi reportado por Turkevich e colaboradores em 1951, e envolvia justamente a análise de nanopartículas de ouro, sintetizadas a partir do método de Turkevich ⁴⁵.

No espalhamento de raios X a baixos ângulos, a radiação atravessa a amostra e interage com os elétrons do material, fazendo-os oscilarem. Como resultado, os elétrons espalham a radiação. A intensidade de espalhamento, $I(q)$, produzida por um material é função do ângulo de espalhamento, θ , e do vetor de espalhamento como representado na equação 2.

$$q = 4\pi \sin(\theta / 2) / \lambda$$

Equação 2

onde λ é o comprimento de onda da radiação de incidência. Uma curva experimental de SAXS é apresentada na forma de $I(q)$ vs q . Este perfil de espalhamento pode ser dividido em dois componentes: o fator de forma, $P(q)$, que fornece informação das propriedades individuais das partículas (como tamanho e formato), e o fator estrutura, $S(q)$, que fornece informação da correlação entre as posições das partículas. Para sistemas isotrópicos compostos de partículas do mesmo tamanho

isoladas, a intensidade de espalhamento pode ser considerada o resultado do produto representado pela equação 3 [42]

$$I(q) = N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad \text{Equação 3}$$

Onde N é o número de partículas por unidade de volume. Se o sistema é suficientemente diluído para não haver correlação entre as partículas, temos que $S(q) = 1$ e o perfil da curva é diretamente proporcional ao seu fator de forma, ou seja, $I(q) \sim P(q)$ ⁴⁷. Neste caso pode se aplicar a aproximação de Guinier, que relaciona a intensidade de espalhamento ao raio de giro (R_g) da partícula, para valores muito baixos de q ($q < 1/R_g$). Para os valores altos de q ($q \gg \pi/R_g$), pode-se aplicar a aproximação de Porod, que fornece informações da área superficial da partícula.

Também é possível realizar ajustes matemáticos a inúmeros modelos empíricos, para obter informações da morfologia das partículas, como para partículas elipsoidais, cilíndricas, ocas, do tipo núcleo-casca, novos poliméricos, etc. No presente trabalho, o software SASfit foi utilizado para a realização dos ajustes ⁴⁸. Foram aplicados dois tipos diferentes de modelos, de acordo com o tipo de nanopartícula a ser analisada.

O primeiro modelo aplicado é utilizado para descrever o espalhamento de nanopartículas esféricas, pelas equações 4 e 5, para a obtenção do raio da esfera, R:

$$I_{esf\acute{e}ra}(q, R) = K^2(q, R, \Delta\eta) \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

$$K(q, R, \Delta\eta) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\eta^3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo que $\Delta\eta$ é a diferença de densidade de espalhamento entre a partícula e o meio em que ela se encontra. Através da aplicação de uma função gaussiana, foi acrescentada uma contribuição da polidispersão, que pode ser determinada a partir da obtenção da variância, σ^2 .

O segundo modelo é aplicado para obter a dimensão fractal de materiais com superfície mais complexa, como foi o caso da titânia. Considerando-se o objeto fractal como uma esfera de raio, r , formada por subpartículas, a função de espalhamento, $I(q)$, pode ser descrita através de uma função de correlação de pares, $g(r)$, de acordo com a equação 6:

$$I(q) = 4\pi \int_0^\infty g(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad \text{onde: } g(r) \sim r^{D-d} h(r, \xi) \quad \text{Equação 6}$$

Onde, temos que:

D: dimensão fractal;

d: dimensão espacial;

ξ : tamanho linear da partícula proporcional a R_g ;

$h(r, \xi)$: é a função de corte.

Para um fractal de massa, é dado que:

$$h(r, \xi) = e^{\left[-\frac{r}{\xi}\right]} \quad \text{e} \quad \xi^2 = \frac{2R_g^2}{D(D+1)} \quad \text{Equações 7 e 8}$$

Os parâmetros obtidos a partir deste modelo são o raio de giro do objeto fractal, R_g , e a dimensão fractal, D . No entanto, para os sistemas do presente estudo, os valores obtidos de R_g eram superiores aos permitidos pela aproximação de Guinier e, portanto, só é possível dizer que R_g é igual ou maior que um determinado valor. Por outro lado, D fornece informações da superfície da partícula. Quanto maior o valor de D , mais lisa é a interface entre o objeto e o meio. E quanto menor o valor de D , esta é mais rugosa ⁴⁹.

As medidas de SAXS foram realizadas na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS. As amostras foram inseridas em um porta-amostras com janela de mica, a temperatura de

25,0 °C controlada por um banho termostático. Os experimentos foram realizados com um feixe incidente de $\lambda = 1,489 \text{ \AA}$, sendo o tempo de exposição de cada amostra de 120 s. As imagens obtidas foram integradas com o software Fit2D⁵⁰ subtraindo a inomogeneidade do sinal e o espalhamento do branco.

4.10 Microscopia Eletrônica De Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão possui basicamente uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e um detector de elétrons. Tendo-se em vista o comportamento dual dos elétrons, eles podem ser utilizados para substituir a fonte de luz usada nos microscópios ópticos. Para isso, um feixe de elétrons é incidido em uma amostra muito fina para que interaja com ela. Como resultado desta interação, os elétrons transmitidos através da amostra formam uma projeção no detector, formando uma imagem⁵¹. Assim, os elementos mais leves, através dos quais há maior transmissão, apresentam uma cor mais clara, enquanto os elementos mais pesados apresentam uma cor mais escura. Por exemplo, as imagens de partículas de ouro apresentam cor preta, enquanto as de titânia apresentam cor cinza.

Para a obtenção de imagens por microscopia de transmissão eletrônica, as amostras foram depositadas em uma grade de cobre com recobrimento de carbono e malha de 400, da marca Ted Pella. Estas grades haviam sido previamente carregadas negativamente com uma corrente de 15 mA por 10 s, usando o equipamento easiGlow para torná-las mais hidrofílicas. Após 1 minuto, o excesso de amostra foi removido com um papel de filtro. O microscópio utilizado foi um Jeol JEM-1400 Plus a 120 kV. As imagens foram obtidas usando uma câmera OneView 4 K (Gatan). Todo o procedimento de preparo de amostras e aquisição de imagens foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), durante a realização da proposta TEM – 21794, com o auxílio da colaboradora Thalita Angélica Destefani, que é aluna de doutorado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.11 Difração De Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é realizada através da incidência de um feixe de raios X sobre um material. Quando este material é cristalino, ocorre a difração, espalhando o feixe elasticamente com interferência construtiva apenas para ângulos que satisfazem a relação de Bragg, permitindo assim, a aquisição de informações sobre a estrutura cristalográfica e estrutura de defeitos do material ⁵².

As análises foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Discover com detector LYNXEYE, do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX), do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio. Este equipamento opera com radiação $\text{CuK}\alpha$, com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e filtro de Ni. A varredura foi realizada utilizando o método de pó com configuração Bragg-Brentano, na faixa de varredura 2θ de 10 e 90 °, passo de 0,02 ° e tempo de 28 s por passo. Os materiais foram caracterizados em forma de pó após a secagem ao natural.

4.12 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica consiste no registro da variação de massa de uma amostra em relação às reações químicas e transformações de fase que ocorrem no material, tais como degradação térmica, reações de oxidação e dessorção de solventes. A técnica de ATG é relativamente simples, consistindo apenas na análise de medida de massa, através de uma balança de alta precisão, de uma amostra no interior de um forno com programa de temperatura e atmosfera controladas ⁵³.

As análises foram realizadas utilizando um analisador térmico simultâneo DSC-TGA modelo Perkin Elmer STA 6000, do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX), do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 980 °C, utilizando-se 10 mg de material, em

atmosfera de ar sintético, e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O material livre de ouro, controle de TiO_2 , foi caracterizado em seu estado original, após a secagem ao natural, em forma de pó.

4.13 Espectroscopia De Reflectância Difusa (DRS)

A técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) é frequentemente utilizada na determinação de propriedades ópticas de materiais e pode ser utilizada na determinação, tanto quantitativa de soluções (sólidas), quanto de propriedades intrínsecas dos materiais, como a determinação da energia de *band gap* (E_g) em semicondutores.

No processo de reflectância difusa, o feixe de luz incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a amostra, retornando à superfície da mesma após absorção parcial e múltiplos espalhamentos. Resumidamente, a incidência da luz em uma amostra sólida pode ser, parte refletida pela superfície de forma regular, reflexão especular, e parte refletida de forma difusa, reflexão difusa. Esta última, pode sofrer processos de espalhamento inelástico sendo absorvida pelo material, ou sofrer processos de espalhamento elástico, de refração e reflexão (incluindo difração) nos contornos de grão, dando origem ao espalhamento da luz em todas as direções.⁵⁴

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro DRS modelo PerkinElmer Lambda 650 UV-Vis, do Laboratório de Fotocatálise, DEQM/PUC-Rio. O equipamento possui um acessório de reflexão difusa Harrick Praying MantisTM acoplado, composto por um detector para análise de pó, capaz de coletar a radiação difusa com maior eficiência e eliminar a contribuição especular da reflexão. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, sendo utilizado o sal BaSO_4 como referência e faixa espectral de 200 a 800 nm.

4.4 Testes de Desempenho Fotocatalítico

Os testes de eficiência para fotólise da água foram executados utilizando-se um sistema reacional *home made*. O reator foi projetado com

o auxílio de software de desenho técnico SolidWorks, envolvendo o dimensionamento do recipiente reacional e do conjunto da tampa. ¹⁶ A montagem e partes do fotoreator podem ser observadas na figura 14.

