

**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

Alessandra Nayra Silva Batista

**NANOHÍBRIDOS DE PORFIRINAS E NANOESTRUTURAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> E TiO<sub>2</sub>:  
preparo, avaliação do papel do agente de acoplamento APTES e estudo fotocatalítico**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEx/DQ. 1.596

D. 868<sup>a</sup>

Alessandra Nayra Silva Batista

**NANOHÍBRIDOS DE PORFIRINAS E NANOESTRUTURAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> E TiO<sub>2</sub>:  
preparo, avaliação do papel do agente de acoplamento APTES e estudo fotocatalítico**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof Marcelo Machado Viana

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dayse Carvalho da Silva  
Martins

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

B333n  
2024  
D  
Batista, Alessandra Nayra Silva.  
Nanohíbridos de porfirinas e nanoestruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> [manuscrito] :  
preparo, avaliação do papel do agente de acoplamento APTES e estudo fotocatalítico /  
Alessandra Nayra Silva Batista. 2024.  
136 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Machado Viana.  
Coorientadora: Dayse Carvalho da Silva Martins.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de  
Química.

Bibliografia: f. 125-132.

Apêndice: 133-136.

1. Físico-química – Teses. 2. Química ambiental – Teses. 3. Fotocatálise – Teses. 4.  
Nanoestrutura – Teses. 5. Dióxido de titânio – Teses. 6. Compostos de nióbio – Teses.  
7. Heteroestruturas – Teses. 8. Polimerização – Teses. 9. Porfirinas – Teses. I. Viana,  
Marcelo Machado, Orientador. II. Martins, Dayse Carvalho da Silva, Coorientadora. III.  
Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"Nanohíbridos de Porfirinas e Nanoestruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>: Preparo, Avaliação do Papel do Agente de Acoplamento APTES e Estudo Fotocatalítico"**

**Alessandra Nayra Silva Batista**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador  
UFMG

Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins - Coorientadora  
UFMG

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes  
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro  
UFMG

Belo Horizonte, 22 de fevereiro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 23/02/2024, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dayse Carvalho da Silva Martins, Professora do Magistério Superior**, em 23/02/2024, às 10:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 23/02/2024, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 23/02/2024, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3044738** e o código CRC **DBF5E0BE**.

Este trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios 306 e 206 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Machado Viana e coorientação da Profa. Dra. Dayse Carvalho da Silva Martins.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à Deus pela vida e saúde. Sinto-me extremamente abençoada e grata por tudo que conquistei e venho conquistando até aqui.

À minha mãe, Rosana, por todo apoio, amor e dedicação ao longo da minha vida. Obrigada por sempre me incentivar e acreditar que eu conseguiria chegar até aqui, mesmo quando até eu mesma duvidava. Sem você eu não teria conseguido!

Agradeço à minha irmã Andressa, à minha avó Cleusa, ao meu avô Pedro e à Pituca, que sempre se mantiveram presentes, dando-me todo o amor e suporte necessários para que eu conseguisse conquistar meus sonhos e superar meus desafios. E, especialmente ao Leonardo, que além de um grande amor foi também um grande amigo ao longo destes últimos anos; obrigada por todos os conselhos, companheirismo, palavras de conforto e incentivo.

Ao meu pai Sebastião, minha avó Aparecida e meu avô João (*in memoria*), agradeço pelo incentivo dado durante toda minha vida para que eu lutasse pela minha educação e para que eu conquistasse meus sonhos.

Ao professor Marcelo Machado Viana, agradeço pela oportunidade de ingressar no laboratório GAIAH e pela orientação que me proporcionou grandes aprendizados desde a iniciação científica. Obrigada por todo apoio, empenho e ensinamentos.

À professora Dayse Carvalho da Silva Martins pela coorientação, apoio, disposição e pelos conselhos dados durante as etapas experimentais deste trabalho, bem como por me transmitir todo o conhecimento possível sobre porfirinas. A sua contribuição foi para além dos limites do laboratório, foi para a vida.

Aos amigos que fiz nos laboratórios GAIAH e LMN, Caike, Barbara, Rayssa, Raphaela, Daniel, Nathália e Victor, agradeço pelo companheirismo, troca de conhecimentos, conselhos e momentos de diversão/conversas na sala 312 que fizeram com que os últimos dois anos fossem muito mais leves. Podem contar comigo sempre.

Agradeço especialmente à minha amiga Barbara Evelyn que sempre mostrou-se disposta a me auxiliar em todas as etapas deste trabalho, sobretudo no tratamento dos resultados de microscopia e reflectância difusa. Sem a sua ajuda e amizade, eu não teria conseguido chegar até aqui. Muito obrigada!

À família das porfirinas (laboratório 206) sou muito grata por me receberem tão bem e me auxiliarem durante o último ano do mestrado. Agradeço especialmente ao Vinicius que além de um ótimo IC, mostrou-se também um ótimo amigo e dupla de laboratório, muito obrigada por toda ajuda e disposição durante os testes fotocatalíticos e, também, ao Pedro pelos testes de Kaiser realizados, por toda a ajuda dada a mim quando inicie os experimentos no laboratório 206 e pelos momentos de descontração que foram muito importantes no meu processo de adaptação.

Ao Wladimir, à equipe da Hialotecnia e do 1000FC, agradeço por toda paciência e compreensão durante os últimos dois anos. Obrigada por me incentivarem.

À professora Isolda Mendes pela paciência e disposição em me auxiliar no laboratório de infravermelho do DQ/UFMG.

Ao CTNano agradeço pela amostra de dióxido de titânio doada para a realização deste trabalho e pelo compartilhamento das caracterizações feitas anteriormente.

Ao Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri) pelas análises de difração de raios-X.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de TEM e HRTEM, especialmente ao técnico Rodrigo pela paciência e conhecimento compartilhado durante as sessões.

Ao Thiago Silva pela análise de reflectância difusa e ao professor Luciano Montoro pelo empréstimo da autoclave utilizada durante a etapa de síntese do pentóxido de nióbio realizada neste trabalho.

Às servidoras do LCPNano, Ana e Louidiana, pelos treinamentos em MEV, Raman e UV-Vis, bem como por todo o auxílio dado durante a realização das análises.

A todas as instituições de fomento que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: CAPES, FAPEMIG e CNPq.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte de uma das etapas mais importantes da minha vida, mas que não foram citados neste texto. Eu fiz o meu melhor, espero que estejam orgulhosos.



“Se você tem um sonho, tem que protegê-lo. As pessoas que não podem fazer por si mesmas, dirão que você não consegue. Se quer alguma coisa, vá e lute por ela.”

– **À procura da felicidade**

## RESUMO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) são óxidos metálicos semicondutores que se destacam em estudos envolvendo fotocatalise heterogênea, que é uma tecnologia de purificação ambiental comumente utilizada na degradação de contaminantes por meio do aproveitamento de luz na região do visível ou ultravioleta (UV). Porém, a aplicação destes materiais é limitada à utilização de radiação na região do UV devido ao amplo band gap observado (3,0-3,5eV). Diante disto, estratégias como a fotossensibilização desses óxidos com corantes, como as porfirinas, pode ser adotada a fim de expandir a região de absorção destes semicondutores para a luz visível. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de híbridos de  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$ , em que  $\text{H}_2\text{T4SPP}$  é uma porfirina, capazes de absorver na região da luz visível por meio da estratégia de utilização de ponte molecular com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), bem como o estudo da sua aplicação na degradação do corante rodamina B sob luz UV e visível. As etapas experimentais deste trabalho consistiram em: (I) obtenção dos materiais de partida (P25-comercial,  $\text{TiO}_2$  produzido no CTNano/UFGM e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); (II) ativação superficial com NaOH; (III) funcionalização superficial com o APTES; (IV) imobilização da porfirina  $\text{H}_2\text{T4SPP}^{4-}$  ao nanomaterial funcionalizado; (V) testes fotocatalíticos sob luz UVC e visível. A quantificação de grupos amino terminais provenientes do APTES disponíveis e a quantificação da porfirina imobilizada aos óxidos metálicos foram realizadas, respectivamente, por meio do Teste de Kaiser e de cálculo do *loading*. A funcionalização superficial com APTES foi confirmada pelas técnicas de Infravermelho (IV), Termogravimetria e Raman, sendo o IV essencial para identificação do organossilano devido à presença de bandas referentes às ligações Ti-O-Si, Nb-O-Si e Si-O-Si. A formação de multicamadas do APTES foi identificada por meio das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, evidenciando a ocorrência da polimerização vertical. A imobilização da porfirina aos óxidos funcionalizados foi evidenciada pelo *loading* e pela técnica de reflectância difusa (DRS), na qual foi possível observar a presença das bandas de Soret (418 nm) e Q da porfirina nos espectros de absorção de ambos os híbridos obtidos. Os híbridos  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@P25}$  foram fotoativados em luz UV ou visível, evidenciando a possível formação de uma heterojunção do tipo II. Em contrapartida, o híbrido  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$  não desencadeou a fotodegradação da RhB em luz UVC ou visível, sendo observada apenas a ocorrência do processo de fotólise, o que pode ter ocorrido devido às multicamadas de APTES formadas na superfície do óxido, que podem impedir a absorção de luz pelo semicondutor em luz UVC e a transferência de elétrons sob luz visível.

**Palavras-chave:** Fotossensibilização; fotocatalise heterogênea; funcionalização superficial; dióxido de titânio; pentóxido de nióbio.

## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) are semiconductor metal oxides that stand out in heterogeneous photocatalytic studies, which are environmental purification technologies commonly used in the contaminants' degradation using visible or ultraviolet (UV) light. However, the application of these materials is limited by the use of UV radiation due to their wide observed band gap (3.0-3.5eV). Therefore, strategies such as photosensitization of these oxides with dyes, like porphyrins, can be adopted to expand the absorption region of these semiconductors for visible light. This work aimed to obtain hybrids of  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2$  and  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$ , in which  $\text{H}_2\text{T4SPP}$  is a porphyrin. They could be able to absorb energy in the visible light region through the strategy of using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as a molecular bridge. Their application in the degradation of rhodamine B dye under UV and visible light was also studied. The experimental stages of this work consisted of (I) obtaining the starting materials (commercial P25,  $\text{TiO}_2$  produced by CTNano/UFGM and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); (II) surface activation with NaOH; (III) surface functionalization with APTES; (IV) immobilization of the  $\text{H}_2\text{T4SPP}^{4-}$  porphyrin to the functionalized nanomaterial; (V) photocatalytic tests under UVC and visible light. The quantification of available terminal amino groups from APTES and the quantification of porphyrin immobilized to metal oxides were carried out, respectively, using the Kaiser test and loading calculation. Surface functionalization with APTES was confirmed through Infrared (IR), Thermogravimetry, and Raman techniques; the IR was essential for identifying organosilane due to the presence of bands referring to Ti-O-Si, Nb-O-Si, and Si-O-Si bonds. The formation of APTES multilayers was identified by transmission electron microscopy images, demonstrating the occurrence of vertical polymerization. The immobilization of porphyrin to functionalized oxides was evidenced by loading and by the diffuse reflectance technique (DRS), in which it was possible to observe the presence of the Soret (418 nm) and Q bands of the porphyrin in the absorption spectra of the obtained hybrids. The  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2$  and  $\text{H}_2\text{T4SPP@P25}$  hybrids were photoactivated in UV or visible light, demonstrating the possible formation of a type II heterojunction. In contrast, the  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$  hybrid did not lead to the photodegradation of RhB in UVC or visible light, only the occurrence of photolysis processes being distributed, which may have occurred due to the APTES multilayers formed on the oxide surface; it may prevent the light absorption by the semiconductor in UVC region and the electron transfer under visible light.

**Keywords:** Photosensitization; heterogeneous photocatalysis; surface functionalization; titanium dioxide; niobium pentoxide.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura química geral das <b>(a)</b> porfirinas e das <b>(b)</b> metaloporfirinas, em que M representa o centro metálico. ....	26
<b>Figura 2.</b> Representação simplificada da formação das bandas a partir da sobreposição dos orbitais moleculares. ....	28
<b>Figura 3.</b> Representação do diagrama de bandas dos sólidos (a) condutores; (b) semicondutores e (c) isolantes. Em que BV= banda de valência; BC= banda de condução; $E_f$ = nível de Fermi (298k); $E_g$ = energia referente ao band gap. Figura adaptada de Bacarro e Gutz <sup>28</sup> . ....	29
<b>Figura 4.</b> Representação do diagrama de bandas para semicondutores (a) intrínsecos, (b) extrínseco do tipo p e (c) extrínseco do tipo n. SBA = sub-banda aceptora; SBD= sub-banda doadora; $E_f(n)$ = nível de Fermi do semicondutor do tipo n; $E_f(p)$ = nível de Fermi do semicondutor do tipo p; $E_f$ = nível de Fermi do semicondutor intrínseco. Figura adaptada de Bacarro e Gutz <sup>28</sup> .....	31
<b>Figura 5.</b> Esquema representativo da formação do par elétron-buraco e dos centros de redução e oxidação que se formam durante o processo de fotocatalise. Em que A e B representam moléculas orgânicas que sofrerão reações de redução e oxidação, formando as espécies reativas. ....	33
<b>Figura 6.</b> Estrutura dos polimorfos do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ): (a) anatásio; (b) rutilo e (c) bruquita. Figura feita pelo próprio autor no software VESTA <sup>39</sup> .....	36
<b>Figura 7.</b> Estrutura dos polimorfos do pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ): (a) H- $Nb_2O_5$ (ICSD 29); (b) M- $Nb_2O_5$ (COD 1528723); (c) T- $Nb_2O_5$ (CCDC 1591813) e (d) TT- $Nb_2O_5$ (CCDC 2103847). Figura feita pelo próprio autor no software VESTA <sup>39</sup> .....	40
<b>Figura 8.</b> (a) Estrutura 3D de uma porfirina, conhecida como porfina e (b) indicação das posições $\alpha$ , $\beta$ e meso no macrociclo porfirínico. ....	42
<b>Figura 9.</b> Estrutura de porfirinas com um substituinte meso-arila e indicação das possíveis posições de substituição no grupo arila (orto, meta e para). ....	44
<b>Figura 10.</b> Estrutura química geral dos organossilanos, em que $R^1$ é um substituinte alquila, formando um grupo alcóxi hidrolisável, e $R^2$ é um grupo organofuncional. ....	46
<b>Figura 11.</b> Soluções preparadas para obtenção da curva analítica do corante rodamina B. ....	51
<b>Figura 12.</b> Foto do interior da câmara ultravioleta-visível utilizada nos testes fotocatalíticos e identificação dos seus principais componentes, em que 1 = lâmpadas UVC; 2 = lâmpada de LED; 3= reatores catalíticos; 4 = ventilação/ entrada de ar; 5 = entrada e saída de água do banho termostático. ....	52

<b>Figura 13.</b> Esquema resumido da sequência das etapas experimentais, técnicas de caracterização utilizadas e codificação das amostras .....	53
<b>Figura 14.</b> Padrão de DRX para a amostra de dióxido de titânio comercial P25 e a posição dos picos de difração referentes às fichas cristalográficas para as fases anatásio (PDF 21-1272) e rutilo* (PDF 21-1276) .....	58
<b>Figura 15.</b> Padrão de DRX para a amostra dióxido de titânio sintetizada pelo CTNano e a posição dos picos de difração referentes à ficha cristalográfica para a fase anatásio (PDF 21-1272).....	59
<b>Figura 16.</b> Espectros Raman das amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) comercial (P25) e de síntese fornecida pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG (TiO <sub>2</sub> CT).....	60
<b>Figura 17.</b> (“a” e “d”) imagens de MET; (“b” e “e”) imagens de alta resolução (HRTEM); (“c” e “f”) padrão de difração de elétrons para as amostras P25 e TiO <sub>2</sub> CT .....	61
<b>Figura 18.</b> Espectro de EDS para as amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) comercial (P25) e de síntese fornecida pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG (TiO <sub>2</sub> CT).....	63
<b>Figura 19.</b> Espectro de infravermelho (ATR) para as amostras P25 e TiO <sub>2</sub> CT entre 400-4000 cm <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figura 20.</b> Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a) P25 e (c) TiO <sub>2</sub> CT e espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b) P25 e (d) TiO <sub>2</sub> CT.....	64
<b>Figura 21.</b> (a) solução aquosa incolor contendo o precursor oxalato niobato de amônio hidratado e (b) solução aquosa amarela obtida após a adição do peróxido de hidrogênio.....	65
<b>Figura 22.</b> Padrão de DRX da amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico. (Ficha cristalográfica PDF N° 28-317).....	66
<b>Figura 23.</b> Espectro Raman da amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico. ....	67
<b>Figura 24.</b> (a) imagens de MET; (b) imagens de alta resolução HRTEM e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico.....	68
<b>Figura 25.</b> Espectro de infravermelho (ATR) para a amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico entre 400 e 4000 cm <sup>-1</sup> .....	69
<b>Figura 26.</b> Espectro de EDS para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) sintetizada pelo método hidrotérmico.....	70
<b>Figura 27.</b> (a) Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk.....	70

<b>Figura 28.</b> Espectros de infravermelho (ATR) para as amostras de <b>(a)</b> dióxido de titânio (AT-P25 e AT-TiO <sub>2</sub> CT) e <b>(b)</b> pentóxido de nióbio (AT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) obtidas após o processo de ativação superficial com hidróxido de sódio (NaOH) entre 400 e 4000 cm <sup>-1</sup> .....	73
<b>Figura 29.</b> Curvas TG obtidas para as amostras (a) P25 e AT-P25; (b) TiO <sub>2</sub> CT e AT-TiO <sub>2</sub> CT; e (c) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e AT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no intervalo de temperatura de 30-600 °C sob atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . .....	75
<b>Figura 30.</b> Estrutura química do 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) .....	76
<b>Figura 31.</b> Possíveis modos de ligação do APTES à superfície do óxido (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ou TiO <sub>2</sub> ): (a) por um grupo alcóxi; (b) por dois grupos alcóxi; (c) por 3 grupos alcóxi e (d) ligação inversa ao grupo amina (NH <sub>2</sub> ).....	77
<b>Figura 32.</b> Espectros de infravermelho (ATR) na faixa de 400-4000 cm <sup>-1</sup> para as amostras funcionalizadas (a) APTES-P25 e APTES-TiO <sub>2</sub> CT; (b) APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .....	79
<b>Figura 33.</b> Representação da polimerização horizontal da molécula do 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) na superfície dos óxidos metálicos (TiO <sub>2</sub> ou Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ). .....	80
<b>Figura 34.</b> (“a” e “d”) imagens de MET; (“b” e “e”) imagens de alta resolução (HRTEM); (“c” e “f”) padrão de difração de elétrons para as amostras APTES-P25 e APTES-TiO <sub>2</sub> CT.....	81
<b>Figura 35.</b> Representação da polimerização vertical que pode ocorrer entre as moléculas de APTES durante o acoplamento à superfície do óxido metálico (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ou TiO <sub>2</sub> ).....	82
<b>Figura 36.</b> (a) imagem de MET; (b) imagem de alta resolução (HRTEM) e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ;.....	82
<b>Figura 37.</b> Espectro de EDS para as <b>(a)</b> amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) (APTES-P25 e APTES-TiO <sub>2</sub> CT) e <b>(b)</b> para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), obtidas após a funcionalização superficial com o 3-aminopropiltriétoxissilano .....	84
<b>Figura 38.</b> Espectros Raman das amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) funcionalizadas (APTES-P25 e APTES-TiO <sub>2</sub> CT).....	85
<b>Figura 39.</b> Espectro Raman da amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> funcionalizada com o APTES e imagem de microscopia óptica (50X) da amostra analisada. ....	85
<b>Figura 40.</b> Curvas TG e DTA para as amostras (a) APTES-P25; (b) APTES-TiO <sub>2</sub> CT e (c) APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para a faixa de temperatura ente 30-600 °C sob atmosfera de gás inerte. ....	86
<b>Figura 41.</b> Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a) APTES- P25, (c) APTES-TiO <sub>2</sub> CT e (e) APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b) APTES- P25, (d) APTES-TiO <sub>2</sub> CT e (f) APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	88