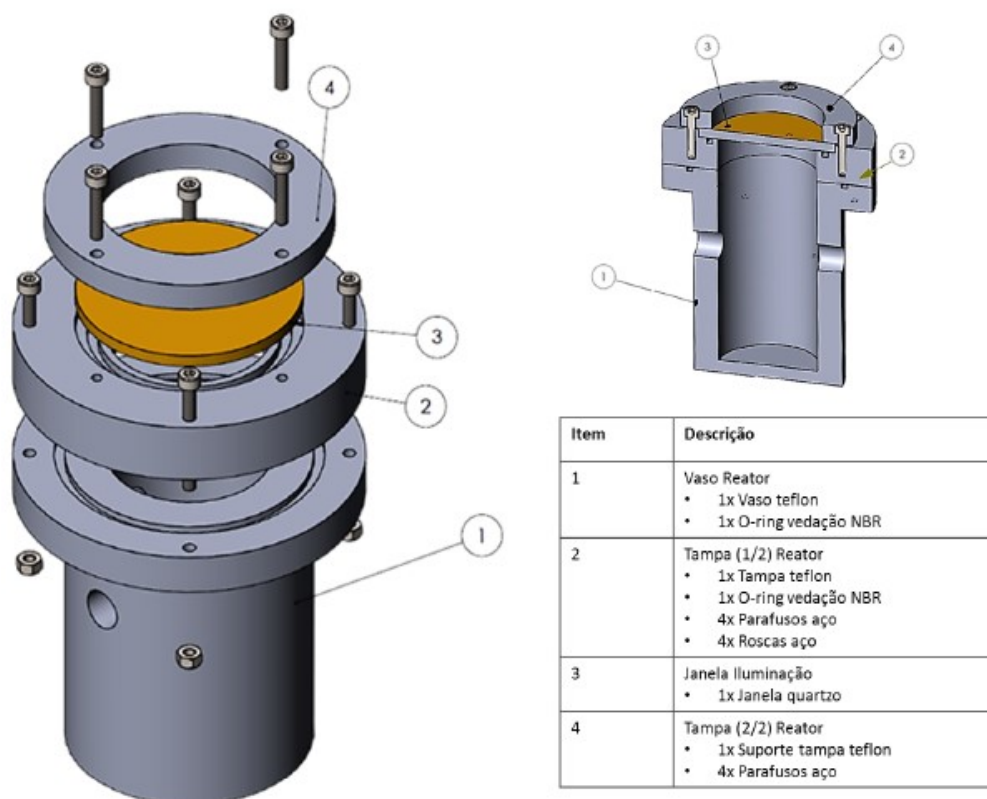


Figura 14. Representação esquemática dos componentes do Fotoreator projetado.¹⁶

O sistema de iluminação foi composto por 4 lâmpadas LEDs de 3W em suporte tubular espelhado a 60 cm de distância do reator, duas com emissão no espectro UV (365 nm) e duas no espectro visível (400-700 nm), ligadas por fonte de alimentação DC configurada para 1,4 A e 3,6 V (figura 14). Os testes reacionais ocorreram sob agitação em placa de agitação IKA C-MAG HS7, com potência de rotação de 1,5 Mot, temperatura de 24 °C e água destilada com pH igual a 6,5. Foram utilizados 10 mg de catalisador para 40 mL de água, com tempo total de duração do teste de 6 h. O sistema reacional está apresentado na Figura 15.

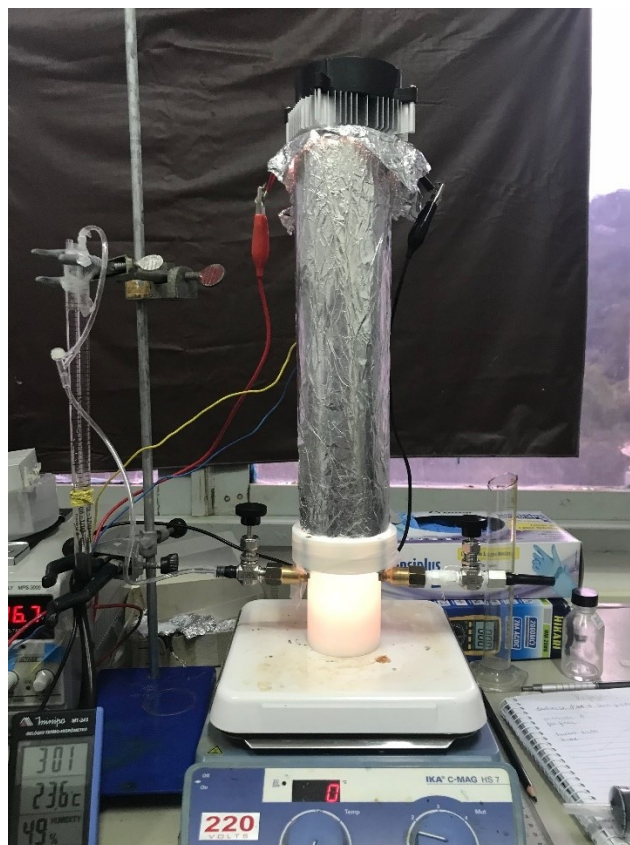


Figura 15. Fotografia do sistema reacional empregado.

A medição do gás produzido durante a reação ocorreu através do sistema composto por um manômetro tubo 'U' formado por duas pipetas unidas por uma mangueira. As medidas foram realizadas em intervalos de 1 h.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização Estrutural Das Nanopartículas

Para verificar a formação das diferentes nanopartículas e caracterizar sua estrutura, foram realizadas análises através de diferentes técnicas, cujos resultados estão discutidos nas próximas seções.

5.2 Espectrofotometria (UV-VIS)

Por meio da espectrofotometria na região de UV-Vis, foi possível obter espectros de densidade óptica (D.O.) normalizada em função do comprimento de onda, para avaliar as bandas de ressonância de plásmons das nanopartículas formadas. A figura 16 apresenta o espectro do produto da síntese de AuNP, que comprova a formação de partículas de ouro com tamanho na faixa de poucas dezenas de nanômetros, através da banda de ressonância plasmônica de ouro observada no comprimento de onda de 525 nm⁵⁵. Os espectros de Au@PEG-PS-JNP e Au@PEG-NP mostram que o recobrimento com polímeros não causa alteração em relação às AuNP originais, pois os polímeros não interferem na banda de ressonância plasmônica. Porém, o espectro de Au-TiO₂-JNP, mostra que após o recobrimento com TiO₂, quase não é possível observar a banda de ressonância, que fica majoritariamente sobreposta pelo intenso espalhamento de radiação em toda a faixa de comprimentos de onda analisada, o que poderia ser esperado, visto que o TiO₂ possui a característica de espalhar luz intensamente.

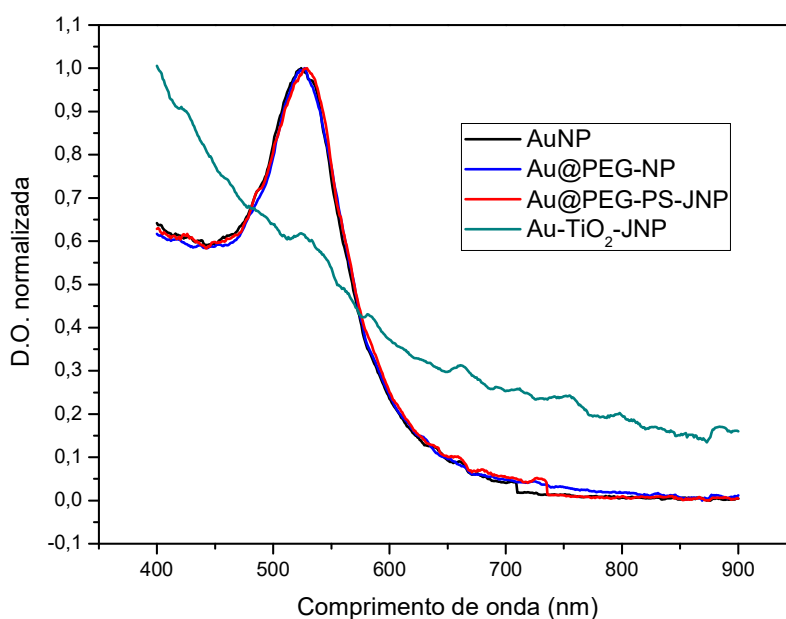


Figura 16 Espectros das amostras de AuNP, Au@PEG-PS-JNP, Au@PEG-NP e Au-TiO₂-JNP na região UV-Vis.

5.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A técnica de DLS forneceu a distribuição de diâmetro hidrodinâmico das diversas nanopartículas sintetizadas neste trabalho, conforme apresenta a figura 17 e Tabela 1. Observa-se que a amostra AuNP apresenta uma população com diâmetro hidrodinâmico médio de 28 nm. Esse tamanho está dentro da faixa esperada para o produto da síntese pelo método de Turkevich ⁴⁵, uma vez que o tamanho hidrodinâmico sempre é maior do que o tamanho real das nanopartículas, pois na análise é obtido o valor hidrodinâmico, ou seja está incluído o efeito da solvatação. Este valor também está de acordo com a banda de ressonância de plásmons observada no espectro da figura 16. O recobrimento com PEG causa um aumento pouco significativo pois as Au@PEG-NP apresentam diâmetro hidrodinâmico de 37 nm. Entretanto, o recobrimento Janus com PEG e PS leva à observação de uma população de 109 nm, sugerindo que ocorreu a formação de agregados. Este

fenômeno já havia sido observado anteriormente pelo nosso grupo ³¹, e pode ser explicado pelo caráter anfifílico das Au@PEG-PS-JNP.

Com o crescimento de TiO₂ se observa um aumento mais significativo do tamanho. Para as nanopartículas do tipo núcleo-casca, Au@TiO₂-NP, foram observadas duas populações com diâmetros hidrodinâmicos diferentes: 33 e 364 nm. Uma possível explicação é de que a população de menor tamanho seja referente a nanopartículas em excesso que não foram recobertas. Enquanto a população de partículas maiores seria relativa às nanopartículas que tiveram recobrimento efetivo. Outra hipótese possível, é de que tenha ocorrido o crescimento de uma casca mais espessa de TiO₂ para apenas uma parte das nanopartículas, formando a população de maior tamanho. Uma terceira possibilidade é a existência de nanopartículas dispersas individualmente e uma população de nanopartículas que se agregaram. Estas hipóteses serão verificadas por MET futuramente.

Para as nanopartículas Janus, Au-TiO₂-JNP, foi observada uma única população, porém de diâmetro hidrodinâmico bem grande, da ordem de 1,9 µm. Este valor não é preciso, uma vez que esta faixa de tamanho não é adequada para ser analisada por DLS. Este alto valor de tamanho hidrodinâmico também pode ter ocorrido devido a interferências do espalhamento múltiplo. Finalmente, a análise da amostra de controle indicou a formação de TiO₂NP com diâmetro hidrodinâmico médio de 241 nm.

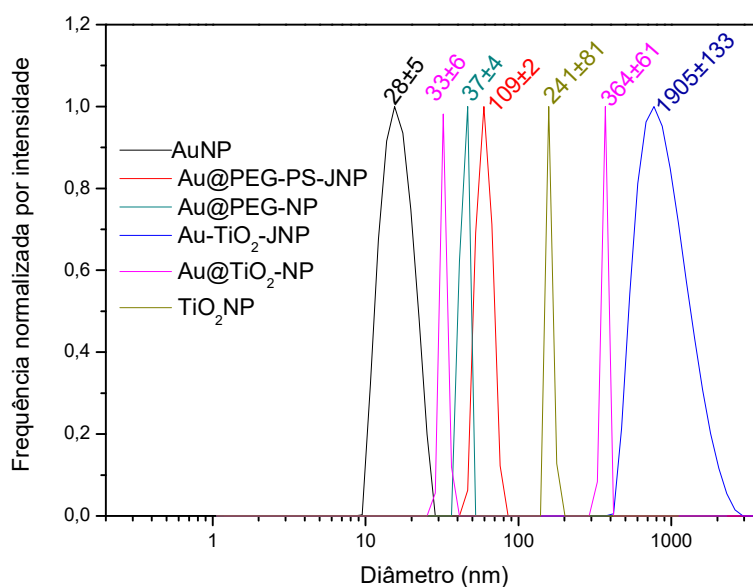


Figura 17. Curvas de distribuição de diâmetro hidrodinâmico obtidos pela técnica de DLS para as amostras de AuNP, Au@PEG-PS-JNP, Au@PEG-NP, Au-TiO₂-JNP, Au@TiO₂-NP e TiO₂NP.

Tabela 1: Valores de diâmetro hidrodinâmico médio, D_h , e desvio padrão, DP, medidos em triplicata para diferentes amostras de nanopartículas.

Amostra	D_h (nm)	DP(nm)
AuNP	28	5
Au@PEG-NP	37	4
Au@PEG-PS-JNP	109	2
Au@TiO ₂ -NP	33; 364	6; 61
Au-TiO ₂ -JNP	1905	133
TiO ₂ NP	241	88

5.4 Espalhamento de Raios X A Baixos Ângulos (SAXS)

As análises de SAXS forneceram informações relacionadas às características estruturais das nanopartículas sintetizadas no presente trabalho. Para a amostra de AuNP foi obtida a curva apresentada na figura 18. O perfil da curva de espalhamento apresenta modulações

típicas de partículas esféricas. Portanto, foi aplicado o modelo de esferas descrito pelas equações 4 e 5, a fim de se obter o raio das nanopartículas. A partir do ajuste do modelo, também exibido na figura 18, foi determinado o valor do raio de 7,3 nm. Este valor é coerente com os resultados das técnicas anteriores de DLS e espectrofotometria, confirmando o sucesso da síntese de AuNP.

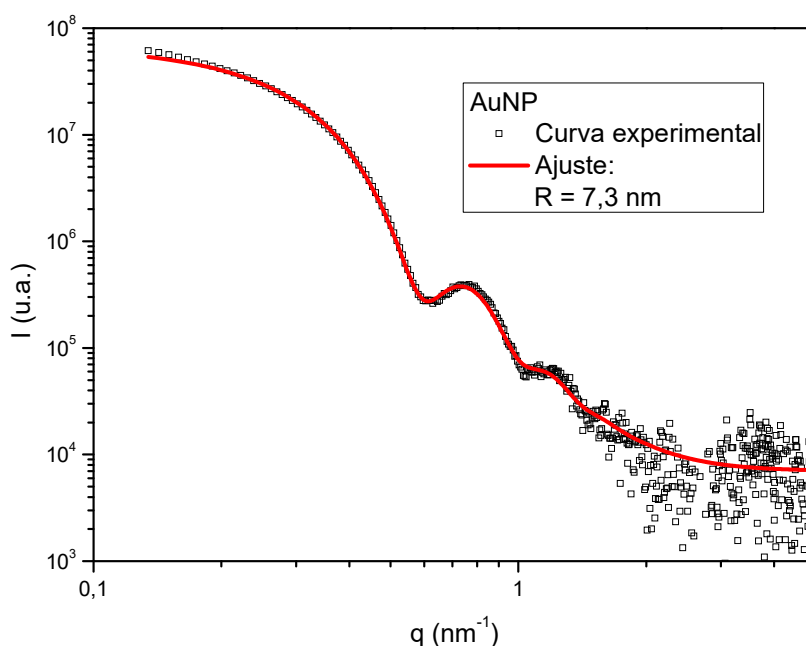


Figura 8. Curva experimental de SAXS de amostra de AuNP e ajuste a modelo de esferas.

Como os polímeros apresentam uma densidade de espalhamento muito mais baixa do que o ouro, não é possível observar contraste significativo. Desta forma, as curvas de SAXS das amostras de nanopartículas de ouro recobertas por polímeros, Au@PEG-NP e Au@PEG-PS-JNP, não apresentam diferença em relação à curva da amostra AuNP.

A curva de SAXS da amostra de TiO_2NP está apresentada na figura 19. Neste caso, não é possível observar modulações que tragam informações sobre o formato da partícula. Isto pode significar que a mesma possui tamanho maior do que o adequado para a análise por

SAXS. No entanto, é possível obter informações da superfície do material. Para isso, foram testados diferentes modelos disponíveis no software SASfit, e o que se mostrou mais adequado foi o modelo de fractal de massa descrito pela equação 6. Os parâmetros utilizados para este ajuste foram $R_g = 34$ nm e $D = 2,21$. No entanto, conforme explicado na seção 4.3.3, a aproximação de Guinier só é válida quando a curva experimental apresenta uma faixa de q com valores menores que $1/R_g$, o que não é verdadeiro para este resultado. Por isso, foi verificado que é possível realizar ajustes satisfatórios com $R_g > 34$ nm. Confirma-se, então, que não é possível obter o tamanho das TiO_2NP por SAXS por serem muito grandes, o que já poderia ser esperado com base no resultado de DLS. Já o valor da dimensão fractal, D , depende da região de alto q e, portanto, o ajuste é adequado para fornecer informação relacionada à fractalidade da amostra. O valor de $D = 2,21$ confirma que se trata de um fractal de massa com elevada rugosidade ⁴⁹. Este fato é um indicativo de que se trata de um material altamente poroso e possivelmente amorfo, o que será confirmado por outras técnicas.

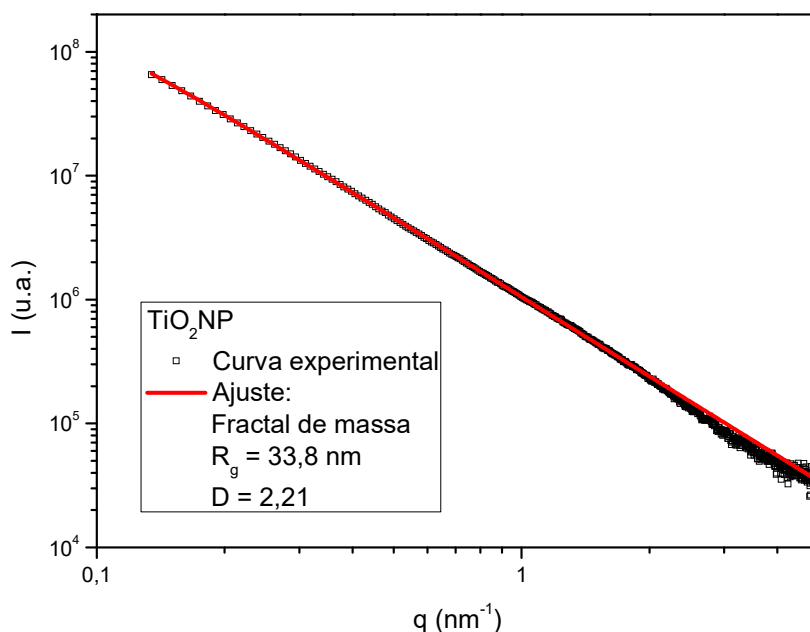


Figura 19. Curva experimental de SAXS de amostra de TiO_2NP e ajuste a modelo de fractal de massas.

Para as amostras de $\text{Au@TiO}_2\text{-NP}$ e $\text{Au-TiO}_2\text{-JNP}$, foi necessário considerar as contribuições do núcleo de ouro e do recobrimento formado por TiO_2 . Portanto, foi utilizada uma combinação dos modelos de esfera e de fractal de massas. As curvas e os seus respectivos ajustes obtidos estão apresentados nas figuras 18 e 19. No caso específico de $\text{Au-TiO}_2\text{-JNP}$, havia uma fração de isopropanol no meio (necessário para melhor dispersar as partículas), o que levou ao aumento da intensidade na região de $q > 2 \text{ nm}^{-1}$, o que não deve ser considerado para fins de ajuste.