<b>Figura 42. a)</b> À esquerda solução amarelada obtida imediatamente após a adição de todos os reagentes do Teste de Kaiser sem aquecimento à suspensão com o material de interesse e à esquerda solução azulada após o aquecimento, indicando resultado positivo; e <b>(b)</b> estrutura química da púrpura de Ruhemann. ....	89
<b>Figura 43.</b> Espectros UV-Vis das soluções obtidas após a realização do Teste de Kaiser com as amostras funcionalizadas: APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , APTES-P25 e APTES-TiO <sub>2</sub> CT.....	90
<b>Figura 44.</b> Estrutura química da porfirina base livre 5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil) porfirinato (H <sub>2</sub> T4SPP <sup>4-</sup> ).....	91
<b>Figura 45.</b> Representação esquemática dos possíveis modos de ancoragem da porfirina H <sub>2</sub> T4SPP <sup>4-</sup> à superfície do óxido funcionalizado. Figura adaptada de Vaz e Pérez-Lorenzo (2023). <sup>18</sup> .....	92
<b>Figura 46.</b> (a) Amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico apresentando coloração branca e (b) amostra H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtida após a etapa de imobilização da porfirina H <sub>2</sub> T4SPP <sup>4-</sup> apresentando a coloração rosa. ....	93
<b>Figura 47.</b> Espectros UV-Vis das soluções obtidas após o teste de lixiviação realizado para as amostras (a) H <sub>2</sub> T4SPP@P25; (b) H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT e (c) H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em solução de NaOH (pH 11), solução de HCl (pH 2), solução de rodamina B (1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ) e em acetonitrila. ....	94
<b>Figura 48.</b> Espectros de infravermelho (ATR) na faixa de 400-4000 cm <sup>-1</sup> obtidos para as amostras (a) H <sub>2</sub> T4SPP@P25 e H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT; e (b) H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	96
<b>Figura 49.</b> (“a” e “d”) imagens de MET; (“b” e “e”) imagens de alta resolução (HRTEM); (“c” e “f”) padrão de difração de elétrons para as amostras H <sub>2</sub> T4SPP@P25 e H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT. ....	97
<b>Figura 50.</b> (a) imagem de MET; (b) imagem de alta resolução (HRTEM) e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ;.....	98
<b>Figura 51.</b> Espectro de EDS para (a) as amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) (H <sub>2</sub> T4SPP@P25 e H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT) e (b) para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), obtidas após a imobilização da porfirina. ....	99
<b>Figura 52.</b> Espectros Raman das amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) após a imobilização da porfirina H <sub>2</sub> T4SPP <sup>4-</sup> (H <sub>2</sub> T4SPP@P25 e H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT).....	99
<b>Figura 53.</b> Espectro Raman do híbrido obtido após a imobilização da porfirina H <sub>2</sub> T4SPP <sup>4-</sup> ao Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e imagem de microscopia óptica (50X) da amostra analisada.....	100
<b>Figura 54.</b> Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a) H <sub>2</sub> T4SPP@P25, (c) H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT e (e) H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , e espectro de absorção em	

função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b) H <sub>2</sub> T4SPP@P25, (d) H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT e (f) H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	101
<b>Figura 55.</b> Esquema de alinhamento de bandas dos semicondutores e orbitais HOMO e LUMO da porfirina, característico de heterojunções do tipo II. ....	102
<b>Figura 56.</b> Estrutura química do corante rodamina B (RhB). ....	103
<b>Figura 57.</b> (a) Espectros UV-Vis das soluções de rodamina B em concentrações previamente definidas (item 4.8.) e (b) curva analítica para a rodamina B no comprimento de onda de 554 nm. ....	104
<b>Figura 58.</b> Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz UVC para as amostras: (a) P25; (b) APTES-P25 e (c) H <sub>2</sub> T4SPP@P25; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados. ....	106
<b>Figura 59.</b> Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz UVC para as amostras: (a) TiO <sub>2</sub> CT; (b) APTES-TiO <sub>2</sub> CT e (c) H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados. ....	107
<b>Figura 60.</b> Esquema representativo da transferência de elétrons e buracos entre as fases rutilo e anatásio na fotocatalise em amostras compostas por uma mistura dessas fases cristalinas do TiO <sub>2</sub> . ....	108
<b>Figura 61.</b> Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz UVC para as amostras: (a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (b) APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados. ....	109
<b>Figura 62.</b> Eficiência de degradação da RhB (%) para os FC utilizados nos testes fotocatalíticos em luz UVC. ....	110
<b>Figura 63.</b> Esquema representativo da transferência de elétrons e buracos entre as bandas do semicondutor e os orbitais HOMO e LUMO da porfirina após a excitação da porfirina pela incidência de radiação na região do visível. ....	111
<b>Figura 64.</b> Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz visível (LED Branco) para as amostras: (a) P25; (b) APTES-P25 e (c) H <sub>2</sub> T4SPP@P25; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados. ....	113



<b>Figura 65.</b> Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz visível (LED Branco) para as amostras: (a) TiO <sub>2</sub> CT; (b) APTES-TiO <sub>2</sub> CT e (c) H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> CT; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodaminina B em função do tempo para os catalisadores testados. .....	115
<b>Figura 66.</b> Reação de fotodegradação da rodaminina B desenvolvida por radicais hidroxila proposta por Silvestri et al. (2022) <sup>4</sup> onde são apresentados alguns subprodutos provenientes da fotodegradação da RhB.....	116
<b>Figura 67.</b> Reação de N-Desetilação desencadeada por espécies reativas de oxigênio (oxigênio singleto), levando à formação de um subprodutos de degradação da rodaminina B. Adaptado de Silvestri et al. (2022) <sup>4</sup> .....	117
<b>Figura 68.</b> Esquema representativo da transferência de elétrons entre o orbital LUMO da porfirina e a banda de condução do semiconductor após a excitação da porfirina pela incidência de radiação na região do visível.....	119
<b>Figura 69.</b> Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz visível (LED Branco) para as amostras: (a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (b) APTES-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodaminina B em função do tempo para os catalisadores testados. .....	120
<b>Figura 70.</b> Esquema representativo da inibição da transferência de elétrons entre o orbital LUMO da porfirina e a banda de condução do semiconductor devido a multicamada de organossilano. ....	122
<b>Figura 71.</b> Eficiência de degradação da RhB (%) para os FC utilizados nos testes fotocatalíticos sob luz visível. ....	122
<b>Figura 72.</b> Espectro de EDS para as amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) (AT-P25 e AT-TiO <sub>2</sub> CT) obtidas após ativação com NaOH.....	133
<b>Figura 73.</b> Espectros Raman (532 nm) das amostras de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) ativadas (AT-P25 e AT-TiO <sub>2</sub> CT).....	133
<b>Figura 74.</b> Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a) AT-P25 e (c) AT-TiO <sub>2</sub> CT; e espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b) AT-P25, (d) AT-TiO <sub>2</sub> CT .....	134
<b>Figura 75.</b> Espectro de EDS para as amostras de para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (AT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), obtidas após ativação com NaOH.....	135

<b>Figura 76.</b> Espectro Raman (532 nm) da amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ativada com hidróxido de sódio. .....	135
<b>Figura 77.</b> (a) Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para a amostra AT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para a amostra AT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	136

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Indexação dos anéis de difração observados no padrão de difração de elétrons das amostras P25 e TiO <sub>2</sub> CT .....	62
<b>Tabela 2.</b> Indexação dos anéis de difração observados no padrão de difração de elétrons da amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .....	68
<b>Tabela 3.</b> Áreas da banda de OH observada no espectro de infravermelho entre 2700-3800 cm <sup>-1</sup> para as amostras pré e pós ativação superficial com hidróxido de sódio e valores para a proporção entre as áreas da banda de OH dada por A1/A2, onde A1 refere-se à área do material de partida e A2 à área do material ativado. ....	74
<b>Tabela 4.</b> Quantidade inicial de porfirina em mol utilizada na etapa de imobilização, quantidade em mol de porfirina lixiviada em água destilada e em álcool etílico, resultado do loading para as amostras H <sub>2</sub> T4SPP@P25, H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES	3-aminopropiltrietoxissilano
ATR	Reflectância total atenuada (do inglês Attenuated total reflection)
BC	Banda de condução
BP	Banda proibida
BV	Banda de valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CTNano	Centro de tecnologia em nanomateriais da UFMG
DTA	Análise térmica diferencial (do inglês Differential Thermal Analysis)
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (do inglês Energy-dispersive spectroscopy)
E <sub>f</sub>	Nível de Fermi
E <sub>g</sub>	Energy Gap
EUA	Estados Unidos da América
EY	Amarelo eosina (do inglês Eosin yellow)
DRS	Espectroscopia UV-Vis de Reflectância Difusa (do inglês Diffuse reflectance spectroscopy)
FC	Fotocatalisador
FHE	Fotocatálise heterogênea
HO <sub>2</sub> ·	Radical hidroperóxido
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês High Resolution Transmission Electron Microscopy)
H <sub>2</sub> T <sub>4</sub> SPP <sup>4-</sup>	5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil) porfirinato
ICDD	International Centre for Diffraction Data
LCPNano	Laboratório de caracterização e processamento de nanomateriais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MDF	Medium Density Fiberboard
O <sub>2</sub> · <sup>-</sup>	Radical superóxido
OH·	Radical hidroxila
P25	Dióxido de titânio comercial
POA	Processo oxidativo avançado

RhB	Rodamina B
TG	Termogravimetria
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	24
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	27
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	27
<b>3.1. Propriedades elétricas dos sólidos</b> .....	27
<b>3.2. Semicondutores do tipo “n” e “p”</b> .....	30
<b>3.3. Fotocatálise Heterogênea</b> .....	32
<b>3.4. Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	35
<b>3.5. Nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b> .....	37
<b>3.6. Porfirinas como fotossensibilizadores</b> .....	41
<b>3.7. Funcionalização superficial com organossilanos</b> .....	45
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	47
<b>4.1. Materiais de partida</b> .....	47
<b>4.2. Síntese do pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b> .....	47
<b>4.3. Ativação superficial com hidróxido de sódio</b> .....	48
<b>4.4. Funcionalização superficial com 3-aminopropiltriétoxissilano</b> .....	48
<b>4.5. Imobilização da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup></b> .....	49
<b>4.6. Teste de lixiviação da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup></b> .....	50
<b>4.7. Teste de Kaiser – Determinação de amina livre</b> .....	50
<b>4.8. Obtenção da curva analítica da rodamina B</b> .....	50
<b>4.9. Testes fotocatalíticos</b> .....	51
<b>4.10. Técnicas de caracterização</b> .....	53
4.10.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho .....	53
4.10.2. Espectroscopia Raman .....	54
4.10.3. Termogravimetria (TG).....	54
4.10.4. Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis) .....	54
4.10.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	54

4.10.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
4.10.7.	Difração de Raios-X (DRX).....	55
4.10.8.	Espectroscopia UV-Vis de Reflectância Difusa (DRS).....	55
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>57</b>
<b>5.3.</b>	<b>Ativação superficial dos semicondutores com hidróxido de sódio .....</b>	<b>71</b>
<b>5.4.</b>	<b>Funcionalização superficial, dos materiais ativados, com 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES). .....</b>	<b>76</b>
<b>5.5.</b>	<b>Imobilização da porfirina H<sub>2</sub>STPP<sup>4-</sup> aos óxidos funcionalizados .....</b>	<b>91</b>
<b>5.6.</b>	<b>Testes fotocatalíticos: estudo da degradação do corante rodamina B.....</b>	<b>103</b>
<b>5.6.1.</b>	<b>Testes fotocatalíticos em luz ultravioleta (UVC).....</b>	<b>105</b>
<b>5.6.2.</b>	<b>Testes em luz visível (LED BRANCO).....</b>	<b>112</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>123</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>125</b>
	<b>APÊNDICE A - Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio ativadas (AT-P25 e AT-TiO<sub>2</sub>CT).....</b>	<b>133</b>
	<b>APÊNDICE B - Caracterização das nanoestruturas de pentóxido de nióbio ativadas (AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).....</b>	<b>135</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição e a contaminação de recursos naturais são alguns dos problemas mais graves enfrentados atualmente pela sociedade moderna, os quais representam um grande risco para a saúde pública, fauna e flora, e contribuem para a deterioração de recursos essenciais à vida como, por exemplo, a água.<sup>1,2</sup> A poluição e/ou contaminação de corpos hídricos, sobretudo os de água doce (águas superficiais ou subterrâneas), tornaram-se mais críticas nos últimos anos devido ao aumento do despejo de rejeitos domésticos, como lixo comum e esgoto, e de rejeitos industriais e agrícolas sem tratamento prévio em locais inapropriados, o que se deve principalmente ao crescimento populacional e ao acelerado desenvolvimento industrial.<sup>1,3-5</sup>

Como consequência, observa-se a presença de contaminantes nocivos ao meio ambiente e à saúde humana nessas matrizes ambientais, como, por exemplo, corantes, metais pesados, agroquímicos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, polímeros, entre outros. Esses contaminantes podem afetar a disponibilidade deste recurso natural para o consumo animal e humano, bem como tornar o tratamento de água e efluentes um desafio complexo, já que cada tipo de contaminante possui propriedades e características próprias.<sup>1,3-5</sup>

Os corantes orgânicos, por exemplo, são substâncias amplamente utilizadas em indústrias têxteis, de papéis, de couro, alimentos, plásticos, cosméticos e borracha. Embora desempenhem um papel importante na produção de diversos produtos utilizados diariamente pela população em geral, podem apresentar efeitos cancerígenos e/ou mutagênicos. Além disso, observa-se que a estabilidade química de alguns tipos de corantes dificulta sua degradação, tornando essas substâncias um risco ambiental e sanitário quando descartadas de maneira incorreta.<sup>1,2,6</sup> Desse modo, é de grande importância o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a remoção ou a diminuição do despejo destes rejeitos em corpos hídricos.<sup>2,3</sup>

A degradação e a remoção deste tipo de contaminante, quando presente na água, podem ser realizadas empregando-se tecnologias convencionais que se baseiam em processos físicos ou químicos, como a floculação, coagulação, eletrocoagulação, osmose reversa, filtração por membrana, adsorção em carvão ativado ou redução catalítica, que podem ser empregados individualmente ou de forma combinada.<sup>1-4,7-9</sup> No entanto, algumas técnicas convencionais são incapazes de remover alguns tipos de contaminantes e não são destrutivas, o que significa que os contaminantes orgânicos são apenas transferidos para o lodo, originando assim um novo tipo de resíduo a ser tratado. Logo, torna-se necessário desenvolver estratégias de tratamento



adicionais, o que pode tornar o processo mais caro, demorado e sujeito a mais problemas operacionais.<sup>1,4,7-10</sup>

Diante disso, é cada vez maior o interesse global em desenvolver técnicas e abordagens mais simples, rápidas, baratas, com baixo consumo de energia, alta eficiência e que não resultem em qualquer tipo de poluição secundária.<sup>2,4</sup> As abordagens baseadas em processos oxidativos avançados (POAs), como aquelas empregando a fotocatalise heterogênea (FHE), por exemplo, vêm ganhando grande destaque e se apresentam como potenciais tecnologias alternativas às convencionais, pois além de serem de fácil aplicação, também permitem a reutilização do fotocatalisador (FC) empregado e não geram novos resíduos sólidos a serem tratados.<sup>1,4,7-9,11</sup>

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia ecológica de purificação ambiental que pode ser aplicada na degradação de diferentes tipos de contaminantes por meio da utilização da luz solar ou radiação ultravioleta.<sup>12</sup> Dentre os catalisadores que vem sendo amplamente estudados e empregados em processos fotocatalíticos, nas últimas duas décadas destacaram-se os óxidos metálicos semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), o óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), devido à boa eficiência fotocatalítica destes óxidos.<sup>2,4,6,13,14</sup>

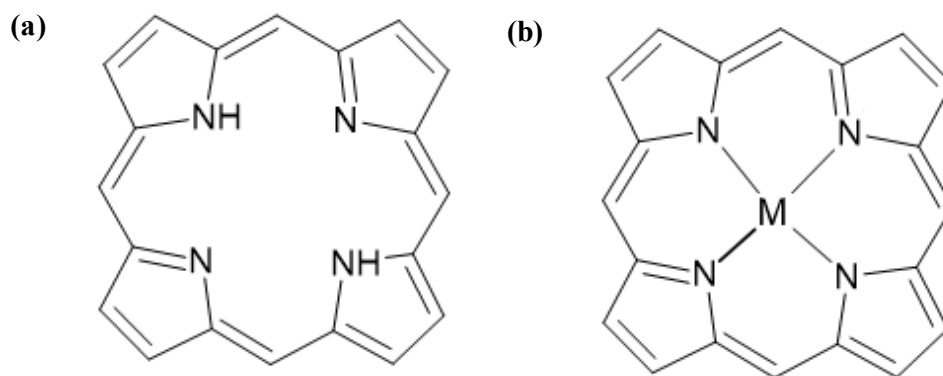
O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), que serão foco do presente trabalho, são óxidos semicondutores que possuem características e propriedades semelhantes, importantes para a aplicação em processos de decomposição de contaminantes orgânicos utilizando-se a FHE, como a boa estabilidade química<sup>1,3,9,15,16</sup> e térmica<sup>7</sup>, fácil ativação por luz ultravioleta<sup>3</sup>, presença de centros redox, atoxicidade<sup>1,3,7,9,14,15</sup>, fotoestabilidade<sup>1</sup>, biocompatibilidade<sup>14</sup>, baixo custo<sup>14-17</sup> e boa disponibilidade.<sup>9,14</sup>

Contudo, mesmo que o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentem as vantagens anteriormente expostas, são observadas limitações que restringem e tornam pouco atrativa economicamente a aplicação destes materiais em processos em larga escala. Dentre estas limitações encontra-se a necessidade da utilização de radiação ultravioleta (UV), fato que se dá em consequência do amplo band gap destes óxidos, que corresponde a 3,2 eV para o  $\text{TiO}_2$  e 3,5 eV para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o que impede a absorção na região da luz visível e, conseqüentemente, restringe o aproveitamento da energia solar, já que apenas aproximadamente 5% da luz solar é composta pela radiação UV. Além disso, o band gap apresentado por estes óxidos pode ocasionar uma alta taxa de

recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados e, conseqüentemente, a diminuição da sua eficiência fotocatalítica.<sup>1-4,6,7,9,15-19</sup>

Diante disso, estratégias como o acoplamento de semicondutores, dopagem com metais e não metais, nanoestruturação, formação de uma heterojunção semicondutora, uso de co-catalisadores e a fotossensibilização destes FC derivados de óxidos metálicos, vêm sendo estudadas a fim de superar estas limitações e, assim, aumentar a sua estabilidade, expandir a absorção para a região da luz visível e aumentar a sua eficiência fotocatalítica.<sup>1,7,9,15,18,20-22</sup>

O processo de fotossensibilização com moléculas orgânicas é uma estratégia interessante que pode ser realizada utilizando-se, por exemplo, porfirinas ou metaloporfirinas (Figura 1), que são substâncias que possuem um amplo sistema  $\pi$  conjugado que permite que ocorra a absorção de energia na região da luz visível e uma maior separação de cargas, podendo originar fotocatalisadores mais eficientes. Entretanto, híbridos compostos por óxidos metálicos e porfirinas comumente podem apresentar baixa estabilidade, sobretudo, sob variações de pH, devido a problemas relacionados com a ligação interfacial entre os dois materiais, o que pode provocar a perda do fotocatalisador orgânico durante o processo de interesse.<sup>2,7,9,18,22-25</sup>



**Figura 1.** Estrutura química geral das (a) porfirinas e das (b) metaloporfirinas, em que M representa o centro metálico.

A alteração de propriedades superficiais dos óxidos metálicos tem sido um caminho alternativo que pode ser adotado com o intuito de aumentar a estabilidade física desses híbridos. Neste sentido, destaca-se, por exemplo, a funcionalização superficial dos semicondutores utilizando-se moléculas orgânicas com grupos funcionais que permitem sua interação simultânea com o óxido metálico e a (metalo)porfirina, assim, formando uma “ponte” entre os dois catalisadores de interesse.<sup>25</sup>

À vista disso, a obtenção de híbridos entre semicondutores e fotossensibilizadores que sejam mais estáveis e a crescente possibilidade de controlar propriedades superficiais de materiais tecnologicamente relevantes, como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , abrem novas perspectivas para setores econômicos importantes atualmente, como o da microeletrônica, de sensores e biossensores, de células fotovoltaicas, da indústria farmacêutica etc, bem como para o desenvolvimento de novas estratégias de remediação ambiental.<sup>26</sup>

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu na síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de híbridos porfirina@ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e porfirina@ $\text{TiO}_2$ . Teve-se como objetivos específicos:

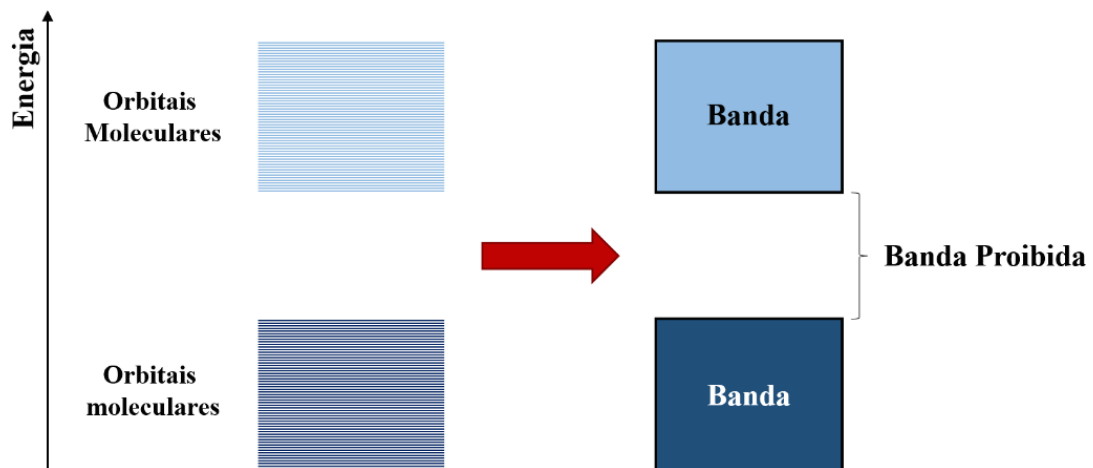
- i) Caracterização físico-química e óptica de nanoestruturas de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) utilizadas como materiais de partida.
- ii) Obtenção e caracterização de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com superfície modificada com (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES).
- iii) Obtenção dos híbridos por imobilização da porfirina base livre 5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil)porfirinato ( $\text{H}_2\text{T4SPP}^{4-}$ ) na superfície das nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$  modificadas.
- iv) Estudo da atividade fotocatalítica dos híbridos obtidos na fotodegradação do corante rodamina B sob luz ultravioleta e visível.

## 3. REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1. Propriedades elétricas dos sólidos

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a sua condutividade elétrica em condutores, semicondutores, isolantes ou supercondutores.<sup>27</sup> Para que haja uma melhor compreensão acerca dos mecanismos envolvidos na condução elétrica e da classificação dada, é necessário estudar e conhecer características físicas e eletrônicas destes materiais.<sup>28</sup>

Os sólidos cristalinos podem ser considerados uma união de uma quantidade virtualmente infinita de átomos, nos quais há a contribuição de um número elevado de orbitais atômicos. Em consequência disso, têm-se que a sobreposição desse grande número de orbitais atômicos produz orbitais moleculares não degenerados com energias muito próximas, logo, ocorre a formação de “bandas” virtualmente contínuas. Essas bandas formadas podem ainda ser classificadas de acordo com o tipo de orbital atômico que as originaram, assim, é possível formar, por exemplo, bandas do tipo “s”, “p” e “d”.<sup>27,28</sup> Além disso, devido à diferença energética entre os orbitais do nível de valência dos átomos envolvidos, ocorre a formação de falhas entre as bandas, que ficam separadas por uma região vazia (sem orbitais) denominada banda “proibida” (BP) (Figura 2).<sup>27,28</sup>



**Figura 2.** Representação simplificada da formação das bandas a partir da sobreposição dos orbitais moleculares.

Informações acerca da ocupação dos orbitais que constituem as bandas podem ser obtidas por meio da distribuição de Fermi-Dirac (Equação 1), que é semelhante à distribuição de Boltzman, mas com a restrição de que apenas dois elétrons podem ocupar cada subnível.<sup>28</sup>

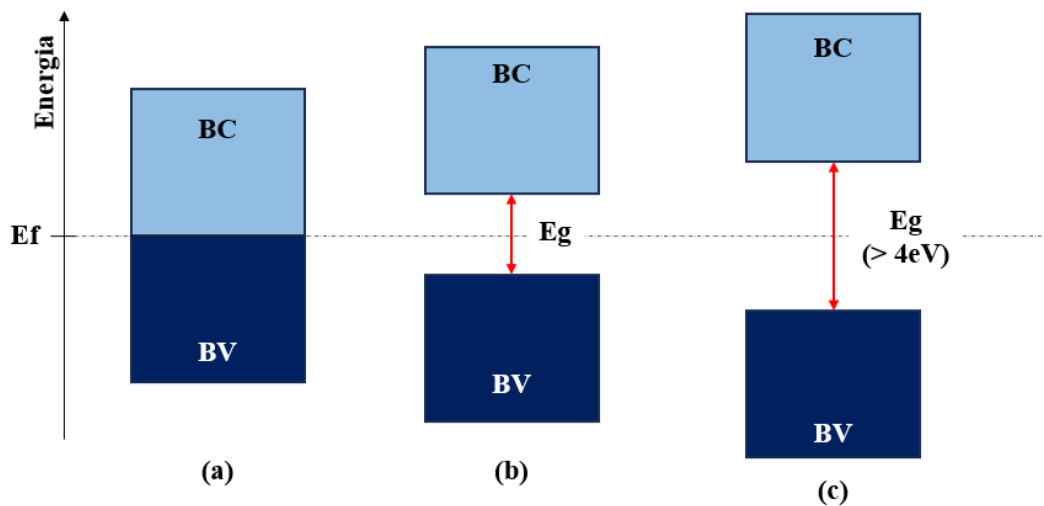
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/kT}} \quad (\text{Equação 1 - Distribuição de Fermi-Dirac})$$

em que, têm-se que  $f(E)$  é a probabilidade de ocupação de um estado com energia  $E$  após o equilíbrio termodinâmico,  $E$  é a energia do estado,  $T$  é a temperatura absoluta do sistema em Kelvin,  $k$  é a constante de Boltzman e  $\mu$  representa o potencial químico total dos elétrons.

Em relação à distribuição de Fermi-Dirac, têm-se que quando  $E=\mu$  a probabilidade de o nível estar ocupado é de 50%. Quando essa condição é atendida, o nível é chamado de “Nível de

Fermi” ( $E_f$ ) e têm-se que  $E=E_f$ , sendo que este nível pode estar localizado em uma região de banda proibida, logo, trata-se de um nível considerado hipotético, ou seja, que não necessariamente está ligado a um nível real.<sup>28</sup>

O  $E_f$  é importante no que diz respeito à caracterização de materiais, pois auxilia na predição e entendimento do seu comportamento elétrico. Dito isso, tem-se que por definição, a banda vazia de menor energia e localizada acima do nível de Fermi é denominada banda de condução (BC), enquanto a banda ocupada de maior energia e localizada abaixo do nível de Fermi é denominada banda de valência (BV). A diferença de energia entre a BC e a BV corresponde ao band gap ( $E_g$ , do inglês **E**nergy **g**ap), sendo este delimitado pela largura da BP (Figura 3).<sup>19,27,28</sup>



**Figura 3.** Representação do diagrama de bandas dos sólidos (a) condutores; (b) semicondutores e (c) isolantes. Em que BV= banda de valência; BC= banda de condução;  $E_f$ = nível de Fermi (298k);  $E_g$  = energia referente ao band gap. Figura adaptada de Bacarro e Gutz<sup>28</sup>.

Em materiais condutores observam-se bandas largas e uma sobreposição da BV e da BC, o que se deve à energia semelhante dos níveis de maior energia da BV e de menor energia da BC (Figura 3.a). Neste caso, o  $E_f$  está localizado na região de sobreposição das bandas e os elétrons conseguem transitar entre a BV e a BC, de forma que à temperatura ambiente (298 K) ambas as bandas se encontram parcialmente preenchidas. Desta forma, quando o material é submetido a um campo elétrico torna-se possível realizar o transporte de cargas.<sup>28</sup> Em outra definição, são considerados condutores aqueles materiais que apresentam uma diminuição da sua condutividade elétrica com o aumento da temperatura.<sup>27</sup>

Em materiais isolantes, o  $E_f$  encontra-se dentro de uma banda proibida larga, com band gap maior que 4 eV, o que faz com que o  $E_f$  esteja afastado de ambas as bandas e de qualquer nível

com capacidade de transportar cargas (Figura 3.c). Assim, os elétrons da BV ficam isolados no material e não conseguem mover-se mesmo quando submetidos a um campo elétrico, ou seja, o material não apresenta condutividade elétrica..<sup>27,28</sup>

Os materiais semicondutores, por sua vez, possuem um band gap pequeno e inferior a 4 eV, sendo que para os semicondutores intrínsecos o  $E_f$  está localizado aproximadamente no centro da banda proibida ( $E_f = \frac{1}{2} E_g$ ) (Figura 3.b). Logo, alguns níveis inferiores da BC são acessíveis aos elétrons contidos em níveis superiores da BV à temperatura ambiente (298 K) após a sua excitação. Após a excitação dos elétrons, os subníveis pertencentes à BC tornam-se transportadores de carga ( $e^-$ ) e o nível com a vacância na BV transformam-se em lacunas ( $h^+$ ), comumente chamadas de buracos.<sup>28</sup> Além disso, pode-se definir os semicondutores como materiais que apresentam um aumento na condutividade elétrica com o aumento da temperatura.<sup>27,29</sup>

Geralmente, têm-se que a banda de condução dos óxidos metálicos semicondutores são formadas pelos orbitais d (metais com configuração  $d^0$ ) do átomo metálico e a banda de valência é constituída pelos orbitais 2p dos átomos de oxigênio.<sup>6,30</sup>

Os supercondutores são considerados uma classe especial de materiais condutores e corresponde àqueles materiais que apresentam resistência elétrica zero abaixo de uma determinada temperatura crítica.<sup>27</sup>

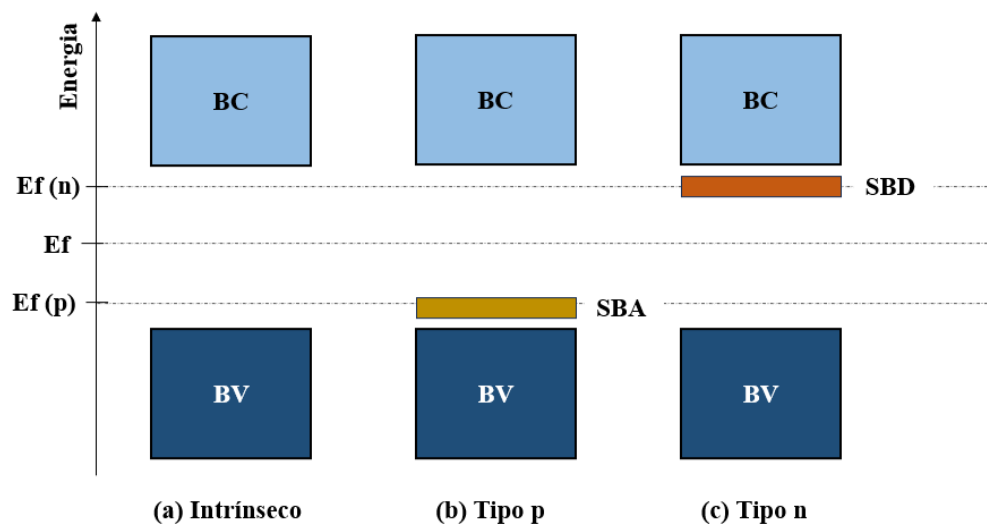
### 3.2. Semicondutores do tipo “n” e “p”

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos quando a formação do par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ) ocorre puramente por excitação térmica e o seu comportamento elétrico é correspondente ao do material puro (Figura 4.a). Em equilíbrio térmico a concentração de elétrons e buracos é mantida.<sup>28,31</sup> A condutividade de óxidos metálicos semicondutores pode ser afetada pela produção de portadores livres, sendo eles elétrons ou buracos, assim, a partir do tipo de portador gerado pode-se classificar estes materiais como semicondutores extrínsecos do tipo “n” ou “p”.<sup>28,29,31</sup>

Os semicondutores do tipo n apresentam elétrons excedentes que se encontram fracamente ligados aos seus átomos, assim, podem ser facilmente ionizados e excitados para a BC do semicondutor, gerando uma sub-banda doadora de elétrons (SBD) abaixo da BC (Figura 4.c). Entretanto, têm-se que a sub-banda gerada não representa estados eletrônicos acessíveis na

banda proibida, mas sim a existência de elétrons que podem ser mais facilmente transferidos para estados nos quais ocorrem o transporte de cargas. Portanto, em semicondutores do tipo “n” os transportadores de carga são em sua maioria elétrons ( $e^-$ ).<sup>28,29</sup>

Em contrapartida, os semicondutores do tipo “p” são gerados pela inserção de níveis aceptores de elétrons após a dopagem com átomos que possuem uma quantidade menor de elétrons de valência, gerando uma sub-banda aceptora de elétrons (SBA) acima da BV (Figura 4.b). Neste caso, os transportadores de elétrons são os buracos ( $h^+$ ). Em ambos os tipos de semicondutores extrínsecos têm-se que ainda há uma contribuição dos transportadores intrínsecos, que pode aumentar com o aumento da temperatura.<sup>28,29</sup>



**Figura 4.** Representação do diagrama de bandas para semicondutores (a) intrínsecos, (b) extrínseco do tipo p e (c) extrínseco do tipo n. SBA = sub-banda aceptora; SBD= sub-banda doadora;  $E_f(n)$  = nível de Fermi do semicondutor do tipo n;  $E_f(p)$  = nível de Fermi do semicondutor do tipo p;  $E_f$  = nível de Fermi do semicondutor intrínseco. Figura adaptada de Bacarro e Gutz<sup>28</sup>

O nível de Fermi ( $E_f$ ) do semicondutor intrínseco encontra-se na metade da banda proibida e sofre um deslocamento em termos de energia de acordo com o tipo de semicondutor gerado, como pode-se observar na figura 4, o  $E_f$  torna-se mais próximo da borda da BC para semicondutores do tipo “n” ( $E_{f_n}$ ) e da BV para os do tipo “p” ( $E_{f_p}$ ).<sup>28,29</sup>

A dopagem de semicondutores é uma estratégia que pode ser utilizada para se obter semicondutores extrínsecos. Essa abordagem consiste na adição de uma concentração muito baixa de átomos que possuem uma quantidade maior ou menor de elétrons de valência do que o semicondutor original em sua rede cristalina.<sup>28</sup>

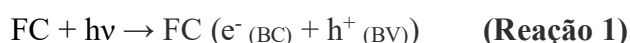
Alguns compostos de metais de transição, como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , podem ser classificados como semicondutores do tipo “n” naturalmente, ou seja, sem a necessidade de realizar o processo de dopagem destes materiais. Nestes casos, a estrutura de bandas típica de um semicondutor do tipo “n” é ocasionada pelas vacâncias de oxigênio observadas na estrutura cristalina destes materiais, o que pode ocasionar uma mudança do estado de oxidação dos cátions vizinhos para compensar o excesso de cargas positivas.<sup>27,32</sup>

### 3.3. Fotocatálise Heterogênea

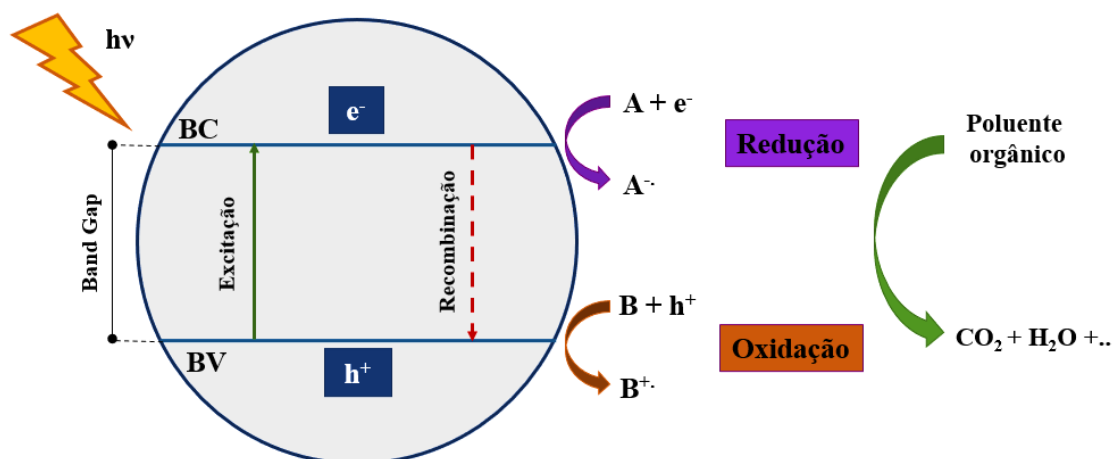
A fotocatalise heterogênea (FHE) é uma tecnologia de purificação ambiental considerada um processos oxidativo avançado (POA).<sup>2,9</sup> De forma geral, os POAs englobam métodos para geração de radical hidroxila, radical superóxido e outras espécies reativas de oxigênio, que são agentes oxidantes fortes capazes de reagir com os compostos orgânicos nocivos presentes na matriz de interesse, gerando produtos menos tóxicos ou atóxicos, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>4,9,10</sup>

A FHE utilizando semicondutores tem se mostrado promissora quando aplicada em processos como a produção de hidrogênio, reações de evolução de oxigênio, em processos visando a redução de dióxido de carbono na atmosfera, tratamento de águas residuais, fixação de nitrogênio, entre outros.<sup>18</sup>

No que diz respeito ao mecanismo pelo qual a FHE ocorre, de forma geral, têm-se que este processo inicia-se com a incidência de uma radiação eletromagnética da região do ultravioleta ou visível em um sistema contendo o FC, em suspensão ou imobilizado em diferentes substratos. Quando a radiação absorvida pelo FC possui energia maior ou igual ao seu band gap ( $E_g$ ), ocorre a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Conseqüentemente, gera-se uma região positiva ( $h^+$  - “buraco”) na BV e um região negativa ( $e^-$  - “elétron”) na BC (Reação 1), gerando um par elétron-buraco reativo e originando centros capazes de desencadear reações de redução e oxidação na superfície do semicondutor (Figura 5).<sup>1,4-6,8,11,14,15,18,19,25,33,34</sup>

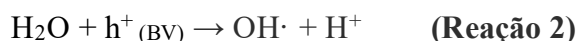




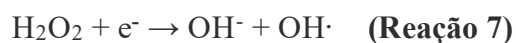
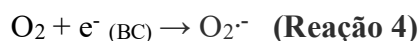


**Figura 5.** Esquema representativo da formação do par elétron-buraco e dos centros de redução e oxidação que se formam durante o processo de fotocatalise. Em que A e B representam moléculas orgânicas que sofrerão reações de redução e oxidação, formando as espécies reativas.

O semicondutor é ativado com a formação de espécies radicalares reativas. O buraco  $h^+$ , que possui carga positiva, pode reagir com moléculas orgânicas em reações de oxidação, como a água e/ou moléculas do tipo R-OH, produzindo radicais hidroxila ( $OH\cdot$ ) que são espécies altamente reativas e podem provocar a oxidação parcial de outras moléculas orgânicas (Reação 2), ou até mesmo mineralizá-las completamente, ou seja, realizar a conversão das moléculas orgânicas em  $CO_2$  e  $H_2O$  (Reação 3).<sup>1,4-6,13,14,18,19,32,34</sup>

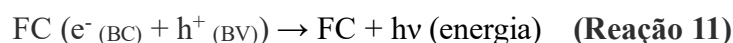


Por sua vez, o elétron excitado para a banda de condução ( $e^-$ ) pode ser utilizado em reações de redução, sendo capaz de reagir com o oxigênio dissolvido na solução, gerando radicais superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), hidroperóxido ( $HO_2\cdot$ ) e/ou peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que são espécies intermediárias que também podem gerar a produção de radicais hidroxila (Reações de 4 a 10).<sup>4-6,13,19</sup>





Há ainda a possibilidade de ocorrer a recombinação do par  $e^-/h^+$ , ou seja, o elétron pode retornar para a BV, processo que pode ocorrer com a liberação de energia em forma de radiativa ou não radiativa (Reação 11). Têm-se que a rápida recombinação do par  $e^-/h^+$  não é interessante para os processos fotocatalíticos e é considerada a sua principal limitação, pois impede que as cargas atinjam a superfície do sólido e promovam as reações de oxidação e redução necessárias para formação dos radicais e espécies químicas que irão reagir com o contaminante de interesse. Assim, caso ocorram rapidamente podem ocasionar na diminuição da eficiência do FC, já que as reações ocorrem prioritariamente na superfície do semicondutor.<sup>14,19,28,32</sup>



Sabe-se que para que essas reações ocorram efetivamente é essencial que se verifique uma correspondência entre as posições da BV e da BC com o potencial redox das reações de interesse que, neste caso, seriam as reações de formação dos radicais que irão interagir com a molécula do contaminante que deseja-se degradar.<sup>6</sup> Segundo Lizhuo *et al.* (2018)<sup>6</sup>, o potencial de redução da reação deve ser menor do que a borda inferior da BC do semicondutor, de forma que o elétron consiga ser transferido para o reagente, enquanto que o potencial de oxidação deve ser maior do que a BV do catalisador, garantindo que os buracos gerados na banda de valência possam interagir com os reagentes. Desta forma, ter uma estrutura de bandas e um band gap adequado são fatores determinantes para a aplicabilidade destes materiais em processos fotocatalíticos.