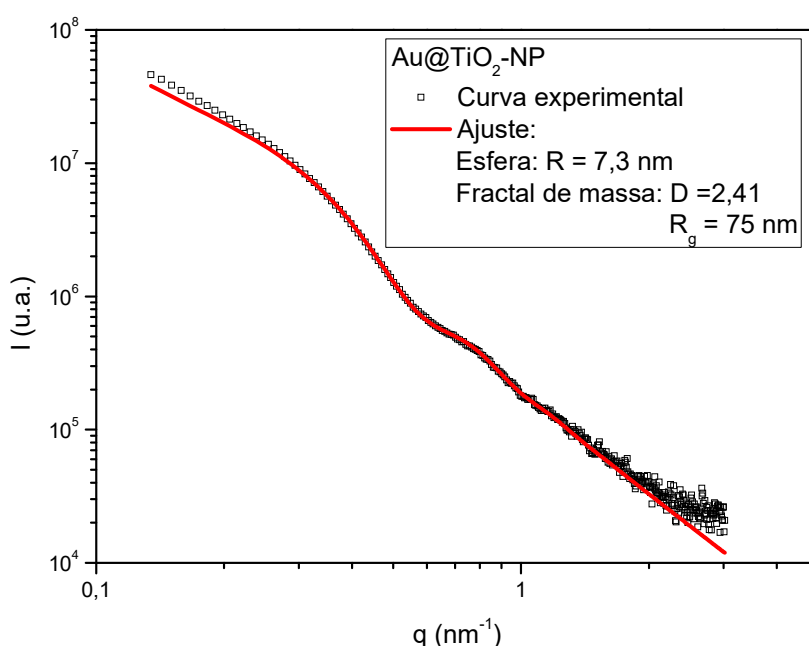


Figura 18. Curva experimental de SAXS de amostra de $\text{Au@TiO}_2\text{-NP}$ e ajuste a modelos de esfera e de fractal de massas.

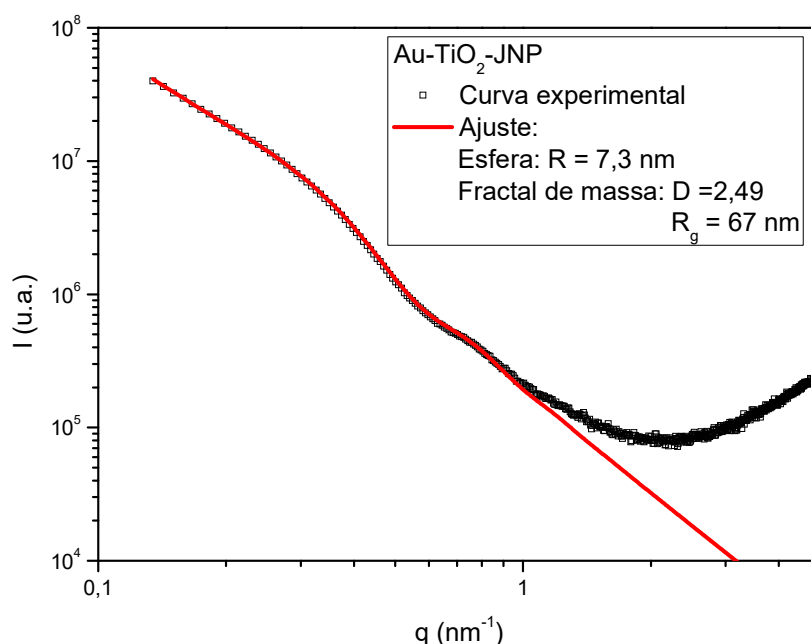


Figura 19. Curva experimental de SAXS de amostra de Au-TiO₂-JNP e ajuste a modelos de esfera e de fractal de massas.

Os ajustes realizados para as curvas de SAXS das amostras de Au@TiO₂-NP e Au-TiO₂-JNP mostram que o material é formado por nanopartículas de ouro esféricas com raio de 7,3 nm e por um material fractal de alta porosidade. Valores de D variando de 2,0 a 2,5 já foram determinados por SAXS para amostras de sílica gel de alta porosidade ⁵⁶. Estes resultados, em combinação com aqueles obtidos por DLS, indicam que houve crescimento de TiO₂ de alta porosidade sobre os núcleos de ouro, entretanto, não confirmam se a amostra Au-TiO₂-JNP realmente apresenta morfologia Janus.

5.5 Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET)

A técnica de MET foi utilizada para se obter informações da morfologia de Au-TiO₂-JNP, através das micrografias apresentadas na figura 20. As imagens mostram os núcleos de nanopartícula de ouro com alto contraste (cor preta). Também é possível observar que houve elevado crescimento de TiO₂ em apenas um dos hemisférios das nanopartículas

de ouro, confirmando a morfologia Janus. No entanto, o material resultante do crescimento é altamente poroso e de morfologia complexa (alta fractalidade), como já havia sido sugerido a partir dos resultados de SAXS.

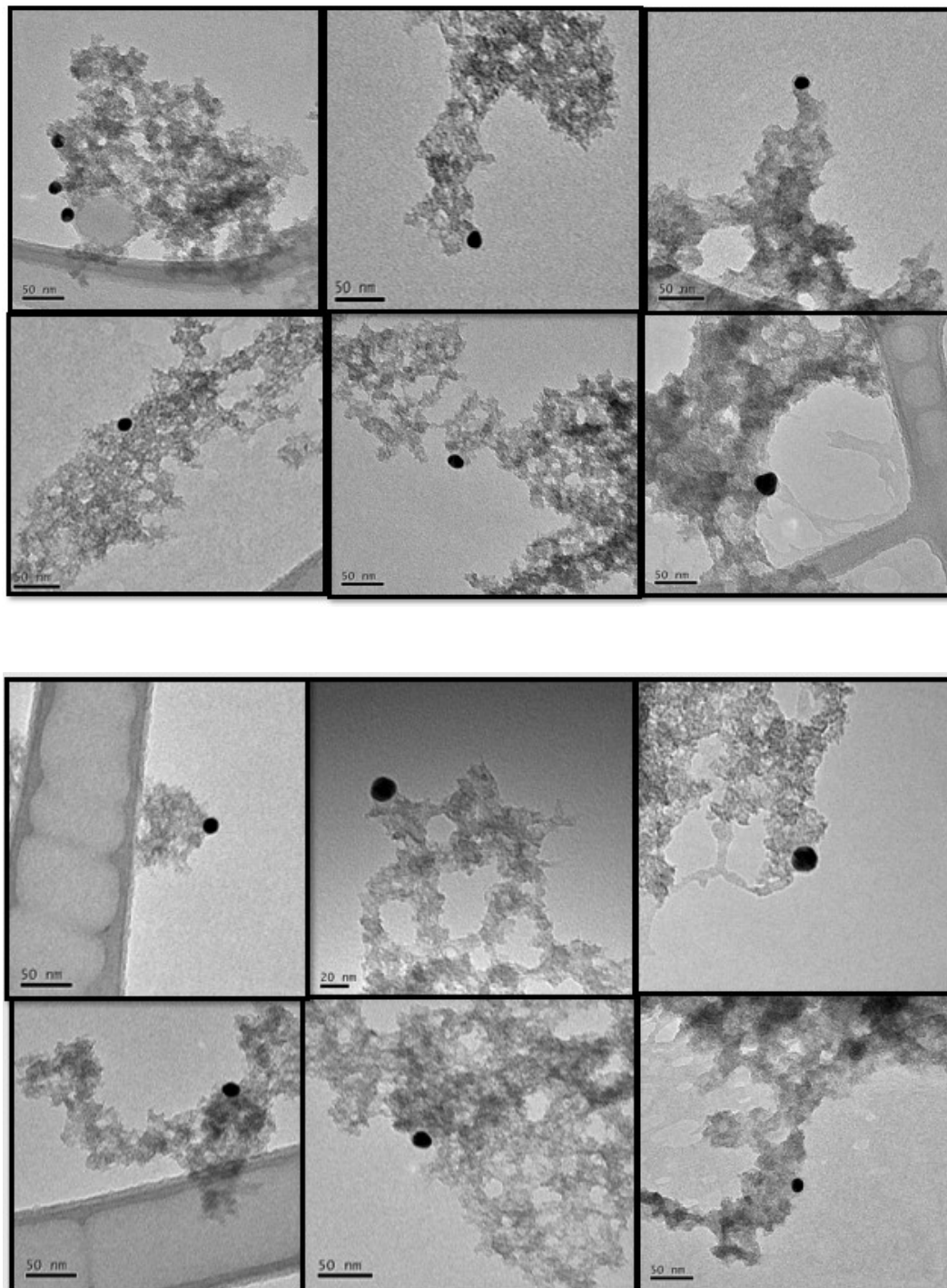


Figura 20. Imagens de microscopia eletrônica Au-TiO₂-JNP.

5.6 Caracterização Físico-Química Das Nanopartículas

5.7 Difração De Raios X (DRX)

O difratograma da amostra Au-TiO₂-JNP, apresentado na figura 21, foi analisado utilizando o software *diffrac.eva* com uma base de dados cristalográficos. Os picos do ouro foram facilmente identificados na estrutura do material (picos identificados com * relativos a estrutura cúbica fm-3m). Porém os outros picos observados não puderam ser identificados como anatásio (picos em 18°, 11°, 28°, 44° e 51° valores estão diferentes dos do difratograma) que é a estrutura cristalina mais comumente encontrada, e nem como quaisquer outras estruturas já reportadas para a titânia.

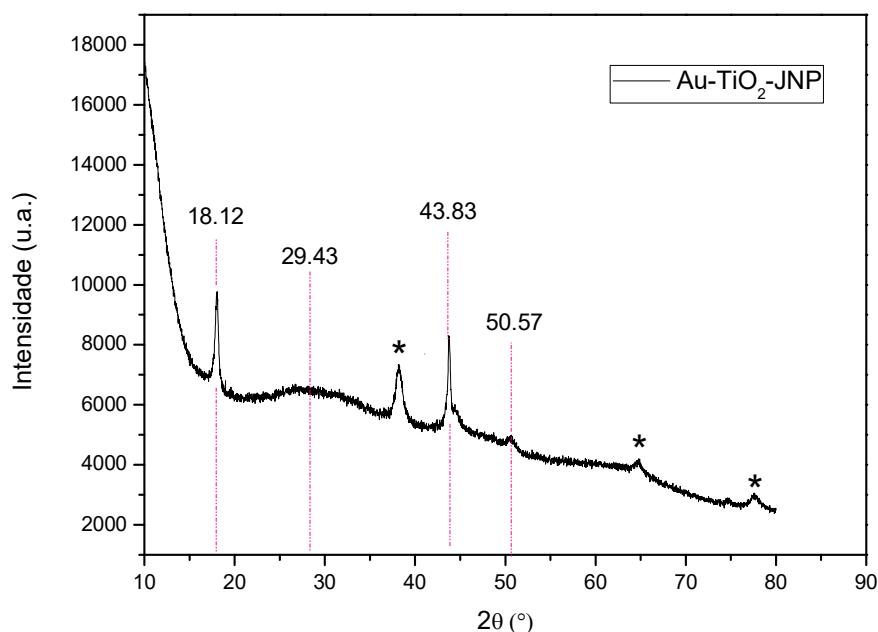


Figura 21. Difratograma da amostra Au-TiO₂-JNP.