Contudo, mesmo que o FC seja capaz de gerar as espécies reativas que podem desencadear a degradação do contaminante de interesse, alguns parâmetros experimentais escolhidos para os testes fotocatalíticos também podem influenciar diretamente na sua eficiência, como o pH e a temperatura do meio, concentração do contaminante e do FC, a fonte de luz, a presença de contaminantes inorgânicos, entre outros.<sup>4,17,19</sup>

Sabe-se, por exemplo, que altas concentrações do catalisador podem diminuir a sua eficiência catalítica, o que se deve a alguns fatores, são eles: (i) bloqueio da penetração de luz no sistema devido ao aumento da opacidade da suspensão e aumento do espalhamento de luz e (ii) redução da área superficial disponível para absorção de luz devido à aglomeração das nanopartículas no sistema, o que pode causar a diminuição da densidade de sítios reativos

disponíveis e elétrons na superfície das partículas. Portanto, estudar a influência destes parâmetros é essencial. <sup>1,17</sup>

Em relação às características dos fotocatalisadores (FC), têm-se que alguns parâmetros são essenciais e podem influenciar significativamente na sua eficiência, como o tamanho de poros, morfologia, defeitos estruturais, tamanho de partículas, área superficial específica, natureza e quantidade de grupos superficiais, fases cristalinas e a vida útil do estado fotoexcitado, que são aspectos que estão diretamente relacionados com o aumento do contato do FC com o contaminante e com a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco. <sup>2,17,19,31</sup>

Segundo Di Liberto *et al.* (2021)<sup>20</sup>, um FC eficiente deve contemplar alguns requisitos importantes, como ter uma boa absorção na região da luz visível, baixa taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, alta mobilidade e boa separação dos pares elétron-buraco, bem como uma boa estabilidade química.

### **3.4. Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**

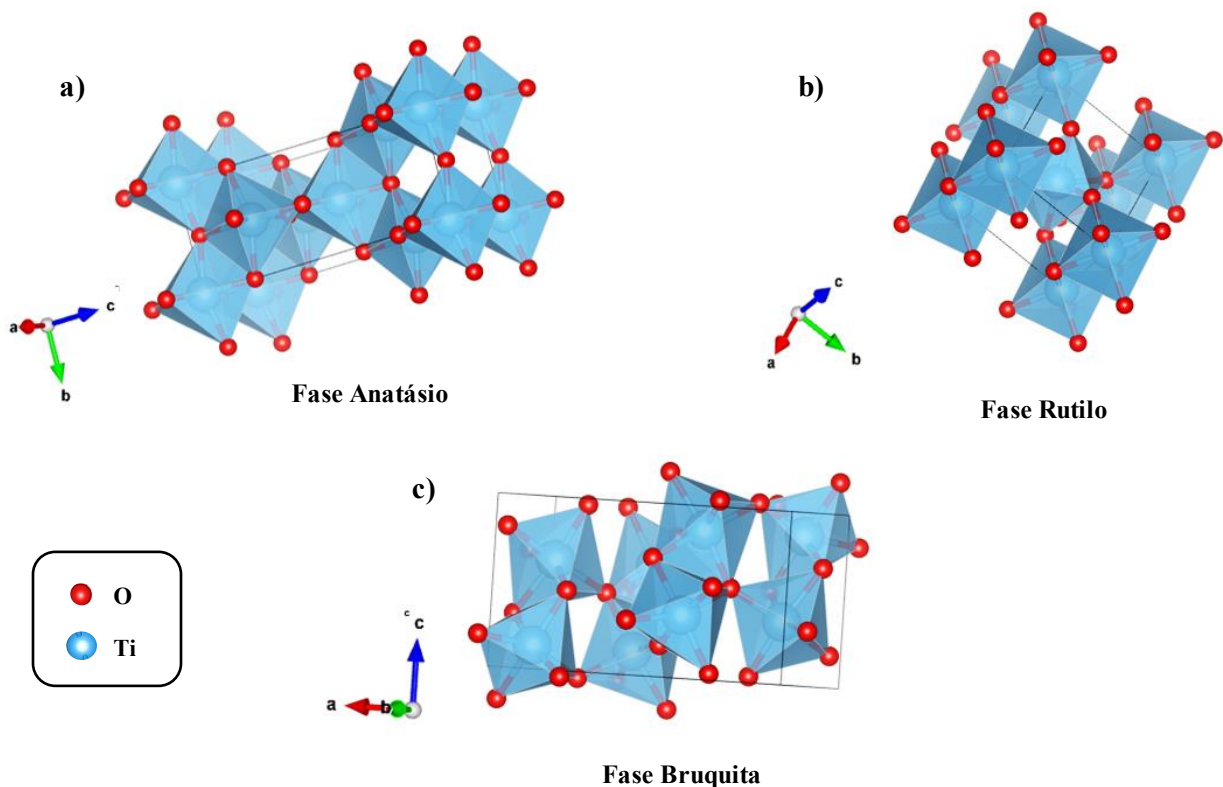
O Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de titânio na forma de TiO<sub>2</sub>, composto que pode ser extraído de minerais como a ilmenita, anatásio e rutilo. As reserva mais importante dos minerais ilmenita e rutilo situam-se na cidade de Mataraca, no estado da Paraíba. Dentre as aplicações possíveis para este material destaca-se o seu uso como pigmento branco para aumentar a opacidade de tintas, cosméticos, vernizes, plásticos e papéis. <sup>29,35</sup>

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um sólido branco cristalino que pode ser classificado como um semicondutor do tipo “n” e comumente apresenta band gap indireto entre 3,0 e 3,2 eV, o que significa que a luz ultravioleta ( $\lambda < 390$  nm) pode induzir a ocorrência de transições eletrônicas neste semicondutor, fato que pode ser uma limitação para determinadas aplicações deste material. <sup>15,18,21,22,29,32,34,36–38</sup>

As nanopartículas e filmes finos de TiO<sub>2</sub> podem ser obtidos experimentalmente por meio de diferentes métodos de síntese, como o sol-gel, hidrotérmico, anodização, solvotérmico, vapor químico e deposição em fase líquida, em que se tem os métodos sol-gel e hidrotérmico como os mais utilizados devido a sua facilidade de reprodução, baixo custo e boa uniformidade do tamanho das nanoestruturas obtidas. Ainda em relação ao método de síntese empregado, têm-se que as condições experimentais, como o tempo, natureza e concentração dos precursores,

solventes, pH e a temperatura, podem influenciar a morfologia e o tamanho das nanopartículas obtidas.<sup>8,11,15</sup>

O  $\text{TiO}_2$  apresenta três polimorfos compostos por octaedros de  $\text{TiO}_6$  que podem ser compartilhados pela borda ou canto em diferentes disposições no espaço. As fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  são: anatásio (tetragonal;  $I4_1/amd$ ), rutilo (tetragonal;  $P4_2/m$ ) e bruquita (ortorrômbica;  $Pcab$ ) (Figura 6), além da sua fase amorfa. As fases anatásio e bruquita são metaestáveis e podem ser convertidas termicamente na fase rutilo, que é a fase termodinamicamente mais estável. A transição entre as fases anatásio e rutilo não apresenta uma temperatura definida, podendo ocorrer na faixa de  $600\text{-}1.200^\circ\text{C}$ , já que dependerá diretamente de fatores como o método de síntese empregado, presença de impurezas na rede cristalina e de aditivos. A bruquita não é comumente foco de estudo para FHE devido a sua instabilidade termodinâmica e difícil obtenção por síntese.<sup>8,11,14,29,32,34</sup>



**Figura 6.** Estrutura dos polimorfos do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ): (a) anatásio; (b) rutilo e (c) bruquita. Figura feita pelo próprio autor no software VESTA<sup>39</sup>.

As diferentes características e propriedades observadas para as fases cristalinas desse óxido permitem a sua aplicação em diferentes áreas de pesquisa, como na fabricação de células solares e dispositivos biomédicos, na fotocatalise heterogênea (FHE), entre outros. O  $\text{TiO}_2$  vem sendo

aplicado na FHE desde a década de 70 e apresenta grande destaque nestes estudos até os dias atuais, principalmente, devido à sua alta atividade fotocatalítica, bem como às suas propriedades anteriormente citadas, como a sua atoxicidade, fácil ativação por radiação ultravioleta, fotoestabilidade, estabilidade química e térmica, baixo custo, resistência à corrosão e boa disponibilidade comercial.<sup>3-6,8,11,15-19,21,25,32,37,40</sup>

Dentre as fases puras do TiO<sub>2</sub>, a fase anatásio é a que possui melhor atividade fotocatalítica. Entretanto, é observado que materiais compostos por uma fase mista do TiO<sub>2</sub>, ou seja, com uma determinada porcentagem de diferentes fases como, por exemplo, anatásio e rutilo, apresentam resultados melhores em estudos fotocatalíticos quando comparadas às fases puras. Este fato se dá devido à maior separação do par elétron-buraco fotogerado ocasionada pela transferência do elétron fotoexcitado entre as fases.<sup>3,8,14,22,34</sup>

Além disso, é importante ressaltar que também há uma influência direta de outros aspectos no desempenho fotocatalítico do TiO<sub>2</sub>, como a sua morfologia, tamanho das partículas, fase cristalina, banda gap, concentração de defeitos, área superficial e tamanho de poros.<sup>8,15,16</sup> Liu *et al.* (2016)<sup>16</sup>, por exemplo, verificaram que o TiO<sub>2</sub> mesoporoso apresentou um ótimo desempenho fotocatalítico na degradação de 4-nitrofenol sob irradiação UV, fato que está diretamente ligado à melhor difusão dos reagentes e produtos ocasionada pela sua porosidade e pela sua grande área superficial, o que faz com que se tenham mais sítios ativos disponíveis e geram maior contato com o contaminante de interesse.

Segundo Bessekhoud *et al.* (2003)<sup>11</sup>, o tamanho das nanopartículas também influencia na atividade fotocatalítica observada, uma vez que este parâmetro pode alterar propriedades ópticas e eletrônicas do semicondutor. Este parâmetro pode ser controlado por meio do método de síntese empregado.

### 3.5. Nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

O nióbio (Nb), também conhecido como colômbio em países como os Estados Unidos (EUA), é um metal de transição de número atômico 41 e massa atômica de 92,9064 u, que quando isolado apresenta-se como um metal prateado e brilhante, macio e dúctil quando livre de impurezas. Este elemento não ocorre em estado livre, logo, é encontrado juntamente com o tântalo em minerais como o pirocloro e a tantalita (também chamada de columbita), dos quais é realizada a sua extração para diversas finalidades.<sup>19,33,41,42</sup>

O Brasil é detentor de cerca de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, principalmente, em jazidas de pirocloro, e se destaca como o maior produtor e exportador desta matéria prima no cenário mundial.<sup>1,19</sup> A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), empresa que se destaca na exploração de nióbio no Brasil, foi responsável pelo início da comercialização da liga ferro-nióbio em 1975, considerado o primeiro produto comercial contendo nióbio após a sua descoberta em 1801 pelo inglês Charles Hatchett e que hoje em dia é um material importante em indústrias de diversas áreas.<sup>19,41,42</sup> Atualmente, a CBMM é a responsável pela exploração de nióbio na maior jazida de pirocloro do Brasil, localizada na cidade de Araxá (Minas Gerais).<sup>42</sup>

Materiais contendo nióbio ganharam grande evidência nas últimas décadas em aplicações no ramo da indústria e tecnologia, principalmente, em setores como, por exemplo, o aeroespacial (superligas metálicas), de produção de vidros (lentes e películas) e de eletrônicos (microcapacitores), devido a propriedades como resistência à corrosão, biocompatibilidade e alta capacidade elétrica apresentada por esse metal. Isso contribuiu para que este elemento se tornasse essencial e estratégico para o desenvolvimento econômico, industrial e tecnológico.<sup>19,43</sup>

Em meados da década de 1990, estes materiais passaram a ser explorados também no ramo da catálise heterogênea. O grande interesse surgiu após trabalhos evidenciarem que quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas em catalisadores convencionais ocorria um aumento considerável da atividade fotocatalítica, seletividade e estabilidade química dos materiais testados.<sup>19,41</sup>

Dentre os compostos derivados do nióbio têm-se os fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos, sendo que entre aqueles que podem ser aplicados em estudos envolvendo a (foto)catálise heterogênea, os óxidos de nióbio apresentam-se como materiais promissores, seja como fase ativa ou suporte. O interesse nesta classe de compostos derivados de nióbio é crescente devido a sua estabilidade química, acidez característica, às suas propriedades elétricas, bem como à ampla gama de óxidos de nióbio existentes (o estado de oxidação do Nb pode variar entre 0, +2, +4 e +5) e ao polimorfismo apresentado por estes, que podem apresentar diferentes estruturas e fases cristalinas, que ocasionam em propriedades físicas e químicas únicas e que os tornam extremamente versáteis.<sup>19,41,44,45</sup>

Além da aplicação dos óxidos de nióbio na FHE, estes materiais também mostram-se interessantes para diversas outras aplicações tecnológicas, como em dispositivos fotocromicos, células solares, baterias, capacitores eletrolíticos sólidos, entre outros.<sup>45</sup>

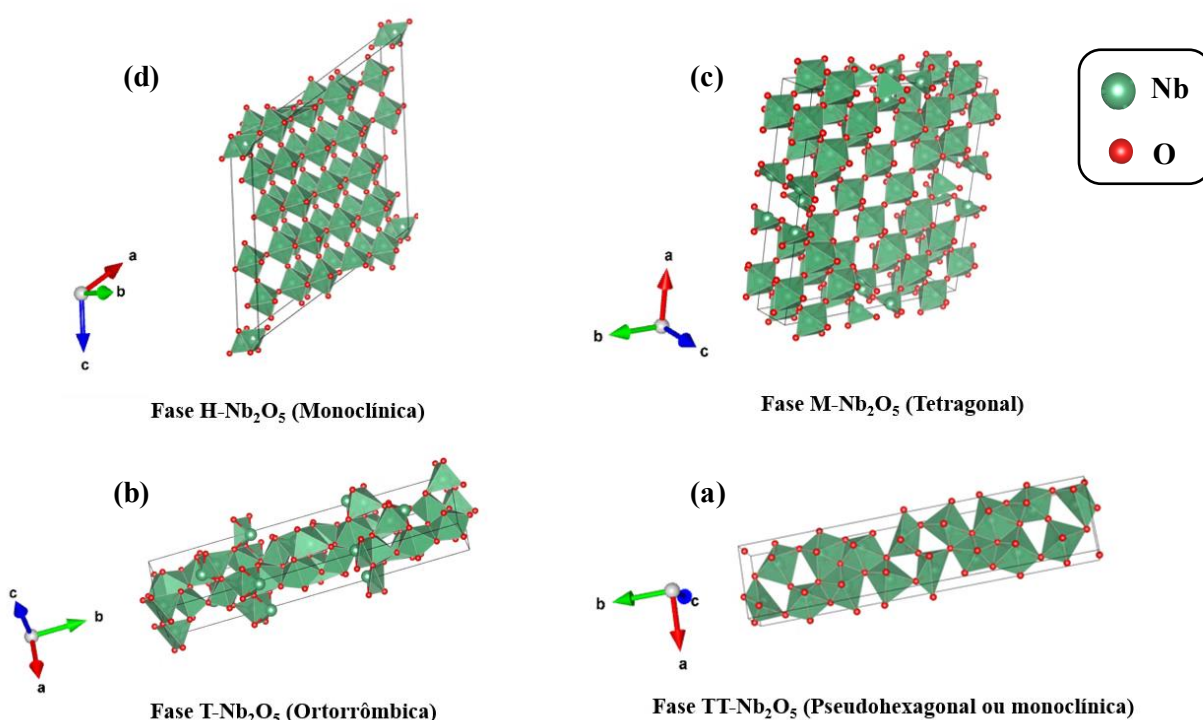
Devido aos diferentes estados de oxidação possíveis para o Nb, os óxidos derivados deste elemento podem existir em diferentes estequiometrias, como, por exemplo, na forma de monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>) e pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), bem como em compostos não estequiométricos como o Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> e Nb<sub>22</sub>O<sub>52</sub>. Em todos os casos pode-se identificar substâncias que apresentam vários polimorfos, o que torna o estudo de sistemas Nb-O muitas vezes complexo, já que determinar, controlar e identificar essas pequenas variações estequiométricas e diferentes estruturas cristalinas pode ser difícil devido às suas semelhanças.<sup>19,45</sup>

Dentre os óxidos de nióbio citados, têm-se que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui características muito semelhantes ao TiO<sub>2</sub>, como a sua boa estabilidade química, atoxicidade, semicondutividade e estabilidade térmica, além de apresentar sítios ácidos de Bronsted-Lowry e Lewis e band gap próximo ao do TiO<sub>2</sub>, o que demonstra a possibilidade de que este material consiga promover as reações de oxirredução necessárias e o torna uma alternativa promissora ao TiO<sub>2</sub> em processos fotocatalíticos.<sup>1,19,44</sup> Por este motivo, este óxido também foi escolhido para o estudo realizado neste trabalho.

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um sólido branco, estável ao ar, insolúvel em água, classificado como um semicondutor do tipo “n” e possui band gap indireto que pode apresentar variações entre 3,0 e 4,0 eV, o que permite a absorção de luz na região do ultravioleta. Devido às suas propriedades anteriormente citadas, este composto pode ser aplicado em diversas áreas, como, por exemplo, no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, baterias de lítio, na fotocatalise, dentre outros, e é muito importante do ponto de vista tecnológico.<sup>12,19,33,41,45-47</sup>

Além disso, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta uma alta complexidade estrutural decorrente do seu polimorfismo característico. Geralmente, este composto possui uma estrutura cristalina constituída por octaedros de NbO<sub>6</sub> que pode ser distorcida em diferentes graus se os poliedros forem compartilhados pelo canto ou borda.<sup>19,41,44,45,48</sup> Sendo que a fase cristalina obtida dependerá diretamente de parâmetros experimentais adotadas na etapa de síntese, o que será discutido brevemente nesta seção.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode existir em um estado amorfo, mas pode cristalizar-se em diferentes polimorfos quando submetido a um tratamento térmico, ocorrendo a conversão progressiva entre as fases cristalinas em temperaturas bem definidas, o que foi determinante para a classificação delas. As suas principais fases cristalinas são: TT (pseudo-hexagonal ou monoclinica;  $P6/mmm$ ), T (ortorrômbica;  $Pbam$ ), M (tetragonal;  $C2/m$ ) e H (monoclinica;  $P2$ ).<sup>33,44,45,48</sup> Nomenclaturas derivadas do alemão “Tief-Tief” (TT), “Tief” (T), “Medium” (M) e “Hoch” (H), que significam, respectivamente, baixo-baixo, baixo, médio e alto, e fazem referência à temperatura de obtenção dessas fases.<sup>41,45</sup> A estrutura dos diferentes polimorfos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são apresentadas na Figura 7.



**Figura 7.** Estrutura dos polimorfos do pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ): (a) H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ICSD 29); (b) M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (COD 1528723); (c) T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CCDC 1591813) e (d) TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CCDC 2103847). Figura feita pelo próprio autor no software VESTA<sup>39</sup>.

No que diz respeito à temperatura de calcinação empregada (tratamento térmico), têm-se que as fases TT e T são obtidas em baixas temperaturas (400-600 °C), a fase M em temperaturas intermediárias (600-900 °C) e a fase H em temperaturas mais altas (> 1000 °C).<sup>33,44</sup> Ou seja, a fase H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é a mais estável e a TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a mais instável termodinamicamente.<sup>33,44,45,48</sup>

As fases TT e T possuem estruturas extremamente semelhantes, de forma que ambas geram padrões de difração de raios X com diferenças muito sutis, o que faz com que diferentes grupos de pesquisa indiquem que possivelmente a fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é uma forma menos cristalina e



menos desenvolvida da T- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em que a diferença encontra-se no fato de que a TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é estabilizada por vacâncias de oxigênio e/ou pela presença de impurezas como OH<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>.<sup>19,41,44,45</sup>

No que se diz respeito à síntese deste composto, têm-se que ela pode ser realizada por meio de diferentes métodos, como o hidrotérmico, sol-gel, sputtering, solvotérmico e por anodização eletroquímica.<sup>12,19,45</sup> Sendo que, como dito anteriormente, o método de síntese e os parâmetros experimentais, como a natureza dos precursores, pressão, tempo de síntese e a temperatura, podem influenciar diretamente em algumas características da nanoestrutura de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como a sua morfologia (nanobastões, nanofios, nanofolhas etc), porosidade, na obtenção de uma fase cristalina pura (TT, T, M e H) ou em uma mistura de fases, no tamanho de partícula, entre outros.<sup>19,33,45</sup>

O controle destes parâmetros é essencial para se obter resultados satisfatórios na aplicação de interesse devido à alteração das propriedades dos materiais. Siddiki *et al.*(2019)<sup>44</sup>, por exemplo, ressaltaram que as fases TT e T do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são frequentemente utilizadas em estudos envolvendo catálise devido ao alto desempenho catalítico e a elevadas áreas superficiais apresentadas.

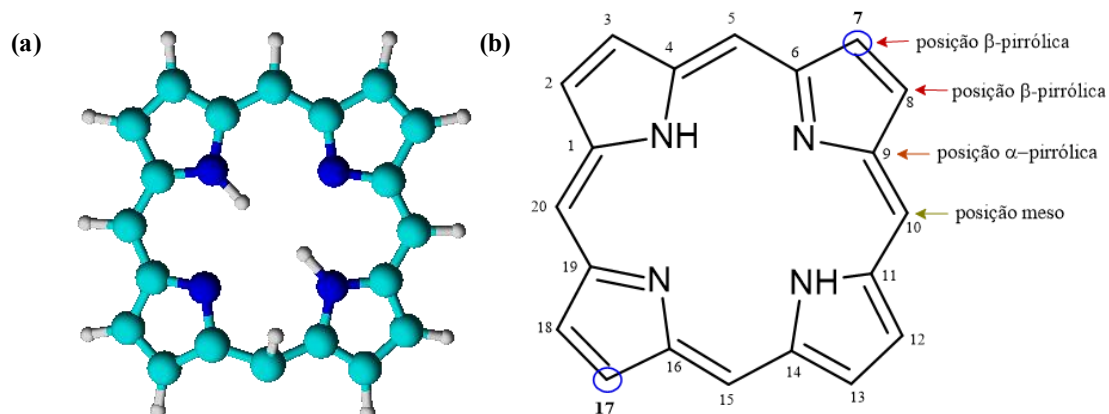
Segundo Zhao *et al.* (2012)<sup>49</sup>, nanoestruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que apresentam a morfologia de nanobastões apresentam melhor fotoatividade na degradação do corante azul de metileno quando comparadas às nanoestruturas com morfologia de nanoesferas, efeito que estaria relacionado com a exposição do plano cristalino (100) devido ao crescimento preferencial dos nanobastões, resultando em uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis.

### 3.6. Porfirinas como fotossensibilizadores

As porfirinas (palavra derivada do grego “*porfira*”, que significa roxo) são formadas por um macrociclo tetrapirrólico, no qual se têm quatro anéis pirrólicos ligados por átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, formando o que se chama de ponte de metilideno. O macrociclo porfirínico possui estrutura plana e 18 elétrons π conjugados, o que possibilita a absorção de energia, por estes materiais, na região da luz visível (banda de Soret centrada em torno de 400-450 nm e bandas Q entre 500 e 700 nm), o que faz com que apresentem propriedades catalíticas, fotoquímicas e fotofísicas ímpares.<sup>2,4,18,23,24,37</sup>

Devido à deslocalização dos elétrons no macrociclo porfirínico têm-se a possibilidade de ocorrerem substituições eletrofilicas aromáticas ou reações radicalares nas posições meso e/ou

$\beta$ -pirrólicas do macrociclo (Figura 8), sendo que os carbonos 7 e 17 presentes em posições  $\beta$ -pirrólicas possuem reatividade diferentes dos demais, o que se deve ao fato de que estes não estão em conjugação direta com o sistema aromático do macrociclo porfirínico.<sup>25</sup>



**Figura 8.** (a) Estrutura 3D de uma porfirina, conhecida como porfina e (b) indicação das posições  $\alpha$ ,  $\beta$  e meso no macrociclo porfirínico.

Além disso, os quatro átomos de nitrogênio presentes no centro do macrociclo da porfirina, que possuem pares de elétrons não ligantes, atuam como bases fortes de Lewis, o que abre a possibilidade de que estas moléculas coordenem-se a íons metálicos, assim, substituindo os dois átomos de hidrogênio pirrólicos e formando as metaloporfirinas (ou complexos porfirínicos).<sup>4,25</sup>

As porfirinas são compostos considerados importantes do ponto de vista biológico devido à presença em sítios ativos de algumas biomoléculas, como na hemoglobina e em citocromos, nos quais atuam facilitando o transporte de oxigênio e energia, bem como o processo de transferência de elétrons.<sup>4,18,23</sup> Atualmente, estes compostos são empregados, por exemplo, em pigmentos industriais, como catalisadores, em terapias antitumorais, sensores, dispositivos ópticos, dentre outros, e apresentam-se como potenciais moléculas para estudos envolvendo separação de cargas, fotocatalise, eletrônica molecular, transporte de oxigênio, energia fotovoltaica, na medicina e biocatálise.<sup>4,24</sup>

Segundo Silvestri *et al.* (2022)<sup>4</sup>, estudos nos quais utilizam-se porfirinas isoladas como fotocatalisadores em processos como o de remediação de água contaminada, comumente apresentam resultados animadores no que diz respeito à eficiência de degradação. Porém, são apresentados problemas de coalescência e desativação devido à aglomeração, bem como problemas envolvendo a pouca reciclabilidade e dificuldade de reutilização destes fotocatalisadores moleculares, o que leva ao aumento de estudos envolvendo a combinação de porfirinas com outros materiais, seja como suporte ou fotossensibilizador.<sup>2,4</sup>

Diante dessas propriedades e características únicas apresentadas para os compostos porfirínicos, bem como das dificuldades enfrentadas no seu uso individual como catalisadores, a obtenção de híbridos compostos por porfirinas e semicondutores inorgânicos tem ganhado grande destaque em aplicações fotocatalíticas. Destaque este que se deve ao fato de que as porfirinas mostram-se como uma alternativa interessante e ambientalmente amigável para a ampliação da faixa de absorção (para a região do visível), melhoria da eficiência fotocatalítica devido a fatores como a maior separação de cargas, aumento da interação com o contaminante orgânico de interesse e da estabilidade de catalisadores baseados em óxidos metálicos, como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , por meio da estratégia de fotossensibilização. Dessa forma, pode-se explorar e aproveitar a combinação de materiais com propriedades diferentes e que se mostram interessantes para a FHE.<sup>3,4,7,15,16,25,32</sup>

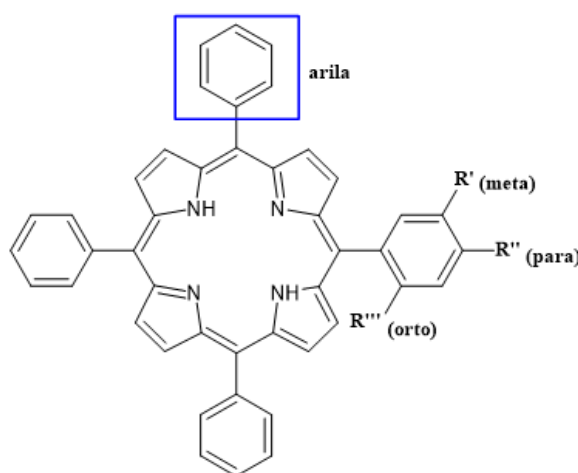
A imobilização da porfirina ao óxido metálico pode ocorrer por meio de processos físicos ou químicos. Os processos físicos dizem respeito à estabilização das porfirinas através de interações, como ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e forças de Van Der Waals, que são difíceis de serem detectadas e podem comumente resultar na lixiviação da porfirina. Os processos químicos, por sua vez, referem-se à inserção da porfirina por meio de ligações covalentes, que proporcionam um acoplamento porfirina-suporte mais forte e melhor estabilidade do híbrido.<sup>4,18,37</sup>

Manivannan *et al.* (2021)<sup>7</sup>, demonstraram em seu estudo que o híbrido composto por  $\text{TiO}_2$  e a porfirina 5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil)porfirinato ( $\text{H}_2\text{T4SPP}^{4-}$ ), denominado  $\text{TiO}_2@\text{TPPS}$ , apresentou uma melhor atividade fotocatalítica quando testado na degradação do corante amarelo eosina (EY) em luz visível quando comparado com o  $\text{TiO}_2$  isolado. Em 50 min, sob a irradiação de luz visível, foi identificada a fotodegradação de aproximadamente 99% e 35% do corante EY na presença do  $\text{TiO}_2@\text{TPPS}$  e do  $\text{TiO}_2$  isolado, respectivamente.

Entretanto, sabe-se que para que os sistemas híbridos obtidos apresentem-se como FC heterogêneos mais eficientes que os seus constituintes isolados, é de suma importância realizar o planejamento estrutural da porfirina a ser estudada e das alterações superficiais no óxido metálico de interesse, para que possa ser obtida uma boa captação de luz e potenciais de oxidação e redução adequados.<sup>18,25</sup> No que se diz respeito ao planejamento estrutural da porfirina pode-se, por exemplo, realizar a modificação de grupos terminais (grupos de ancoragem) e de centros metálicos, com o intuito de melhorar a estabilidade da ligação interfacial e aumentar a separação do par elétron-buraco fotogerado.<sup>18,25</sup>

Com relação à modificação dos grupos terminais, têm-se que determinadas alterações podem regular a polaridade e a estrutura de bandas de energia da porfirina e, além disso, pode-se gerar um aumento da capacidade de absorção de elétrons dos grupos terminais, melhor conexão de interface com o óxido metálico, expansão da estrutura conjugada e aumento da afinidade com os substratos da reação. Sabe-se também que a transferência de elétrons é mais favorável em porfirinas meso-substituídas do que em  $\beta$ -substituídas. Desta forma, a escolha do grupo terminal da porfirina bem como a posição do substituinte é de suma importância para o aumento da estabilidade e da eficiência do híbrido de interesse.<sup>18,25</sup>

Porfirinas contendo grupos meso-arila (Figura 9) abrem uma gama de possibilidades para modificações dos grupos terminais e propriedades destes compostos, de forma que o tipo de substituinte adicionado ao grupo arila, bem como a sua posição no anel, poderão influenciar diretamente nas interações de ressonância, em fatores estéricos, na polaridade, reatividade e estabilidade da porfirina, o que também poderá impactar na estabilidade e eficiência dos fotocatalisadores híbridos resultantes da interação da porfirina com um óxido metálico de interesse.<sup>25</sup>



**Figura 9.** Estrutura de porfirinas com um substituinte meso-arila e indicação das possíveis posições de substituição no grupo arila (orto, meta e para).

Substituintes retiradores de elétrons adicionados ao grupo arila, por exemplo, podem ocasionar em uma diminuição da densidade eletrônica do macrociclo porfirínico, enquanto que grupos doadores de elétrons ocasionam o aumento da densidade eletrônica. Dessa forma, pode-se alterar a reatividade e modular o potencial redox da porfirina, podendo causar uma melhora ou piora na atividade fotocatalítica, bem como influenciar na estabilidade da interação interfacial com óxidos metálicos ou reatividade com outras moléculas.<sup>25</sup>

Substituintes volumosos quando adicionados em posições estratégicas, por sua vez, podem impedir a formação de agregados pelas porfirinas através de interações de empilhamento  $\pi$ , que é uma tendência natural destas substâncias e que pode gerar uma maior taxa de recombinação de cargas e a perda da eficiência de transferência de cargas. Assim, estes tipos de substituintes podem amenizar um problema que poderia dificultar o processo de fotossensibilização e o uso destes materiais na fotocatalise.<sup>18</sup>

Diante do vasto conjunto de possibilidades de modificações que podem ser realizadas, têm-se que promover a interação da porfirina com o óxido metálico, bem como melhorar a atividade fotocatalítica e a sua estabilidade do híbrido de interesse, são grandes desafios para pesquisas envolvendo a aplicação destes materiais na FHE já que as características estruturais da porfirina escolhida podem ser vantajosas ou não.<sup>4,25</sup>

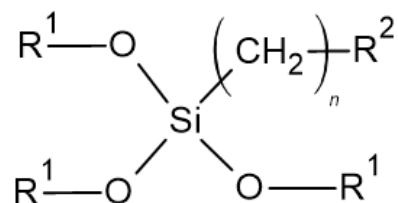
### **3.7. Funcionalização superficial com organossilanos**

A estabilidade de híbridos compostos por porfirinas e óxidos metálicos é um fator importante na sua aplicação em processos fotocatalíticos, pois sabe-se que quando a imobilização da porfirina ao óxido metálico se dá por meio de uma adsorção física a porfirina pode ser facilmente liberada ao longo do tempo de exposição à luz, gerando a perda do fotocatalisador. Assim, é atraente adotar estratégias que possibilitem a inserção da porfirina por meio de ligações covalentes.<sup>4,37</sup>

A funcionalização superficial de óxidos metálicos semicondutores com moléculas orgânicas que possuem grupos funcionais capazes de se ligar e/ou interagir com o óxido e a porfirina simultaneamente, também chamada de ponte molecular, é uma das estratégias que podem ser adotadas anteriormente à fotossensibilização a fim de melhorar a estabilidade do híbrido de interesse a partir da formação de ligações covalentes.<sup>4,25,37</sup>

Os organossilanos, também denominados alquilsilanos, são moléculas que vem sendo amplamente utilizadas no desenvolvimento de revestimentos, biossensores, tecidos de biosensinação, preparação e funcionalização de nanopartículas, catálise e na melhoria de propriedades de diversos materiais, e vem ganhando visibilidade em estudos envolvendo processos de funcionalização superficial de óxidos inorgânicos devido a capacidade de se automontarem na superfície destes materiais. A funcionalização superficial utilizando-se estas moléculas pode ser interessante para ajustar propriedades eletrônicas da superfície dos óxidos metálicos.<sup>26,50-52</sup>

Segundo Sypabekova *et al.*(2023)<sup>51</sup>, os organossilanos são moléculas à base de silício com fórmula geral  $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$ , nas quais têm-se que  $R^1$  é comumente um substituinte alquila (Exemplos: metil, etil, propil etc), formando um grupo alcóxi hidrolisável, e  $R^2$  é um grupo organofuncional (Figura 10). O que permite com que possam ser utilizadas como agentes de acoplamento, atuando na fixação de outras moléculas orgânicas ou outras nanopartículas à superfície do óxido metálico.<sup>26</sup>



**Figura 10.** Estrutura química geral dos organossilanos, em que  $R^1$  é um substituinte alquila, formando um grupo alcóxi hidrolisável, e  $R^2$  é um grupo organofuncional.

Os grupos alcóxi hidrolisáveis são capazes de interagir e formar ligações covalentes com os grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície dos óxidos metálicos, enquanto o grupo organofuncional apresenta-se livre para interagir ou formar uma nova ligação com outras moléculas de interesse como, por exemplo, as porfirinas. Assim, os organossilanos funcionam como um agente de acoplamento (ou ponte) entre a porfirina e o óxido de interesse.<sup>51,53</sup>

É importante salientar que a silanização (nome dado para a funcionalização feita com organossilanos) sofre a influência de fatores experimentais, como a temperatura, concentração do agente de acoplamento, tempo de reação, grau de hidroxilação da superfície e estrutura cristalina do óxido, solvente, quantidade de água em solução e métodos de tratamento adotados pós-funcionalização. Pode-se interferir, por exemplo, na disponibilidade dos grupos organofuncionais, na formação de monocamadas ou multicamadas do organossilano e na sua polimerização horizontal.<sup>26,50,52,54</sup>

Song *et al.* (2010)<sup>52</sup> destacaram que o maior tempo de reação pode ocasionar em uma maior quantidade de silano anexado à superfície do óxido e que quando este é adicionado em maiores concentrações, a formação de multicamadas é favorecida. Este fato também foi evidenciado por Miranda *et al.* (2020)<sup>50</sup>, que além disso, indicaram que possivelmente solventes polares próticos, como o etanol, podem desfavorecer o processo de polimerização e que em temperaturas maiores ( $> 90^\circ C$ ) ocorre uma melhor cobertura da superfície do óxido com o silano e a formação de multicamadas é favorecida mesmo em tempos de reação menores.

Vale ressaltar ainda que o processo de funcionalização e modificação superficial de óxidos inorgânicos abre novas perspectivas não exclusivamente para o desenvolvimento de fotocatalisadores híbridos mais estáveis, mas também para outras aplicações destes materiais como, por exemplo, no design de sensores químicos e biossensores, sistemas de liberação controlada de fármacos, proteínas, enzimas ou outras moléculas bioativas, como também na fabricação de materiais com maior biocompatibilidade.<sup>26</sup>

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais de partida

Neste trabalho, foram utilizados três materiais de partida diferentes, sendo eles, i) o dióxido de titânio fornecido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), obtido por meio de um processo de precipitação a partir do tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ )<sup>55</sup>, ii) o dióxido de titânio comercial P25 (Evonik Degussa Brasil Ltda) e iii) o pentóxido de nióbio sintetizado pelo método hidrotérmico (item 4.2). As amostras foram codificadas, respectivamente, como  $\text{TiO}_2\text{CT}$ , P25 e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 4.2. Síntese do pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

A síntese das nanoestruturas de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foi realizada por meio do método hidrotérmico, cuja metodologia desenvolvida foi adaptada de Lopes *et al.* (2014)<sup>46</sup>.

Dissolveu-se 1 grama do precursor oxalato niobato de amônio hidratado ( $\text{NH}_4[(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].n\text{H}_2\text{O})$ ), doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM/MG), em 28 mL de água destilada. Após a total dissolução do material, adicionaram-se 2 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 50% (Synth; CAS 7722-84-1), sendo observada a alteração da cor da solução de incolor para amarelo. Em uma autoclave com recipiente de teflon a solução foi aquecida a 180 °C, em banho de silicone, sob agitação magnética constante por 24 horas.

Após decorridas 24 horas, o material obtido foi transferido para um tubo Falcon de 50 mL e centrifugado a 5000 rpm por 30 min. Fizeram-se sucessivas lavagens com água destilada até que o pH do sobrenadante obtido se mantivesse próximo a 7 e, posteriormente, o material foi mantido em dessecador para eliminação da água residual.

### 4.3. Ativação superficial com hidróxido de sódio

As seguintes etapas experimentais relatadas (itens 4.3 a 4.7) foram realizadas para todos os materiais de partida.

Inicialmente, dispersou-se 0,2 g do material de partida em 30 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (pH 11, medida realizada com papel indicador universal da marca Kasvi). A dispersão foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente (25-30 °C) por 30 minutos. Em seguida, o material obtido foi filtrado em um sistema de filtração à vácuo, no qual utilizou-se uma membrana filtrante de nitrocelulose (Millipore HAWG04700) com tamanho de poro de 0,45 µm. Lavou-se o material sucessivamente com aproximadamente 10 mL de água destilada e álcool isopropílico PA (Neon; CAS 67-63-0) e, posteriormente, a amostra foi colocada em dessecador para eliminação da água residual.

As amostras obtidas após o processo de ativação superficial foram denominadas AT-P25, AT-TiO<sub>2</sub>CT e AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 4.4. Funcionalização superficial com 3-aminopropiltriétoxissilano

A metodologia utilizada na etapa de funcionalização superficial dos materiais, previamente ativados com o silano, foi adaptada de Guimarães *et al.* (2020)<sup>53</sup>. Em um balão de fundo redondo, fez-se uma suspensão de 100 mg do material ativado em 30 mL de carbonato de dimetila (Sigma Aldrich; CAS 616-38-6), que foi colocado em banho de ultrassom por cerca de 10 minutos. Após este período, adicionou-se 1 mL do 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e, então, deixou-se o sistema sob agitação magnética em refluxo por 24 horas a 100 °C.

Após 24 horas, centrifugou-se o material a 5.000 rpm por 30 minutos, fazendo-se sucessivas lavagens com 10 mL de acetona (Êxodo científica; CAS 67-64-1), com exposição ao banho de ultrassom por 10 minutos entre cada lavagem. Em seguida, o material foi seco em estufa a vácuo por 3 horas a 90 °C, para eliminação de possíveis resíduos do solvente utilizado na funcionalização.

As amostras obtidas após o processo de funcionalização superficial com o APTES foram denominadas APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CT e APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



#### 4.5. Imobilização da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup>

O metodologia de imobilização da porfirina base livre 5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil)porfirinato (H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup>) (Sigma Aldrich; CAS 652154-11-5) às amostras dos fotocatalisadores funcionalizados, APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CT e APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi adaptada de De Oliveira *et al.* (2020)<sup>56</sup>.

Inicialmente, pesaram-se as amostras funcionalizadas e a porfirina, mantendo-se aproximadamente a proporção de 16 µmol de porfirina para cada 1g do fotocatalisador funcionalizado. Em um balão de fundo redondo de 100 mL, a porfirina foi solubilizada em 50 mL de álcool etílico 95% UV/HPLC (Dinâmica; CAS 64-17-5) e, em seguida, o fotocatalisador funcionalizado foi adicionado à solução. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 5 horas em temperatura ambiente (25-30 °C). Posteriormente, os materiais foram filtrados à vácuo utilizando-se um funil sinterizado n°4 (porosidade de 10-16 µm) e fez-se a lavagem do material em duas etapas, inicialmente com álcool etílico PA (Êxodo Científica; CAS 64-17-5) e depois com água destilada.

A lavagem com ambos os solventes, foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis) por meio da banda de Soret da H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup> em aproximadamente 414 nm, o que tornou possível identificar a presença da porfirina no líquido proveniente da lavagem. As etapas de lavagem só foram interrompidas ao se notar o desaparecimento da banda de Soret da H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup> no espectro UV-Vis, o que indicava que não havia mais porfirina livre na solução.