O difratograma da amostra TiO₂NP (Figura 22), apresentou os mesmos picos não identificados anteriormente, comprovando que eram

oriundos da titânia, porém também não estavam na forma de anatásio e nem rutilo.

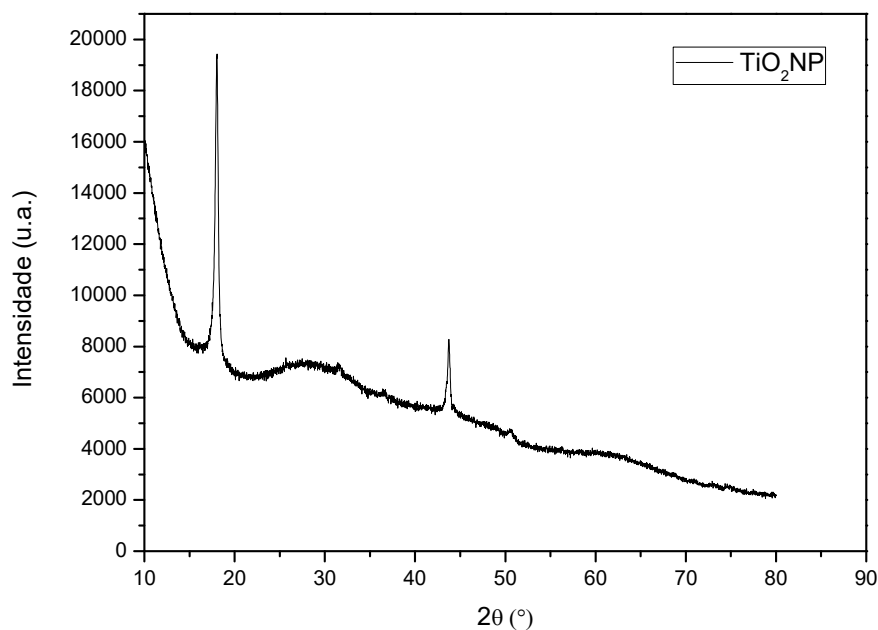


Figura 22. Difratoograma da amostra TiO_2NP

A fim de identificar os picos desconhecidos, realizou-se também uma análise do precursor de TiO_2 , o TDAA, cujo resultado está apresentado na figura 23. Como pode-se observar, os picos obtidos não coincidem com o TiO_2NP , o que confirma que o material analisado é o produto da reação realizada e não um excesso do reagente utilizado.

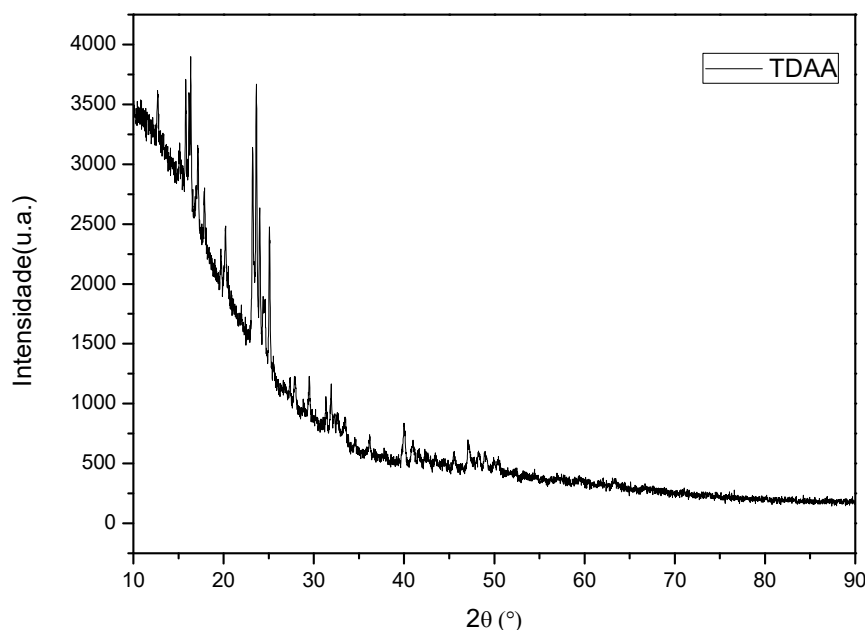


Figura 23. Difratograma da amostra de precursor TDAA

Autores que também utilizaram a hidrólise do TDAA para a obtenção de titânia, reportaram a obtenção de TiO_2 amorfo^{19 37}. No entanto, as condições de análise de DRX não foram as mesmas utilizadas no presente trabalho, em que a varredura foi realizada a um tempo por passo maior. De fato, as análises de DRX, mostram que o material possui baixa cristalinidade, porém revelam a presença de alguns picos de Bragg que, pelo nosso conhecimento, ainda não foram reportados na literatura. Quando a análise foi repetida de forma mais rápida, como nos trabalhos citados, os picos também não foram observados. A formação deste material se deve possivelmente à formação de TiO_2 complexado com o acetilacetato proveniente do TDAA.

5.8 Análise Termogravimétrica (ATG)

Para complementar as informações sobre a estrutura cristalina da titânia fornecidas por DRX, foi realizada a análise termogravimétrica do material combinada à calorimetria de varredura diferencial (DSC). Na

figura 24, a curva azul representa a decomposição de TiO_2NP em função da temperatura. Na curva vermelha (DSC), os decaimentos indicam um processo endotérmico, enquanto os picos indicam etapas exotérmicas. A perda de massa total foi de aproximadamente 45 %. Após o término da ATG, a amostra foi novamente analisada por DRX e foi constatada a formação de titânia nas fases rutilo e anatásio. (Difratograma apresentado no apêndice)

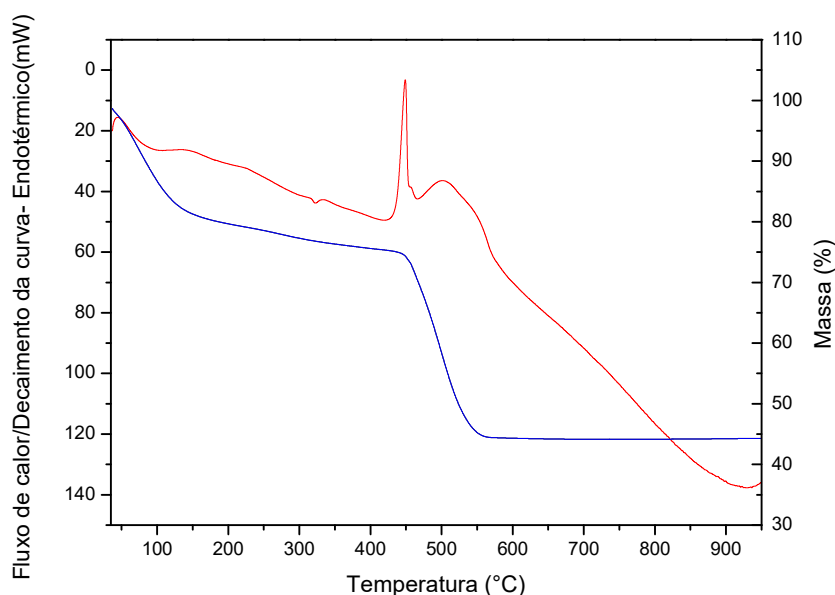


Figura 24. Curva de ATG (azul) combinada à DSC (vermelha) para a amostra de TiO_2NP .

Para uma melhor compreensão do comportamento térmico da titânia formada a partir do TDAA, buscamos informações na literatura obtidas para materiais similares. Krunks *et al* [52] investigaram o comportamento térmico de géis de titânia sintetizados a partir do precursor tetra-isopropóxido de titânio (TTIP) ⁵³. Por espectroscopia na região do infravermelho, foram identificados picos característicos de vibrações conjugadas de C-O do ligante acetilacetato (acac), ligado a um metal de transição, além de vibrações características de H_2O . Por isso, os autores chamaram seu material de $\text{TiO}_2\text{-acac}$. Os gases

produzidos na análise térmica foram monitorados e identificados através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho.⁵³

De acordo com as análises utilizadas no trabalho do grupo de Krunk, as associações entre as temperaturas e os gases gerados são:

- Entre 20 e 120 °C – etapa inicial, relativa à saída de H₂O e acetona;
- Entre 120 e 410 °C – etapas intermediárias, relativa à saída de compostos como ésteres, álcoois, éteres, CO e CO₂;
- Entre 410 e 550 °C – etapa com saída de CO e CO₂, e formação de TiO₂ anatásio;
- Entre 550 e 900 °C – etapa final com saída de CO e CO₂, e formação de TiO₂ rutilo.⁵³

A comparação dos resultados de ATG do presente trabalho com a literatura⁵³ é mais um indicativo de que a titânia formada é um material altamente poroso, como um gel de titânia, e que está complexada com acetilacetato (TiO₂-acac). Embora apresente baixa cristalinidade, não é totalmente amorfa, e sua calcinação remove os grupos orgânicos e leva à formação de titânia cristalina. Tendo em vista que os picos de DRX observados para TiO₂NP estavam presentes também no difratograma de Au-TiO₂-JNP, consideramos que a titânia de crescimento nestas nanopartículas tenham a mesma natureza química.