Posteriormente, o líquido obtido após a lavagem, para cada um dos solventes, foi avolumado individualmente em balões volumétricos de volume adequado e, em seguida, fez-se a leitura da absorbância máxima no espectrofotômetro UV-Vis, avaliando-se o comprimento de onda de 414 nm ( $\epsilon_{414\text{ nm (etanol)}} = 1,08 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /  $\epsilon_{414\text{ nm (água)}} = 5,33 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Desta forma, por meio da Lei de Lambert-Beer (Equação 6) foi possível determinar a quantidade de porfirina que foi imobilizada ao fotocatalisador funcionalizado (loading).

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (\text{Equação 2 – Lei de Lambert Beer})$$

em que, A = absorbância,  $\epsilon$  = absorvidade molar (L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), b = caminho óptico (cm) e c = concentração do analito (mol L<sup>-1</sup>).

Após as lavagens, os materiais foram mantidos em dessecador para remoção da água residual. As amostras obtidas após o processo de imobilização da porfirina foram denominadas H<sub>2</sub>T4SPP@P25, H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT e H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### **4.6. Teste de lixiviação da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup>**

O teste de lixiviação foi realizado com o intuito de investigar a estabilidade dos híbridos obtidos em água com diferentes valores de pH e alguns solventes de interesse. Para isso, uma pequena quantidade dos materiais foi adicionada em 4 tubos Falcon de 15 mL e, posteriormente, adicionaram-se, separadamente, 3 mL de (1) acetonitrila, (2) solução de hidróxido de sódio (pH 11), (3) solução de ácido clorídrico (pH 2) e (4) solução aquosa de rodamina B (1,00 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>; pH 6). Após a agitação dos tubos, os materiais foram centrifugados por 5 min a 1.000 rpm. Então, o sobrenadante obtido foi analisado por UV-Vis, a fim de identificar a presença da banda de Soret da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup>, o que indicaria a sua possível lixiviação.

#### **4.7. Teste de Kaiser – Determinação de amina livre**

O experimento realizado foi adaptado de Trapani *et al.* (2020)<sup>57</sup> e feito para as amostras funcionalizadas (APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub> e APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Inicialmente, pesou-se cerca de 1 mg da amostra e, em um frasco de vidro de volume adequado, foram adicionados respectivamente os seguintes reagentes: (1) 1 mL de uma solução de fenol em álcool etílico (0,5 g mL<sup>-1</sup>); (2) 1,3 mL de uma solução de cianeto de potássio (KCN) em piridina (0,2 mM); (3) 1,70 mL de álcool etílico PA; (4) 1 mL de uma solução de ninidrina em álcool etílico (0,05 g mL<sup>-1</sup>). Após a adição de todos os reagentes, o frasco foi deixado em banho de ultrassom por cerca de 30 segundos para homogeneização. Em seguida, fez-se seu aquecimento em banho-maria (100 °C) por 5 minutos e, após o seu resfriamento, o sobrenadante foi analisado por UV-Vis.

#### **4.8. Obtenção da curva analítica da rodamina B**

O procedimento realizado para obtenção da curva analítica para a rodamina B foi adaptado de De Sousa *et al.* (2021)<sup>58</sup>. A partir da solução estoque do corante rodamina B (RhB) (CRQ; CAS 81-88-9;) de concentração 1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (em água), prepararam-se sete soluções com as seguintes concentrações: 1 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, 7,5 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, 5,0 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, 2,5 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1,0 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, 7,5 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, 5,0 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> e 2,5 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> (Figura 11).



**Figura 11.** Soluções preparadas para obtenção da curva analítica do corante rodamina B.

As soluções foram analisadas por UV-vis em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm. A curva analítica foi obtida para o comprimento de onda igual 554 nm por meio da regressão linear do gráfico Concentração vs Absorbância (em 554 nm), o que permitiu determinar a concentração de RhB nas amostras provenientes dos testes fotocatalíticos e, conseqüentemente, seu grau de degradação.

#### **4.9. Testes fotocatalíticos**

Com o intuito de investigar a fotodegradação do contaminante rodamina B (RhB) sob radiação UV e visível, foram realizados testes fotocatalíticos com os materiais de partida, funcionalizados com o APTES e imobilizados com a porfirina  $H_2T4SPP^{4-}$ . Para isso, os materiais foram expostos à luz UVC (2 lâmpadas de 15 W; 280 nm) e LED (uma lâmpada de 100 W com emissão no espectro visível, modelo 6U Branco Frio 6000K da marca ATP), independentemente, em uma câmara ultravioleta-visível fabricada em madeira de MDF (Medium Density Fiberboard) revestida internamente com material refletor (papel alumínio) e com ventilação lateral (Figura 12). A distância entre a lâmpada UVC e LED em relação ao reator fotocatalítico é de 5 cm e 17 cm, respectivamente.



**Figura 12.** Foto do interior da câmara ultravioleta-visível utilizada nos testes fotocatalíticos e identificação dos seus principais componentes, em que 1 = lâmpadas UVC; 2 = lâmpada de LED; 3= reatores catalíticos; 4 = ventilação/ entrada de ar; 5 = entrada e saída de água do banho termostático.

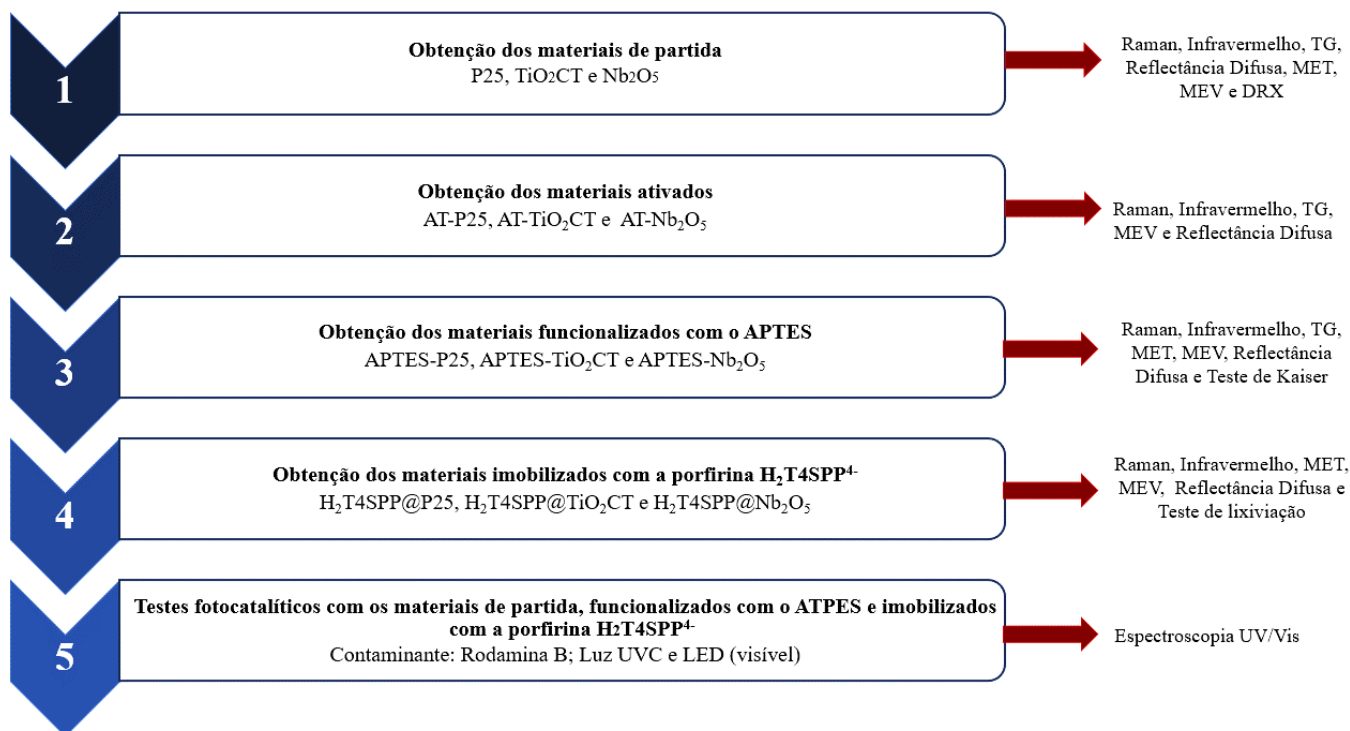
A concentração do corante e do fotocatalisador, assim como o volume do corante e a temperatura do banho termostático, foram parâmetros que se mantiveram constantes em ambos os testes, em UVC ou em LED.

Inicialmente, dispersaram-se 10 mg do fotocatalisador ( $C = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em 100 mL da solução aquosa de Rodamina B ( $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 6), em um reator fotocatalítico (Figura 12). Com o intuito de minimizar os efeitos da variação da concentração do corante proveniente do processo de adsorção durante o teste fotocatalítico, a dispersão foi mantida sob agitação magnética no escuro por 24 horas.

Após 24 horas no escuro, foi coletada a primeira alíquota (5mL) para análise e, em seguida, iniciou-se a exposição à luz. Durante a exposição à luz, ligou-se o banho termostático para manter as amostras na temperatura de 25°C. As dispersões foram expostas à radiação escolhida por 3 horas, nas quais foram coletadas alíquotas a cada 30 min, totalizando 7 alíquotas de 5 mL. Em seguida, centrifugaram-se as amostras a 2.000 rpm, por no mínimo 1 hora e 30 minutos. Posteriormente, as alíquotas foram analisadas por UV-vis, em que se utilizou uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

A fim de investigar o efeito da irradiação sobre a degradação do contaminante escolhido, foram feitos testes de fotólise da RhB, os quais foram realizados separadamente para as lâmpadas UVC e LED, na ausência do fotocatalisador e mantendo as demais condições experimentais anteriormente expostas.

Na figura 13 é apresentado um esquema resumido da sequência das etapas experimentais realizadas ao longo deste trabalho, bem como os códigos das amostras provenientes de cada uma delas e as técnicas empregadas para caracterização das amostras.



**Figura 13.** Esquema resumido da sequência das etapas experimentais, técnicas de caracterização utilizadas e codificação das amostras

## 4.10. Técnicas de caracterização

### 4.10.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos pelo método de Reflectância Total Atenuada (ATR), com 32 acumulações no intervalo de número de onda de 400-4000 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se o acessório ATR horizontal da Perkin Elmer, com cristal de seleneto de zinco com ângulo de 45°, disponível no laboratório de Infravermelho da Infraestrutura do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Não foi necessário realizar previamente algum preparo das amostras.

#### 4.10.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman e as imagens de microscopia óptica foram obtidos no espectrômetro Raman confocal WITec, do laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da UFMG (LCPNano), com microscópio ótico (modo de operação bright field) e objetiva de 50x, grade de difração de  $600 \text{ g mm}^{-1}$ , laser com comprimento de onda de 532 nm (verde) e potência de 1mW (modo de operação Raman). Para realização da análise, as amostras foram depositadas em lâminas de vidro para microscópio.

#### 4.10.3. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) dos materiais foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG, em um equipamento DTG-60H Shimadzu, em cadinho de alumínio, sob atmosfera de gás inerte ( $\text{N}_2$ ) com a vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de 30-600 °C com razão de aquecimento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ .

#### 4.10.4. Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro HP 8453A com arranjo de diodos (diode-array), em uma faixa de varredura de 190 a 1100 nm e caminho óptico da cubeta de quartzo igual a 1,0 cm.

#### 4.10.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), bem como o padrão de difração de elétrons e as imagens de alta resolução (HRTEM), foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20- FEI SuperTwin 200kV pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. O preparo da amostra decorreu da seguinte forma: em um eppendorf fez-se uma dispersão da amostra em álcool isopropílico que, em seguida, foi colocada em banho de ultrassom por 30 minutos. Então, fez-se a deposição da amostra sobre uma grade de cobre contendo um filme de carbono do tipo Lacey Carbon. As imagens foram tratadas posteriormente utilizando-se o software Gatan Microscopy Suite 3.5.3.

#### 4.10.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os espectros de raios-x por energia dispersiva (EDS) foram obtidos no microscópio eletrônico de varredura TM-4000Plus HITACHI disponível no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da UFMG (LCPNano). As amostras foram fixadas em uma fita dupla face de carbono colada a um porta amostras de alumínio. Para obtenção dos espectros de EDS utilizou-se o modo de vácuo STANDARD, detector BSE (elétrons secundários retroespalhados), tensão de aceleração de 15 kV e tempo de acumulação de 10 minutos.

#### 4.10.7. Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-x foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri) em um difratômetro de raios-X Empyrean Panalytical, no qual utilizou-se um tubo de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e velocidade de varredura de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ .

#### 4.10.8. Espectroscopia UV-Vis de Reflectância Difusa (DRS)

O band gap ( $E_g$ ) é descrito como a energia necessária para que ocorra a excitação de um elétron da BV para a BC de um material semiconductor. A determinação do band gap é essencial para estudos envolvendo este tipo de material, pois pode auxiliar na predição de propriedades fotofísicas e fotoquímicas importantes para determinadas aplicações como, por exemplo, a fotocatalise.<sup>59</sup>

O método de Tauc pode ser utilizado para estimar a energia referente ao band gap de semicondutores por meio de espectros de absorção óptica do material. Para isso, parte-se do pressuposto de que o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) do material é dependente da energia.<sup>7,59</sup> Sendo que o  $\alpha$  pode ser expresso pela **equação 3**:

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad \text{Equação 3}$$

em que  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ ),  $v$  é a frequência do fóton,  $B$  é uma constante de proporcionalidade e  $E_g$  é a energia do band gap. O fator  $\gamma$  poderá ser igual  $\frac{1}{2}$  ou 2, o que dependerá da natureza da transição eletrônica, ou seja, se o semiconductor apresenta banda de transição direta ( $\gamma = 1/2$ ) ou indireta ( $\gamma = 2$ ).<sup>59,60</sup>

A espectroscopia UV-Vis de reflectância difusa (DRS) é uma técnica comumente utilizada para caracterização de materiais sólidos e estudo das suas propriedades ópticas, por meio da

qual é possível obter os espectros de reflectância difusa que apresentam as bandas de absorção características do material analisado. Além disso, por meio dos tratamentos matemáticos adequados é possível realizar a determinação do band gap de semicondutores.<sup>9,59,60</sup>

Aplicando a função de Kubelka-Munk (equação 4), os espectros de reflectância obtidos pela DRS podem ser transformados nos espectros de absorção correspondentes.<sup>59,60</sup>

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Equação 4}$$

em que,  $R_{\infty}$  corresponde à reflectância de uma amostra infinitamente espessa,  $k$  é o coeficiente de absorção e  $S$  é o coeficiente de espalhamento. Substituindo  $F(R_{\infty})$  na equação 2, obtém-se a equação 5, apresentada a seguir, por meio da qual torna-se possível correlacionar a reflectância da amostra com a energia referente ao band gap.<sup>59,60</sup>

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 5}$$

Desta forma, no gráfico de  $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/\gamma}$  vs  $h\nu/eV$  (energia do fóton) têm-se que o band gap poderá ser estimado pela energia referente ao ponto de interseção do eixo x do ajuste linear do gráfico de Tauc.<sup>2,3,12,59,60</sup> Entretanto, a abordagem de Tauc pode apresentar inconsistências quando aplicada em materiais que apresentam absorbância em comprimentos de ondas maiores, como materiais dopados ou com a superfície modificada, podendo gerar resultados distorcidos para a energia do band gap.<sup>59</sup>

As modificações realizadas nos semicondutores podem introduzir estados de gap intrabanda, o que poderá ocasionar o aparecimento de uma banda de absorção adicional no espectro correspondente, chamada de banda de Urbach, que deve ser levada em consideração na determinação do band gap. Diante disso, têm-se que o método de Tauc não pode ser aplicado diretamente para estes materiais, já que pode ocasionar na determinação incorreta do band gap ( $E_g$ ) e em interpretações errôneas acerca do deslocamento do ponto de interseção do eixo x para valores de energia mais baixos e da eficiência da fotossensibilização do semicondutor.<sup>59</sup>

Os possíveis erros na determinação do band gap são resultantes do fato de que o espectro de absorção do híbrido pode ser ou não a soma dos espectros de absorção de seus componentes. Desta forma, o band gap destes materiais modificados pode ser obtido por duas maneiras. A primeira abordagem leva em consideração a lei de Lambert-Beer, em que o espectro de absorção de uma mistura, como um semicondutor modificado por corante orgânico, por exemplo, é a combinação linear dos espectros de ambos os componentes.<sup>59</sup>



Neste caso, a transformação de Tauc deve ser aplicada no espectro de absorção do semiconductor sozinho e não diretamente ao espectro de absorção do híbrido. Assim, para determinar corretamente o band gap, deve-se subtrair o componente referente ao corante orgânico do espectro do híbrido, de forma que se torna possível analisar o espectro do semiconductor separadamente (Equação 6).<sup>59</sup>

$$\alpha_s(h.v) = \alpha(h.v) - c \alpha_m(hv) \quad \text{Equação 6}$$

em que,  $\alpha$  e  $\alpha_m$  são os coeficientes de absorção do híbrido, do semiconductor e do corante orgânico, respectivamente, e “c” é um parâmetro de normalização da concentração do corante orgânico na amostra.

Entretanto, dividir o espectro de Kubelka-Munk em espectros de componentes individuais pode ser difícil. Assim, outro processo mais simples de determinação do band gap pode ser adotado, no qual é realizado o ajuste linear do pico fundamental de acordo com o método de Tauc e um novo ajuste linear é usado como abcissa na inclinação observada abaixo da absorção fundamental. Assim, o band gap do híbrido poderá ser estimado de forma mais precisa pelo ponto de interseção das duas linhas de ajuste.<sup>59</sup>

Os espectros UV-Vis de reflectância difusa sólida foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis, UV-2550 da Shimadzu, e o sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) foi utilizado como padrão de reflectância na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

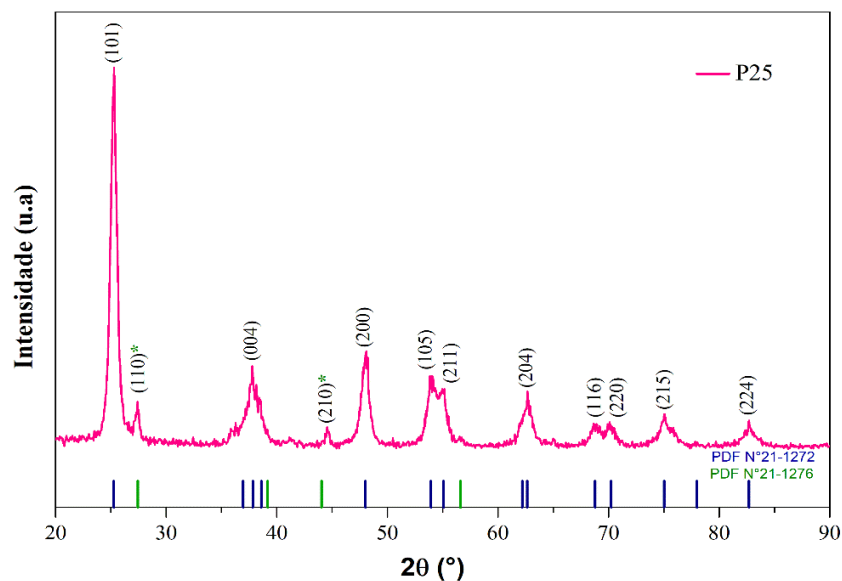
### 5.1. Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

Os compostos P25 (Comercial) e TiO<sub>2</sub>CT (CTNano) foram caracterizados a fim de se obter informações essenciais para monitoramento das etapas de modificações superficiais descritas e estudo da aplicação destes compostos em processos fotocatalíticos, como realizado neste trabalho. Para isso, foram investigadas propriedades e características destes materiais como, por exemplo, a sua morfologia, fase cristalina, presença de impurezas, região de absorção, band gap, grupos funcionais, entre outros.

Por meio da difração de raios-X (DRX) foram obtidas informações acerca da cristalinidade das amostras analisadas, sendo possível identificar diferentes fases cristalinas presentes nos

materiais analisados, assim, conseguiu-se determinar, por exemplo, se os materiais são constituídos por uma fase pura ou por uma mistura de fases.

O padrão de DRX para a amostra P25 (Figura 14) apresenta picos de difração em  $2\theta$  igual a  $25,29^\circ$ ,  $37,83^\circ$ ,  $48,09^\circ$ ,  $53,97^\circ$ ,  $55,17^\circ$ ,  $62,67^\circ$ ,  $68,67^\circ$ ,  $70,11^\circ$ ,  $75,09^\circ$  e  $82,85^\circ$ , que foram indexados, respectivamente, aos planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) e (224) da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$ , segundo a ficha cristalográfica PDF 21-1272 (JCPDS). Além dos picos de difração referentes aos planos cristalográficos da fase anatásio, foram observados dois picos de difração de baixa intensidade em  $2\theta$  igual a  $27,39^\circ$  e  $44,55^\circ$  que foram indexados aos planos (110) e (210) da fase rutilo, segundo a ficha cristalográfica PDF 21-1276 (JCPDS). Esse resultado confirma que o P25 apresenta fase mista, assim como já é amplamente estabelecido na literatura, sendo este constituído por aproximadamente 70-80% da fase anatásio e 20-30% da fase rutilo.<sup>9,11,21,34,37,61</sup>



**Figura 14.** Padrão de DRX para a amostra de dióxido de titânio comercial P25 e a posição dos picos de difração referentes às fichas cristalográficas para as fases anatásio (PDF 21-1272) e rutilo\* (PDF 21-1276)

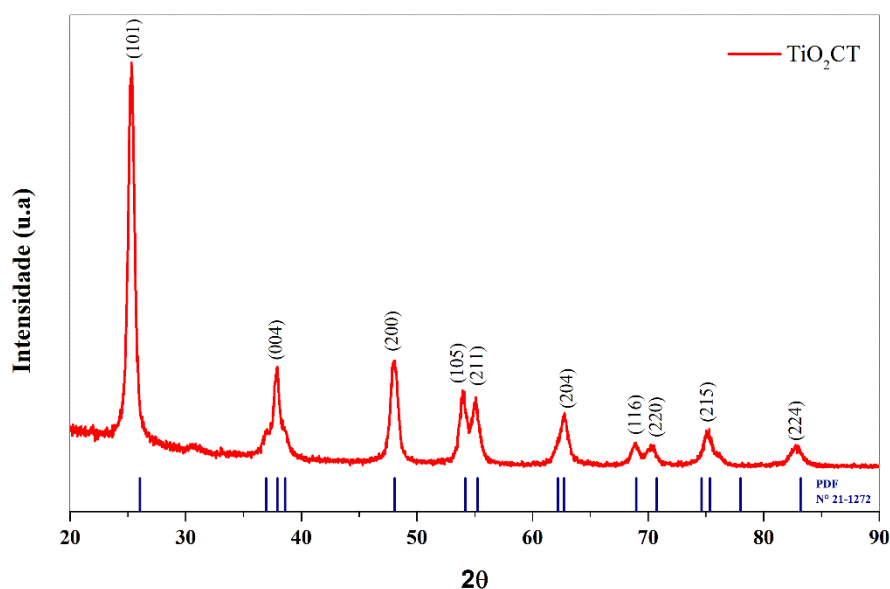
Segundo Bessekhoud *et al.* (2003)<sup>11</sup>, a fração mássica de rutilo ( $X_R$ ) em amostras de  $\text{TiO}_2$  de fase mista, pode ser calculada a partir da equação 7, em que  $I_R$  e  $I_A$  correspondem às intensidades dos picos de rutilo (110) e anatásio (101), respectivamente.

$$X_R = I_R / (0,8 I_A + I_R) \quad \text{Equação 7}$$

Aplicando a equação 7 para o padrão de DRX da amostra P25, onde  $I_R = 0,12$  e  $I_A = 1,00$ , foi encontrada uma fração mássica de 0,22 (22%) para a fase rutilo e de 0,78 (78%) para a fase

anatásio. Esse resultado está de acordo com a faixa de percentual rutilo/anatásio apresentada na literatura.<sup>9,11,14,32</sup>

O padrão de DRX para a amostra TiO<sub>2</sub>CT (Figura 15) apresenta picos de difração em  $2\theta$  igual a 25,31°, 37,91°, 47,86°, 53,96°, 55,17°, 62,78°, 68,95°, 70,24°, 75,31° e 82,74°, que foram indexados, respectivamente, aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) e (224) da fase anatásio do TiO<sub>2</sub>, segundo a ficha cristalográfica PDF 21-1272 (JCPDS). Não foram identificados picos de difração referentes à fase rutilo do TiO<sub>2</sub>. Assim, têm-se que a amostra TiO<sub>2</sub>CT trata-se de um material composto por uma única fase cristalina, neste caso, a anatásio.<sup>21,34,37,38,61</sup>

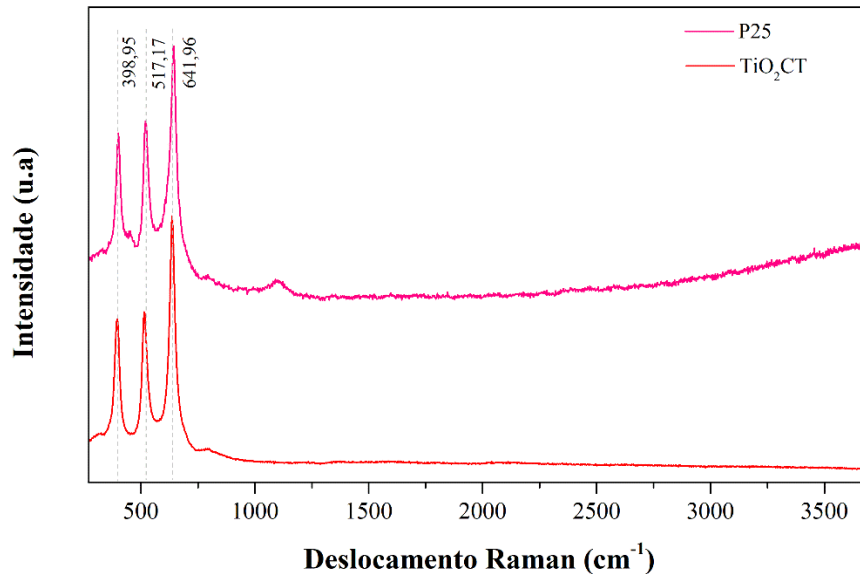


**Figura 15.** Padrão de DRX para a amostra dióxido de titânio sintetizada pelo CTNano e a posição dos picos de difração referentes à ficha cristalográfica para a fase anatásio (PDF 21-1272).

A espectroscopia Raman é útil na identificação da fase cristalina, sendo considerada complementar a técnica de DRX, já que os sinais observados no espectro dependem diretamente da estrutura cristalina dos materiais.

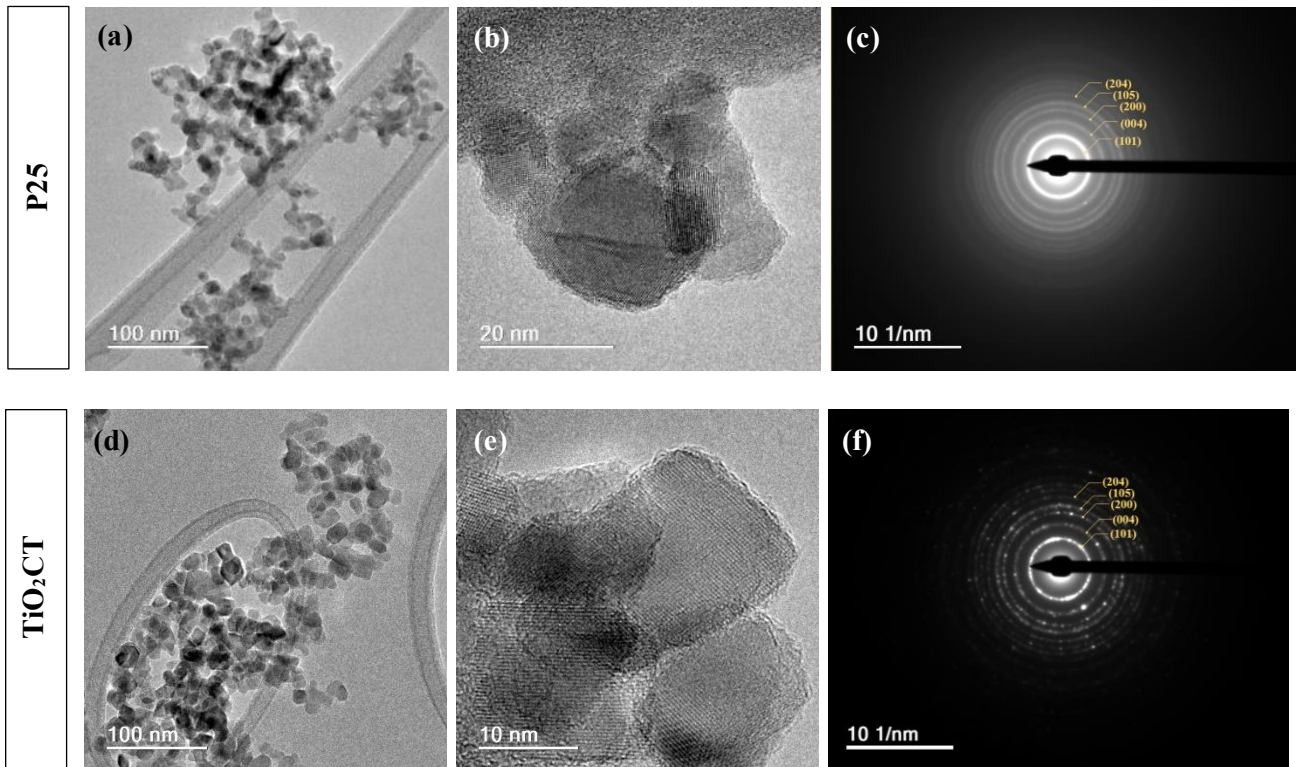
Os espectros Raman obtidos para as amostras P25 e TiO<sub>2</sub>CT são apresentados na figura 16. Pode-se notar que em ambos os espectros há o aparecimento de bandas em 398,95 cm<sup>-1</sup>, 517,17 cm<sup>-1</sup> e em 641,96 cm<sup>-1</sup>, que correspondem, respectivamente, aos modos vibracionais ativos B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> e E<sub>g</sub> característicos para a fase anatásio. As bandas em 517,17 cm<sup>-1</sup> e 641,96 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações de flexão da ligação O-Ti-O e a banda em 398,95 cm<sup>-1</sup> atribuída à vibração de alongamento da ligação Ti-O.<sup>34,40</sup> Para a amostra P25 não foi possível identificar

com clareza as bandas referentes aos modos vibracionais ativos da fase rutilo ( $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ ), já que possivelmente foram mascaradas pelas bandas da fase anatásio, que está presente em maior concentração na amostra. A alteração na linha de base no espectro Raman obtido para a amostra P25 (Figura 16) na faixa de  $2.000-3.700 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao fenômeno de fluorescência observado para a amostra.



**Figura 16.** Espectros Raman das amostras de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial (P25) e de síntese fornecida pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG ( $\text{TiO}_2\text{CT}$ ).

Por meio das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 17 – “a” e “d”) foi possível determinar que as nanopartículas de dióxido de titânio, P25 e  $\text{TiO}_2\text{CT}$ , apresentam característica esférica (0D) com bordas irregulares.<sup>9,36</sup> O aparecimento de franjas de rede nas imagens de alta resolução (HRTEM) (Figura 17 – “b” e “e”) indicam que as amostras analisadas possuem natureza cristalina, o que corrobora os resultados de DRX apresentados. Além disso, por meio das imagens de HRTEM foi possível determinar o espaçamento interplanar de 0,352 nm e 0,355 nm para as amostras P25 e  $\text{TiO}_2\text{CT}$ , respectivamente, que correspondem ao plano (101) da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  identificado nos difratogramas (Figura 14 e 15).<sup>9,26</sup>



**Figura 17.** (“a” e “d”) imagens de MET; (“b” e “e”) imagens de alta resolução (HRTEM); (“c” e “f”) padrão de difração de elétrons para as amostras P25 e TiO<sub>2</sub>CT

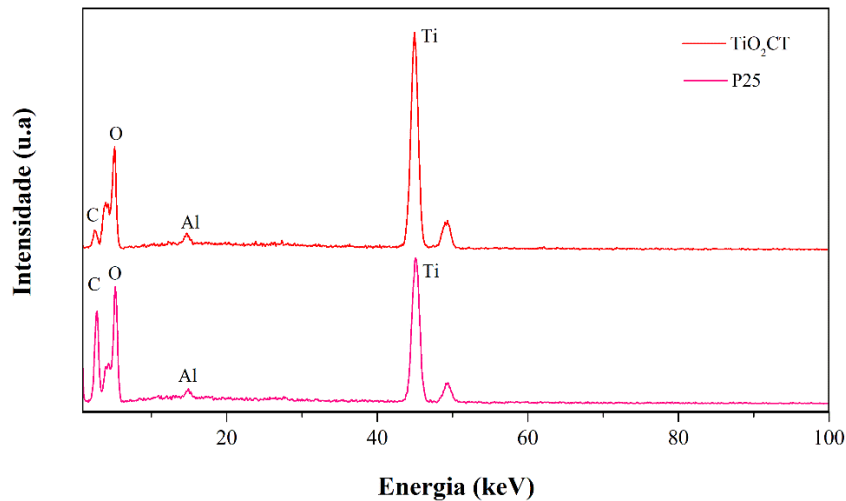
As imagens de difração de elétrons das amostras P25 e TiO<sub>2</sub>CT são apresentadas na Figura 17 (“c” e “f”). Nos padrões de difração de elétrons de ambas as amostras pode-se notar a presença de anéis de difração característicos para amostras policristalinas. Por meio das imagens de difração de elétrons foi realizada a indexação dos anéis de difração utilizando-se as distâncias interplanares medidas a partir do perfil de intensidade dos padrões de difração, que foram comparadas às fichas cristalográficas das fases anatásio (PDF 21-1272) e rutilo (PDF 21-1276) utilizadas durante o tratamento dos padrões de DRX discutidos anteriormente. Assim, a partir das análises realizadas foi possível confirmar a presença da estrutura cristalina da fase anatásio em ambas as amostras. Os planos cristalinos da fase anatásio indexados são apresentados na Tabela 1. Não foram indexados planos cristalinos referentes a fase rutilo no padrão de difração de elétrons da amostra P25.

**Tabela 1.** Indexação dos anéis de difração observados no padrão de difração de elétrons das amostras P25 e TiO<sub>2</sub>CT

Amostra	Distância interplanar (Å)	Plano cristalino (hkl)
P25	3,54	101
	2,37	004
	1,90	200
	1,70	105
	1,50	204
TiO <sub>2</sub> CT	3,52	101
	2,37	004
	1,89	200
	1,68	105
	1,49	204

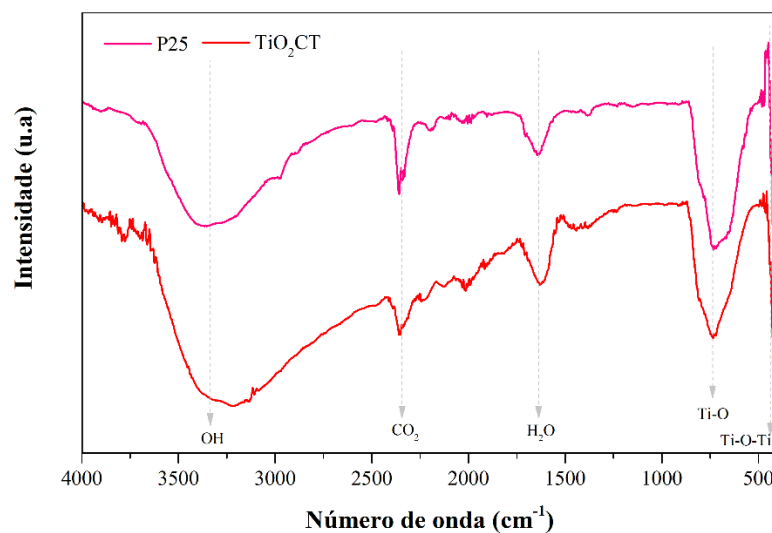
Por meio do espectro EDS pode-se determinar qualitativamente os elementos químicos presentes na amostra, bem como identificar a presença de possíveis contaminantes provenientes do material comercial (P25) e das etapas de síntese da amostra doada pelo CTNano (TiO<sub>2</sub>CT), como a presença de outros átomos metálicos.

Na figura 18 são apresentados os espectros de EDS para as amostras P25 e TiO<sub>2</sub>CT, nos quais pode-se observar picos em 2,8 keV, 5,2 keV, 14,9 keV e 45,0 keV, que podem ser atribuídos, respectivamente, aos átomos de carbono (C), oxigênio (O), alumínio (Al) e titânio (Ti). Os picos referentes ao carbono e ao alumínio devem-se, respectivamente, à fita de carbono utilizada para fixar as amostras e ao porta amostras. Não foi possível identificar a presença de impurezas em concentrações maiores que o limite de detecção da técnica utilizada.<sup>9,36</sup>



**Figura 18.** Espectro de EDS para as amostras de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial (P25) e de síntese fornecida pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG ( $\text{TiO}_2\text{CT}$ ).

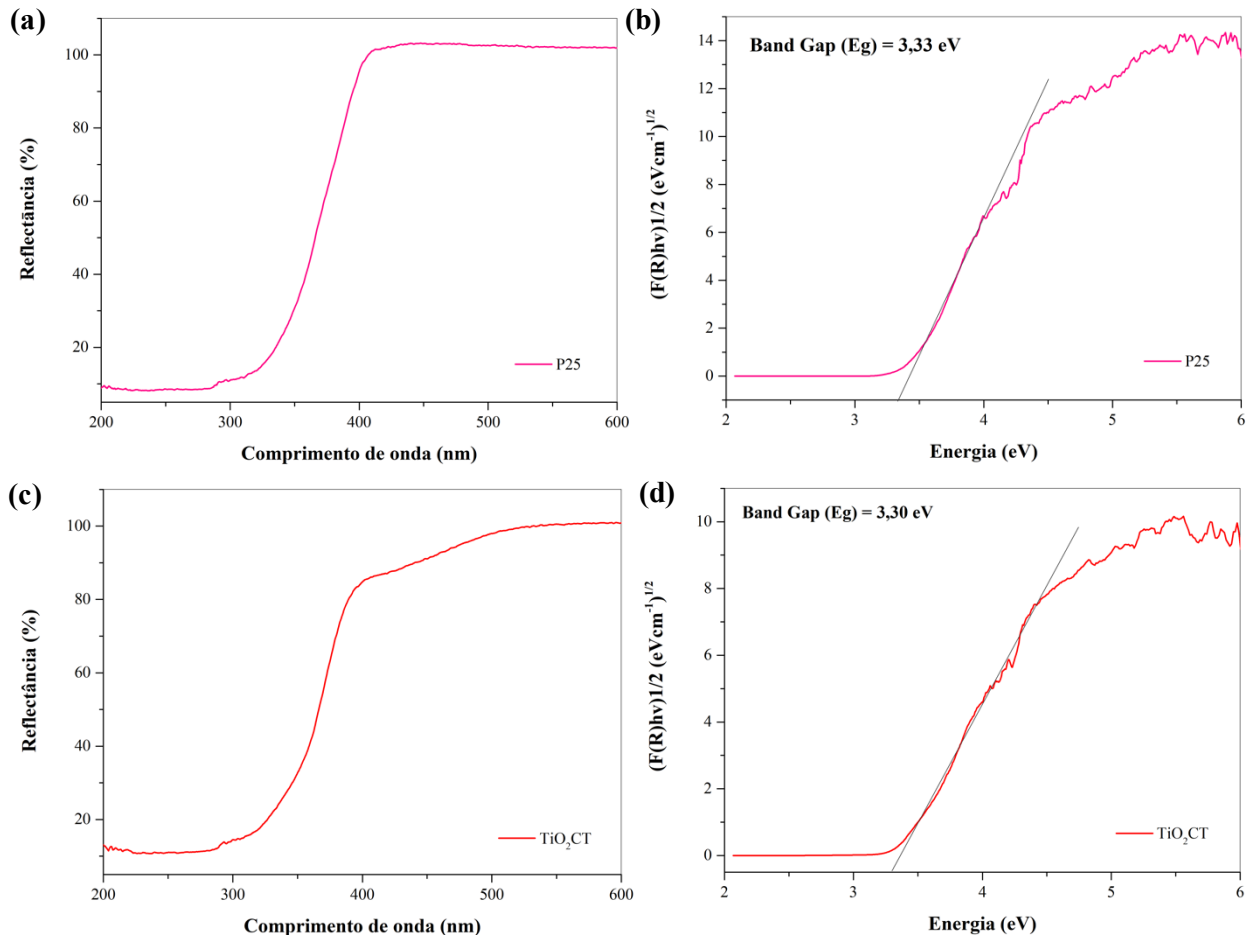
Nos espectros de infravermelho obtidos para as amostras P25 e  $\text{TiO}_2\text{CT}$  (Figura 19) é possível identificar bandas características do estiramento das ligações Ti-O e Ti-O-Ti, respectivamente, em  $734\text{ cm}^{-1}$  e  $444\text{ cm}^{-1}$ . A banda larga em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações O-H de hidroxilas superficiais e de moléculas de água de hidratação. O aparecimento da banda de baixa intensidade em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular H-O-H da água indica que ambas as amostras encontravam-se hidratadas.<sup>21,37,38</sup>



**Figura 19.** Espectro de infravermelho (ATR) para as amostras P25 e  $\text{TiO}_2\text{CT}$  entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

A partir da espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS), foi obtido o espectro de absorção no comprimento de onda entre 200 e 600 nm para as amostras P25 e  $\text{TiO}_2\text{CT}$  (Figura 20. “a” e “c”), dos quais pode-se inferir que ambos os compostos absorvem em

aproximadamente 398 nm, comprimento de onda compreendido na região do ultravioleta. A partir do método de Tauc aplicado no espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk, foi possível determinar o band gap de ambas as amostras, sendo de 3,33 eV para a P25 e de 3,30 eV para a TiO<sub>2</sub>CT (Figura 20. “b” e “d”).