5.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Sabe-se que os semicondutores possuem *band gaps* característicos entre a banda de valência e banda de condução. O cálculo dessa energia pode ser realizado através da técnica de espectroscopia de reflectância difusa, sendo uma ferramenta de grande utilidade na determinação de níveis de energia.

A técnica consiste na interação de radiação eletromagnética com o material a ser analisado. A luz incidente ao colidir com a amostra, é espalhada em diversas direções, gerando uma reflexão difusa.

A teoria Kubelka-Munk é o modelo mais utilizado na interpretação dos dados obtidos a partir do espectro de reflectância. Através dessa teoria pode-se estimar o valor da energia de *band gap* do semiconductor.

A função de Kubelka-Munk pode ser observada na equação 7

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 7}$$

A partir da função de Kubelka-Munk $F(R)$ plota-se o gráfico de Tauc (Tauc plot), através da expressão $F(R) \cdot h\nu^\zeta$ em função de $h\nu$, onde $h\nu$ é a energia do fóton ($E = h\nu$) correspondente para cada valor de reflectância (R) medido, e ζ é uma constante na qual o valor é igual a $\frac{1}{2}$ para transições eletrônicas do tipo indireta e igual a 2 para o tipo direta.

Já é conhecido na literatura que o TiO_2 possui transição eletrônica do tipo indireta, portanto o valor do expoente ζ adequado é $\frac{1}{2}$. Neste trabalho obteve-se um material novo cuja estrutura não é a titânia cristalina, logo não é possível confirmar que tipo de transição eletrônica este material possui, porém optou-se por calcular o *band gap* do TiO_2NP usando o valor de $\frac{1}{2}$, transição indireta

O cálculo da energia de *band-gap* (E_g) das amostras foi determinado pelo método de Tauc, plotando-se o gráfico $F(R) \cdot h(R)^{1/2} \times h\nu$. As energias de *band-gap* foram determinadas pelo cálculo das derivadas máximas da curva $F(R) \cdot h(R)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente (eV).

Nas Figuras 25 e 26, que se referem à representação gráfica da função Kubelka-Munk e à obtenção do valor do *band gap*, pode-se observar que ao traçar uma reta tangente à curva do gráfico e em direção ao eixo das abscissas, o valor que intercepta o eixo – Energia (eV) – é a estimativa do valor do *band gap*.⁵⁷

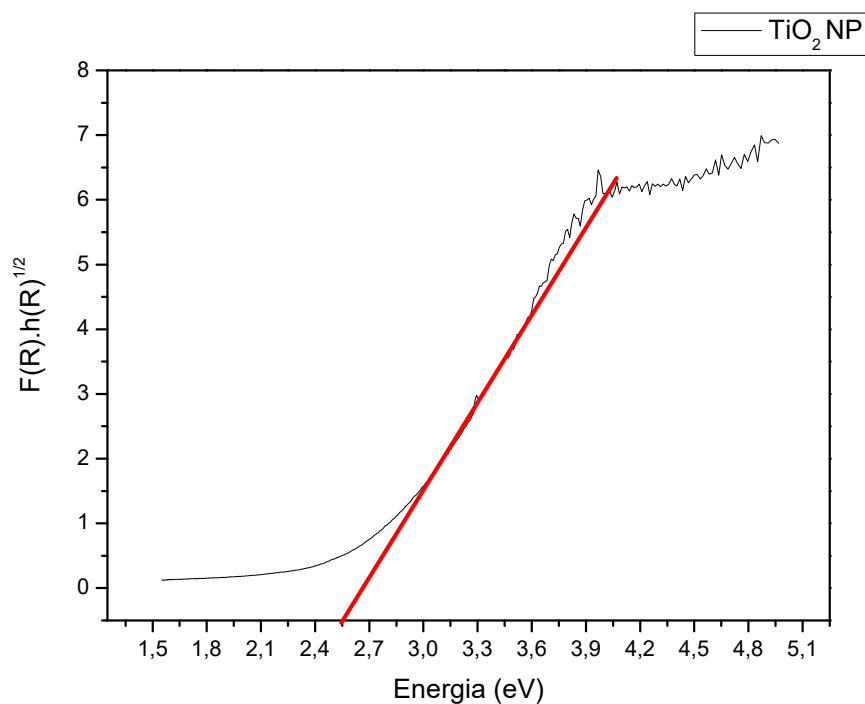


Figura 25. Gráfico que indica a energia de *band gap* da amostra de TiO_2NP .

Como referência, foi utilizada uma amostra de P25 (figura 26), a qual é composta por uma mistura de anatásio e rutilo. É muito utilizada em reações fotocatalíticas, porém, não possui atividade na região do visível, apenas na região de ultravioleta.

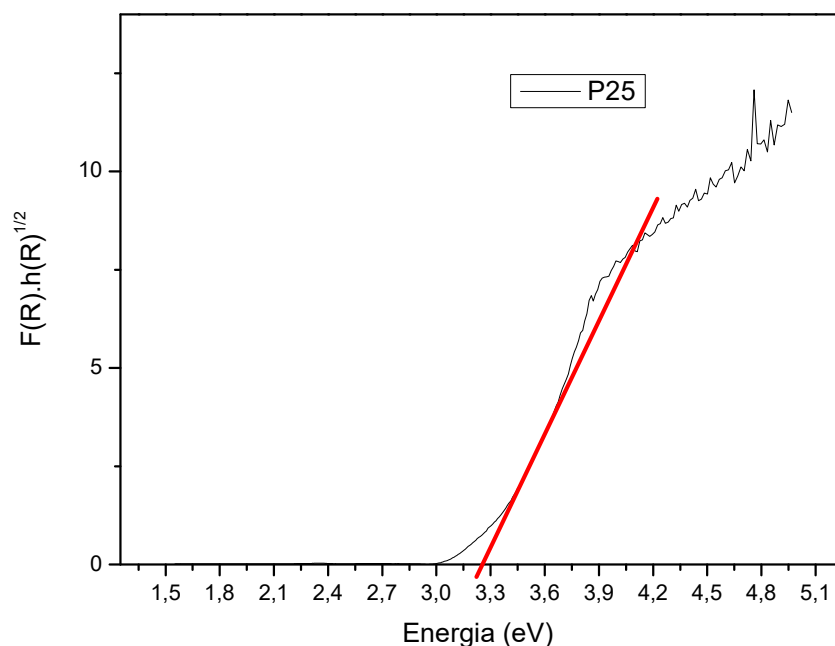


Figura 26. Gráfico que indica a energia de *band gap* da amostra P25.

O valor de *band gap* obtido para a amostra de TiO_2NP foi 2,6 eV e para o P25 foi 3,28 eV. O P25 obteve o resultado de acordo com a literatura. No trabalho de Amaral os valores de *band gap* encontrados para o P25 foi de 3,16 eV (Rutilo) e 3,20 eV para anatásio.¹⁶

Os resultados mostram que a diferença de energia para a amostra de TiO_2NP é menor em relação a P25, indicando também que o material está absorvendo comprimentos de onda na região do visível. Deve-se salientar, entretanto, que a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica. Este fato pode estar relacionado à taxa de recombinação do par elétron-buraco que não permite que estas espécies ativas cheguem à superfície do catalisador, onde ocorrem as reações com as moléculas adsorvidas.

5.10 Testes fotocatalíticos

A execução dos testes fotocatalíticos foi realizada com o intuito de avaliar a atividade dos materiais preparados na fotólise da água.

O sistema reacional foi submetido a testes sem adição de um catalisador, com e sem radiação incidente e variando-se entre luz Visível e UV-Visível. A análise destes testes de controle, nomeado de 'Branco \emptyset ' e 'Branco UV + Vis' permitiu observar que o sistema de medição sofre influência de outros parâmetros reacionais que procuraram ser minimizados durante o seu desenvolvimento. Tais testes foram realizados e descritos no trabalho de Amaral ¹⁶. A partir disso, pode-se considerar a obtenção de dados experimentais com menor erro para tempos maiores de testes reacionais.

Os testes realizados com Au-TiO₂-JNP (curva preta da figura 27) demonstraram uma eficiência superior ao P25 e ao TiO₂NP (curvas azul e vermelha da figura 27, respectivamente), através do gráfico de volume de gás produzido ao longo do tempo de reação induzida por radiação ultravioleta e visível. O bom desempenho deste material se dá, principalmente devido a interação entre o Au e TiO₂ e à interface entre o material e o meio reacional, como já discutido na seção 3.1.

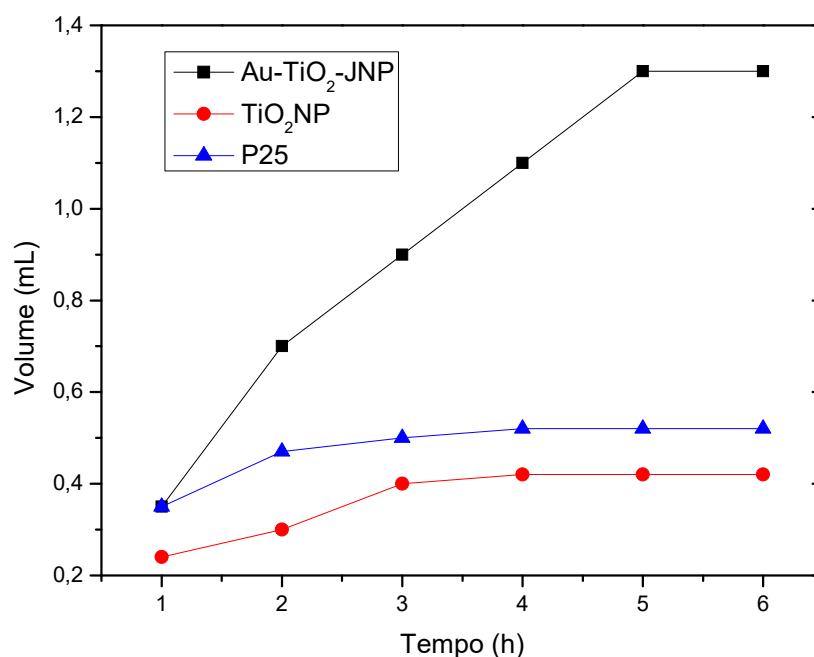


Figura 27. Gráfico de teste de desempenho para fotólise da água indicando volume de produtos formados por tempo de reação e iluminação UV+Vis para as amostras Au-TiO₂-JNP, TiO₂NP e P25.

Para confirmar a reprodutibilidade, foram realizados testes com Au-TiO₂-JNP de dois lotes diferentes (curvas azul e preta da figura 28). Além disso, para confirmar a capacidade de reutilização do material, após o teste com o segundo lote (curva azul da figura 28), a fonte de radiação foi desligada e o sistema foi mantido fechado. No dia seguinte, a fonte foi religada para que se desse início a novas medições utilizando o mesmo catalisador e sistema (curva vermelha da figura 28). Ainda foi possível observar a eficiência deste catalisador onde se observa uma variação de volume semelhante ao dia anterior e ao teste com o outro lote de síntese.

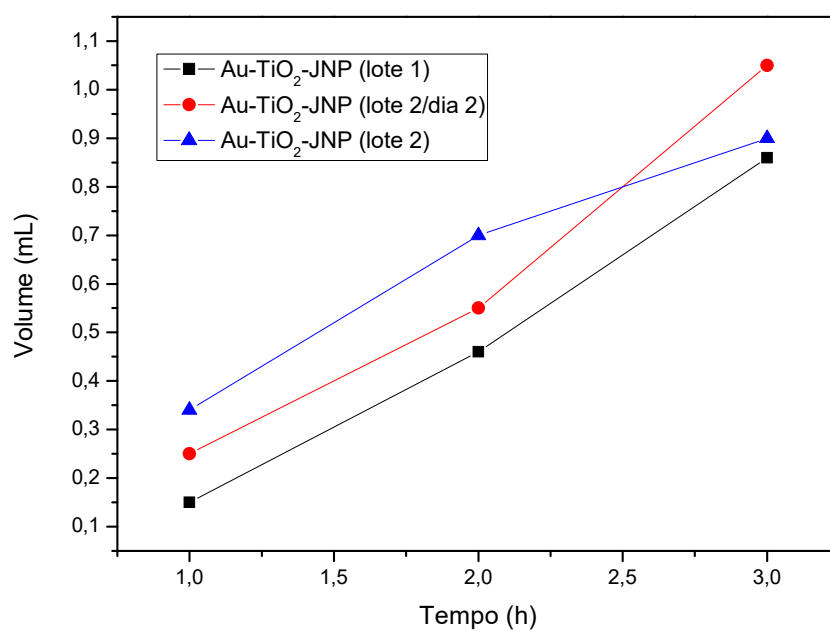


Figura 28. Gráfico de teste de desempenho para fotólise da água indicando volume de produtos formados por tempo de reação e iluminação UV-Vis para amostras de Au-TiO₂-JNP em três momentos.

O sistema de Au-TiO₂-JNP se mostrou altamente eficaz quanto ao desempenho fotocatalítico, estável e capaz de retomar ao menos um ciclo. Além disso, este teste também demonstrou uma reprodutibilidade da síntese.

6 Conclusões

Este trabalho resultou na obtenção de um novo material com potencial aplicação na fotólise da água atuando como fotocatalisador para produção de hidrogênio a partir da água. Material este, composto por nanopartículas de ouro anfífilas recobertas com titânia sobre um dos hemisférios das nanopartículas. A caracterização estrutural do material confirmou a morfologia Janus e forneceu informações da escala e nanoestrutura do material. A titânia formada se apresentou altamente porosa e de baixa cristalinidade, sendo possivelmente complexada com acetilacetato.

Este material foi testado como catalisador na fotólise da água e os resultados mostraram sua alta eficiência em comparação com materiais formados apenas por titânia. Sugere-se que o caráter Janus seja responsável pelo alto desempenho, uma vez que permite o meio reacional acessar a superfície de ouro, de TiO_2 e também a interface entre os dois materiais. Entretanto, devido ao seu grande potencial, outros estudos ainda serão necessários para compreender melhor o sistema e otimizá-lo. Isto permitirá um grande avanço da nanotecnologia em direção a aplicações de catálise, além da possibilidade de expandir as possibilidades de utilização do gás hidrogênio como fonte de energia renovável.

6.1 Propostas Para Trabalhos Futuros

O desempenho do fotocatalisador com caráter Janus, Au-TiO_2 -JNP deverá ser comparado com as nanopartículas do tipo núcleo casca, Au@TiO_2 -NP. Desta forma, poderá ser confirmada a importância da morfologia das nanopartículas. Também pretende-se realizar a calcinação de ambos os sistemas para obter titânia cristalina. Neste caso, podemos

especular que a morfologia Janus terá um papel ainda mais importante, já que a porosidade da titânia possivelmente será diminuída.

Devido ao efeito de LSPR das AuNP e dos resultados de DRS das TiO₂NP do presente trabalho, espera-se que as Au-TiO₂-JNP tenham atividade fotocatalítica em uma faixa mais ampla de energia, possivelmente incluindo a região do visível (onde a P25 é inativa, por exemplo). Para confirmar esta hipótese, será necessário avaliar o desempenho de Au-TiO₂-JNP na fotólise da água utilizando apenas luz visível, filtrando a radiação ultravioleta.

Os testes de desempenho catalítico ainda podem ser aprimorados através da caracterização dos produtos formados através de cromatografia gasosa, para quantificar apenas o gás hidrogênio formado. Além disso, ainda pode-se verificar o número de ciclos em que o fotocatalisador pode ser reutilizado sem reduzir sua atividade.

A metodologia empregada neste estudo abre um leque de oportunidades pois poderá ser expandida para a fabricação de JNP compostas por outros metais com química de superfície semelhantes ao ouro (como nanopartículas de platina, prata, paládio) e outros suportes (como diferentes óxidos), ampliando as possibilidades de reações a serem catalisadas. Além disso, aumenta-se o potencial de aplicações para quaisquer áreas, onde a combinação de dois materiais inorgânicos em uma mesma nanopartícula seja desejada.

7 Referências bibliográficas

- (1) CRABTREE, G. W.; DRESSELHAUS, M. S.; BUCHANAN, M. V. **The Hydrogen Economy**. *Phys. Today* 2004, 57 (12), p. 39–44.
- (2) WALTHER, A.; MÜLLER, A. H. E. **Janus Particles**. *Soft Matter* 2008, 4 (4), p.663.
- (3) LATTUADA, M.; HATTON, T. A. **Synthesis, Properties and Applications of Janus Nanoparticles**. *Nano Today* 2011, 6 (3), p.286–308.
- (4) SARDAR, R.; FUNSTON, A. M.; MULVANEY, P.; MURRAY, R. W. **Gold Nanoparticles: Past, Present, and Future †**. *Langmuir* 2009, 25 (24), p.13840–13851.
- (5) LIZ-MARZÁN, L. M. **Nanometals**. *Mater. Today* 2004, 7 (2), p.26–31.
- (6) MODY, V.; SIWALE, R.; SINGH, A.; MODY, H. **Introduction to Metallic Nanoparticles**. *J. Pharm. Bioallied Sci.* 2010, 2 (4), p.282.
- (7) EUSTIS, S.; El-Sayed, M. A. **Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes**. *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35 (3),p. 209–217.
- (8) HARUTA, M. **Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide**. *J. Catal.* **1989**, 115 (2),p. 301–309.
- (9) THOMPSON, D. T. **Using Gold Nanoparticles for Catalysis**. *Nano Today* 2007, 2 (4), p.40–43.
- (10) JIN, R. **The Impacts of Nanotechnology on Catalysis by Precious Metal Nanoparticles**. *Nanotechnol. Rev.* 2012, 1 (1),p. 31–56.
- (11) HVOLBÆK, B.; JANSSENS, T. V. W.; CLAUSEN, B. S.; FALSIG,

- H.; CHRISTENSEN, C. H.; NØRSKOV, J. K. **Catalytic Activity of Au Nanoparticles**. *Nano Today* 2007, 2 (4), p.14–18.
- (12) ALSHAMMARI, A.; KALEVARU, V. N. **Supported Gold Nanoparticles as Promising Catalysts**. In *Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts*; InTech, 2016; Vol. 2, p. 14–18.
- (13) FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode**. *Nature* 1972, 238 (5358), p.37–38.
- (14) KANHERE, P.; CHEN, Z. **A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts**. *Molecules* 2014, 19 (12), p.19995–20022.
- (15) MAEDA, K.; Domen, K. **New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light**. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111 (22), p.7851–7861.
- (16) AMARAL, R. **Síntese e Caracterização de Heterojunções de Titanatos de Fe e Cu Crescidos Sobre TiO₂ Para Fotólise Da Água** Ricardo Nascimento Pombo Do Amaral **Síntese e Caracterização de Heterojunções de Titanatos de Fe e Cu Crescidos**, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, 2018.
- (17) KUDO, A. **Photocatalyst Materials for Water Splitting**. *Catal. Surv. from Asia* 2003, 7 (1), p.31–38.
- (18) KOMINAMI, H.; MURAKAMI, S.; KATO, J.; KERA, Y.; OHTANI, B. **Correlation between Some Physical Properties of Titanium Dioxide Particles and Their Photocatalytic Activity for Some Probe Reactions in Aqueous Systems**. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106 (40), p.10501–10507.
- (19) CARP, O. **Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide**. *Prog. Solid State Chem.* 2004, 32 (1–2), p.33–177.
- (20) BORGES, K. **Avaliação Das Variáveis de Síntese Que Afetam Significativamente a Atividade Fotocatalítica Do TiO₂ Dopado Com Nitrogênio**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, 2015.
- (21) SINHA, A. K.; SEELAN, S.; TSUBOTA, S.; HARUTA, M. **Catalysis by Gold Nanoparticles: Epoxidation of Propene**. *Top. Catal.*

2004, 29 (3/4), p.95–102.

- (22) ABAD, A.; CONCEPCIÓN, P.; CORMA, A.; GARCÍA, H. **A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols.** *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005, 44 (26), p.4066–4069.
- (23) CORMA, A.; GONZÁLEZ-ARELLANO, C.; IGLESIAS, M.; SÁNCHEZ, F. **Gold Complexes as Catalysts: Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes.** *Appl. Catal. A Gen.* 2009, 356 (1), p.99–102.
- (24) WÜRFEL, P. **Physics of Solar Cells From Principles to New Concepts.** 2009.
- (25) NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. **A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2007, 11 (3), p. 401–425.
- (26) SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. **Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration.** *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (15), p.4943–4950.
- (27) INGRAM, D. B.; LINIC, S. **Water Splitting on Composite Plasmonic-Metal/Semiconductor Photoelectrodes: Evidence for Selective Plasmon-Induced Formation of Charge Carriers near the Semiconductor Surface.** *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (14), p. 5202–5205.
- (28) GUPTA, B.; MELVIN, A. A.; MATTHEWS, T.; DASH, S.; TYAGI, A. K. **TiO₂ Modification by Gold (Au) for Photocatalytic Hydrogen (H₂) Production.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 58, p.1366–1375.
- (29) JAKOB, M.; LEVANON, H.; KAMAT, P. V. **Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level.** *Nano Lett.* 2003, 3 (3), p.353–358.
- (30) TIAN, Y.; TATSUMA, T. **Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with**

Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127 (20),p. 7632–7637.

- (31) PERCEBOM, A. M.; GINER-CASARES, J. J.; CLAES, N.; BALS, S.; LOH, W.; LIZ-MARZÁN, L. M. **Janus Gold Nanoparticles Obtained via Spontaneous Binary Polymer Shell Segregation.** *Chem. Commun.* 2016, 52 (23), p.4278–4281.
- (32) LI, H.; BIAN, Z.; ZHU, J.; HUO, Y.; LI, H.; LU, Y. **Mesoporous Au/TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity.** *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (15),p. 4538–4539.
- (33) KOWALSKA, E.; MAHANEY, O. O. P.; ABE, R.; OHTANI, B. **Visible-Light-Induced Photocatalysis through Surface Plasmon Excitation of Gold on Titania Surfaces.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12 (10), p.2344–2355.
- (34) PRADHAN, S.; GHOSH, D.; CHEN, S. **Janus Nanostructures Based on Au–TiO₂ Heterodimers and Their Photocatalytic Activity in the Oxidation of Methanol.** *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, 1 (9), p.2060–2065.
- (35) NASH, T. **Colorimetric Determination of Ozone by Diacetyl-Dihydro-Lutidine.** *Atmos. Environ.* 1967, 1 (6),p. 679–687.
- (36) SEH, Z. W.; LIU, S.; ZHANG, S.; BHARATHI, M. S.; RAMANARAYAN, H.; LOW, M.; SHAH, K. W.; ZHANG, Y.-W.; HAN, M.-Y. **Anisotropic Growth of Titania onto Various Gold Nanostructures: Synthesis, Theoretical Understanding, and Optimization for Catalysis.** *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011, 50 (43), p.10140–10143.
- (37) SEH, Z. W.; LIU, S.; LOW, M.; ZHANG, S.; LIU, Z.; MLAYAH, A.; HAN, M.-Y. **Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation.** *Adv. Mater.* 2012, 24 (17), p.2310–2314.
- (38) GOEBL, J.; JOO, J. B.; DAHL, M.; YIN, Y. **Synthesis of Tailored Au@TiO₂ Core-shell Nanoparticles for Photocatalytic Reforming of Ethanol.** *Catal. Today* 2014, 225, p.90–95.
- (39) PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.

Introdução à Espectroscopia; 2010.

- (40) JAIN, P. K.; LEE, K. S.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. **Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine.** *J. Phys. Chem. B* 2006, 110 (14), p.7238–7248.
- (41) JAIN, P. K.; EL-SAYED, M. A. **Plasmonic Coupling in Noble Metal Nanostructures.** *Chem. Phys. Lett.* 2010, 487 (4–6), p.153–164.
- (42) HAISS, W.; THANH, N. T. K.; AVEYARD, J.; FERNIG, D. G. **Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra.** *Anal. Chem.* 2007, 79 (11), p.4215–4221.
- (43) HENDEL, T.; WUITHSCHICK, M.; KETTEMANN, F.; BIRNBAUM, A.; RADEMANN, K.; POLTE, J. **In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV–Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives.** *Anal. Chem.* 2014, 86 (22), p.11115–11124.
- (44) SCHÄRTL, W. ***Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions***; Springer Laboratory; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007.
- (45) TURKEVICH, J.; HUBBELL, H. H. **Low Angle X-Ray Diffraction of Colloidal Gold and Carbon Black .** *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73 (1), p.1–7.
- (46) LI, T.; SENESI, A. J.; LEE, B. **Small Angle X-Ray Scattering for Nanoparticle Research.** *Chem. Rev.* 2016, 116 (18), p.11128–11180.
- (47) CRAIEVICH, A. F. **Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions: A Review.** *Mater. Res.* 2002, 5 (1), p.1–11.
- (48) BREßLER, I.; KOHLBRECHER, J.; THÜNEMANN, A. F. **SASfit : A Tool for Small-Angle Scattering Data Analysis Using a Library of Analytical Expressions.** *J. Appl. Crystallogr.* 2015, 48 (5), p.1587–1598.
- (49) BEAUCAGE, G. **Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension.** *J. Appl.*

- Crystallogr.* 1996, 29 (2), p.134–146.
- (50) HAMMERSLEY, A. P. **FIT2D: A Multi-Purpose Data Reduction, Analysis and Visualization Program.** *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 49 (2),p. 646–652.
- (51) WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**; Carter, C. B., Williams, D. B., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; Vol. 5.
- (52) RYLAND, A. L. **X-Ray Diffraction.** *J. Chem. Educ.* 1958, 35 (2), p.80.
- (53) KRUNKS, M.; OJA, I.; TÕNSUAADU, K.; ES-SOUNI, M.; GRUSELLE, M.; NIINISTÖ, L. **Thermoanalytical Study of Acetylacetonate-Modified Titanium(IV) Isopropoxide as a Precursor for TiO₂ Films.** *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005, 80 (2), p.483–488.
- (54) TORRENT, J.; BARRÓN, V. **“Diffuse Reflectance Spectroscopy”Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods**; SSSA Book Series; Soil Science Society of America: Madison, WI, 2008.
- (55) KIMLING, J.; MAIER, M.; OKENVE, B.; KOTAIDIS, V.; BALLOT, H.; PLECH, A. **Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited.** *J. Phys. Chem. B* 2006, 110 (32), p.15700–15707.
- (56) DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; IBÁÑEZ RUIZ, A.; MESQUITA, A.; SILVA, T. F. P. **Mass Fractal Characteristics of Silica Sonogels as Determined by Small-Angle x-Ray Scattering and Nitrogen Adsorption.** *Phys. Rev. B* 2005, 71 (1),p.142.
- (57) KUBELKA, P. **New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers*.** *J. Opt. Soc. Am.* 1954, 44 (4), p.330.

Apêndice A: Difratoograma do TiO_2NP

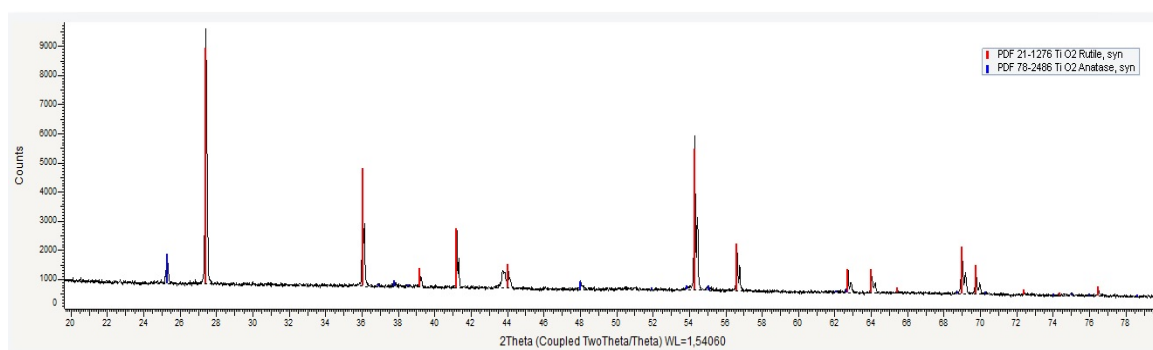


Figura A.1: Difratoograma da amostra TiO_2NP após ser submetida à análise de ATG.

Apêndice B: Documentos comprobatórios de autorização para reprodução de imagens.




[Home](#)
[Account Info](#)
[Help](#)


ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Janus Nanostructures Based on Au–TiO₂ Heterodimers and Their Photocatalytic Activity in the Oxidation of Methanol
Author: Sulolit Pradhan, Debraj Ghosh, Shaowei Chen
Publication: Applied Materials
Publisher: American Chemical Society
Date: Sep 1, 2009
Copyright © 2009, American Chemical Society

Logged in as:
 Laís Costa
[LOGOUT](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jul 24, 2018

This Agreement between Ms. Laís Costa ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4395410600933
License date	Jul 24, 2018
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Catalysis Today
Licensed Content Title	Synthesis of tailored Au@TiO ₂ core-shell nanoparticles for photocatalytic reforming of ethanol
Licensed Content Author	James Goebel, Ji Bong Joo, Michael Dahl, Yadong Yin
Licensed Content Date	Apr 15, 2014
Licensed Content Volume	225
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	6
Start Page	90
End Page	95
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	FIGURE 2d
Title of your thesis/dissertation	Janus gold nanoparticles with titanium dioxide growth for photocatalysis
Expected completion date	Aug 2018
Estimated size (number of pages)	75
Requestor Location	Ms. Laís Costa Av. Ten. Coronel Muniz de Aragão, 1695 bloco 3, Apartamento 803 Anil Rio de Janeiro, RJ 22765007 Brazil Attn: Ms. Laís Costa
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	