**Figura 20.** Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a) P25 e (c) TiO<sub>2</sub>CT e espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b) P25 e (d) TiO<sub>2</sub>CT.

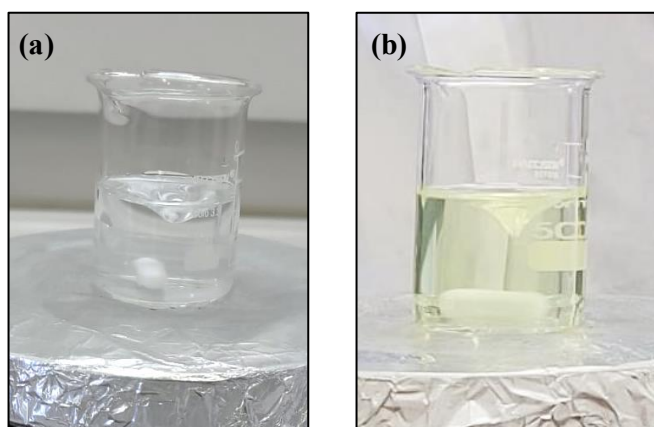
## 5.2. Caracterização das nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

As nanoestruturas de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método hidrotérmico. No método escolhido, o crescimento e a formação das nanoestruturas se dão por meio de reações que ocorrem em um reator fechado (autoclave) contendo uma solução aquosa aquecida acima da sua temperatura de ebulição e em pressões maiores que 1 atm, permitindo que o processo de cristalização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorra em condições



amenas. Desta forma, é possível obter nanoestruturas com uma maior área superficial e um maior número de sítios ácidos devido a não eliminação dos grupos hidroxilas (OH) presentes na superfície<sup>19,46</sup>

Em relação à síntese realizada, têm-se que uma solução incolor é obtida após a dissolução do precursor (oxalato niobato de amônio hidratado) em água e após a adição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) foi observada a mudança da coloração da solução para amarelo (Figura 21). Isso deve-se ao fato de que o método de oxidação por peróxido realizado leva à formação de um complexo metálico solúvel e estável, denominado peroxo de nióbio (NPC), que confere a coloração observada à solução. Posteriormente, a solução obtida foi transferida para a autoclave onde sob as condições hidrotérmicas, o  $Nb_2O_5$  hidratado foi cristalizado/precipitado.<sup>19,46</sup>



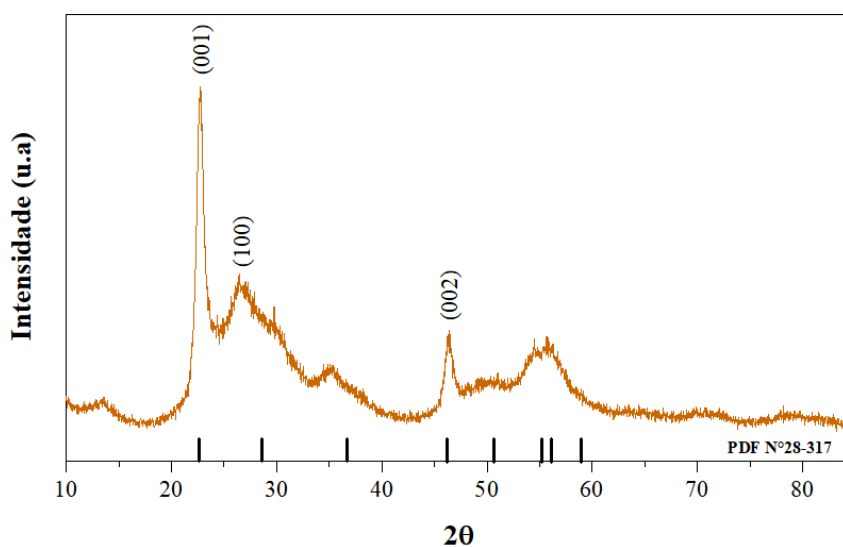
**Figura 21.** (a) solução aquosa incolor contendo o precursor oxalato niobato de amônio hidratado e (b) solução aquosa amarela obtida após a adição do peróxido de hidrogênio.

A água utilizada como solvente exerce um papel importante na transformação do precursor, devido às suas propriedades como densidade, viscosidade e constante dielétrica. Têm-se que com o aumento da temperatura reacional, ocorre o aumento da solubilidade das espécies iônicas, que passam a ter maior mobilidade devido à viscosidade da água. Desta forma, a formação dos núcleos torna-se mais rápida e uniforme, o que é desejável na preparação de semicondutores nanoestruturados.<sup>19</sup>

O sólido branco obtido após a etapa de síntese do  $Nb_2O_5$  foi caracterizado a fim de se determinar se esta etapa foi bem sucedida, bem como identificar características importantes como a cristalinidade e a morfologia da amostra, presença de impurezas provenientes da síntese, band gap etc.

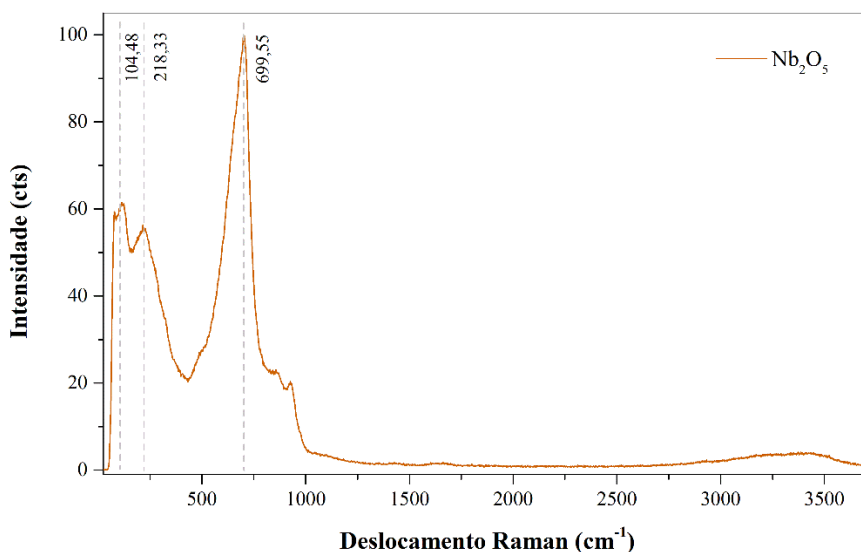
A síntese via método hidrotérmico possui a vantagem de ser rápida e simples, porém, comumente observa-se que os materiais obtidos apresentam baixa cristalinidade.<sup>19</sup> Diante disso, a difração de raios-X (DRX) foi essencial para determinar se as nanoestruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas neste trabalho apresentavam caráter cristalino, bem como determinar qual era a fase cristalina do material.

Na figura 22 é possível observar o padrão de DRX obtido para a amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizada, que demonstrou a baixa cristalinidade da fase pseudo-hexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), que também pode estar atrelado ao método de síntese aplicado, e a presença picos de difração largos que podem indicar a presença de cristalitos menores na amostra analisada. Os picos principais observados em 22,81°, 26,80° e 46,28° referem-se, respectivamente, aos planos cristalinos (001), (100) e (002) da fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pseudo-hexagonal), os quais foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica PDF N° 28-317 (JCPDS).<sup>46</sup>



**Figura 22.** Padrão de DRX da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico. (Ficha cristalográfica PDF N° 28-317)

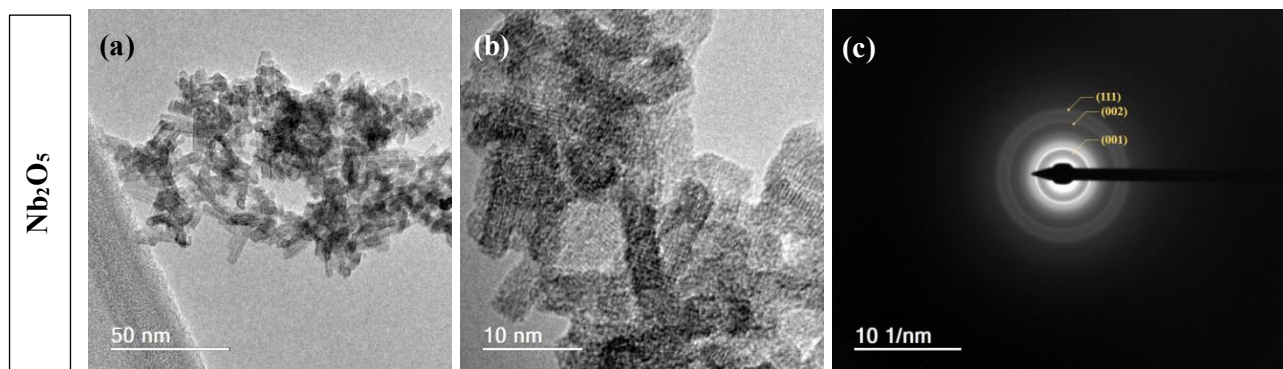
O espectro Raman da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é apresentado na figura 23, onde é possível observar o aparecimento de bandas em 104,48 cm<sup>-1</sup>, 218,33 cm<sup>-1</sup> e 699,55 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídas à vibração integral dos octaedros NbO, à vibração de flexão da ligação Nb-O-Nb e ao modo de estiramento simétrico dos poliedros de NbO<sub>6</sub>, NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub>, respectivamente. O modo ativo observado em 699,55 cm<sup>-1</sup> é característico para amostras amorfas ou de baixa cristalinidade, o que corrobora a discussão do padrão de DRX feita anteriormente.<sup>47</sup>



**Figura 23.** Espectro Raman da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico.

Os parâmetros experimentais empregados na etapa de síntese podem influenciar diretamente na morfologia das nanoestruturas obtidas, que podem se apresentar como nanobastões, nanofios, nanopartículas esféricas, filmes finos, entre outros. Essa diferença morfológica se dá pela alteração do mecanismo de crescimento do óxido resultante das diferentes condições reacionais.<sup>19</sup> A morfologia das nanoestruturas pode ser investigada por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Nas imagens de MET da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizada neste trabalho (Figura 24. a), pode-se observar que as nanoestruturas obtidas possuem a morfologia semelhante à nanobastões (1D) e apresentam-se altamente aglomeradas. Na imagem de alta resolução (HRTEM) (Figura 24. b) pode-se observar o aparecimento de franjas de rede, indicando que o material sintetizado possui caráter cristalino, o que corrobora o resultado obtido por DRX. Além disso, por meio da imagem de HRTEM foi possível determinar o espaçamento interplanar de 0,391 nm que corresponde ao plano (001) identificado no difratograma (Figura 22).



**Figura 24.** (a) imagens de MET; (b) imagens de alta resolução HRTEM e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizada pelo método hidrotérmico

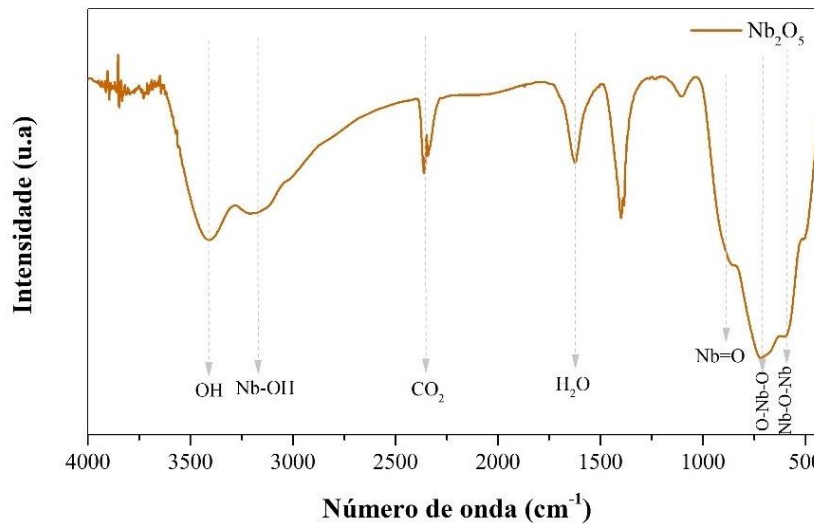
A imagem de difração de elétrons da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizada é apresentada na Figura 24(c). No padrão de difração de elétrons é possível identificar anéis de difração característicos para amostras policristalinas. Então, por meio das imagens de difração de elétrons foi realizada a indexação dos anéis de difração utilizando-se as distâncias interplanares medidas a partir do perfil de intensidade dos padrões de difração, que foram comparadas à ficha cristalográfica da fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (pseudo-hexagonal) utilizada durante o tratamento do padrão de DRX discutido anteriormente (PDF 28-317). Os planos indexados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Indexação dos anéis de difração observados no padrão de difração de elétrons da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Amostra	Distância interplanar (Å)	Plano cristalino (hkl)
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	3,95	001
	1,97	002
	1,64	111

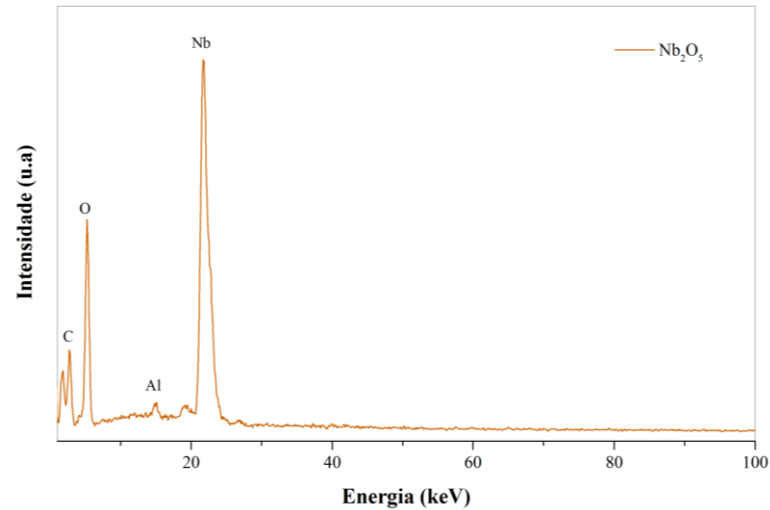
No espectro de infravermelho da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 25) é possível observar uma banda larga em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$ , característica para o material analisado, resultante da contribuição das vibrações de estiramento assimétrico da ligação O-Nb-O, do alongamento da ligação Nb=O e da deformação angular da ligação Nb-O-Nb. A banda de baixa intensidade em  $1624\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular das moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) de hidratação e/ou coordenação, indicando que a amostra analisada apresentava certo grau de hidratação ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). A banda larga em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das

ligações O-H de hidroxilas superficiais e de moléculas de água de hidratação. Além disso, observa-se a presença de uma banda referente ao estiramento da ligação Nb-OH em torno de  $3200\text{ cm}^{-1}$  e a banda alongada observada em torno de  $1390\text{ cm}^{-1}$ , próxima à banda de  $\text{H}_2\text{O}$ , pode aparecer devido à presença de resíduos orgânicos provenientes do precursor de nióbio utilizado durante a síntese.<sup>37,47</sup>



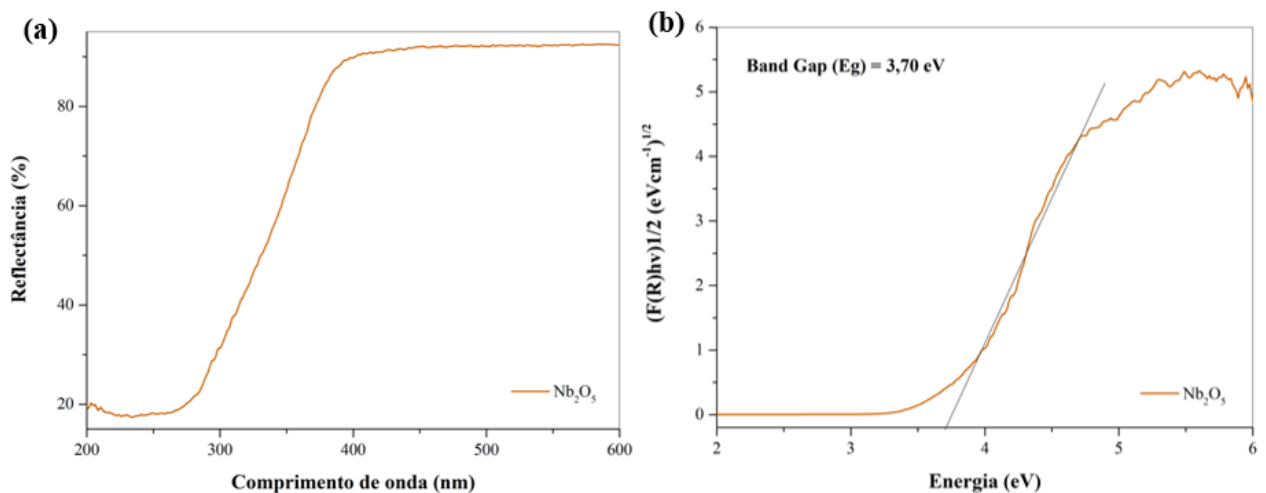
**Figura 25.** Espectro de infravermelho (ATR) para a amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizada pelo método hidrotérmico entre  $400$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ .

No espectro de EDS obtido para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 26), foi possível identificar picos referentes às transições  $K\alpha$  dos átomos de nióbio (Nb) e oxigênio (O), respectivamente, em  $21,6\text{ keV}$  e  $5,2\text{ keV}$ . Foram observados picos referentes aos átomos de carbono (C) em  $2,6\text{ keV}$  e de alumínio (Al) em  $15\text{ keV}$ , que como dito anteriormente, devem-se à fita de carbono utilizada para fixar a amostra para análise e ao porta amostras, respectivamente.



**Figura 26.** Espectro de EDS para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sintetizada pelo método hidrotérmico.

A partir da espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS), foi obtido o espectro de absorção no comprimento de onda entre 200 e 600 nm para a amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 27.a), do qual pode-se inferir que o composto sintetizado absorve em aproximadamente 390 nm, comprimento de onda compreendido na região do ultravioleta. A partir do método de Tauc aplicado ao espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk (Figura 27.b), foi possível determinar que o band gap para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido foi de 3,70 eV.



**Figura 27.** (a) Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk.

### 5.3. Ativação superficial dos semicondutores com hidróxido de sódio

As moléculas de água podem sofrer adsorção física ou química na superfície dos óxidos metálicos, de forma que é possível observar dois tipos diferentes de ligações Ti-OH e Nb-OH, que seriam referentes às hidroxilas em ponte (Ti-O-H<sub>2</sub>O e Nb-O-H<sub>2</sub>O) e às hidroxilas terminais (Ti-OH e Nb-OH).<sup>14,53,62,63</sup>

A dissociação da água em sítios ou defeitos superficiais de materiais hidratados, como no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o TiO<sub>2</sub> utilizados neste trabalho, levam à formação dos grupos -OH terminais com caráter básico e hidrofílico na superfície. Este grupo funcional é importante, pois pode influenciar nas propriedades eletrônicas destes materiais e, conseqüentemente, em diferentes processos como a adsorção, funcionalização, ancoragem molecular e fotocatalise, além de proporcionarem que estes materiais possam ser funcionalizados com moléculas orgânicas bifuncionais, como silanos, ácidos carboxílicos, ésteres e cloretos ácidos.<sup>53,62,63</sup>

Neste trabalho, buscou-se a funcionalização superficial dos óxidos metálicos com um organossilano (APTES). Assim, o grau de hidroxilação superficial e de hidratação dos óxidos metálicos são parâmetros essenciais, uma vez que, a inserção do agente de acoplamento ocorre diante da sua hidrólise e ocorre através dos grupos -OH superficiais, o que será discutido melhor na seção 5.4 deste trabalho. Desta forma, uma etapa prévia de ativação superficial, também chamada de rehidroxilação, é importante para que se tenha uma boa eficiência da etapa de funcionalização, pois simula o processo de dissociação da água quimicamente adsorvida.<sup>26,51</sup>

Desta maneira, a ativação superficial tem como objetivo principal aumentar o grau de hidroxilação da superfície do semicondutor de forma que se tenha o máximo de grupos -OH possíveis para reagir com os grupos etóxi do organossilano. Além disso, a utilização de uma solução aquosa pode aumentar a concentração de moléculas de água adsorvidas fisicamente.

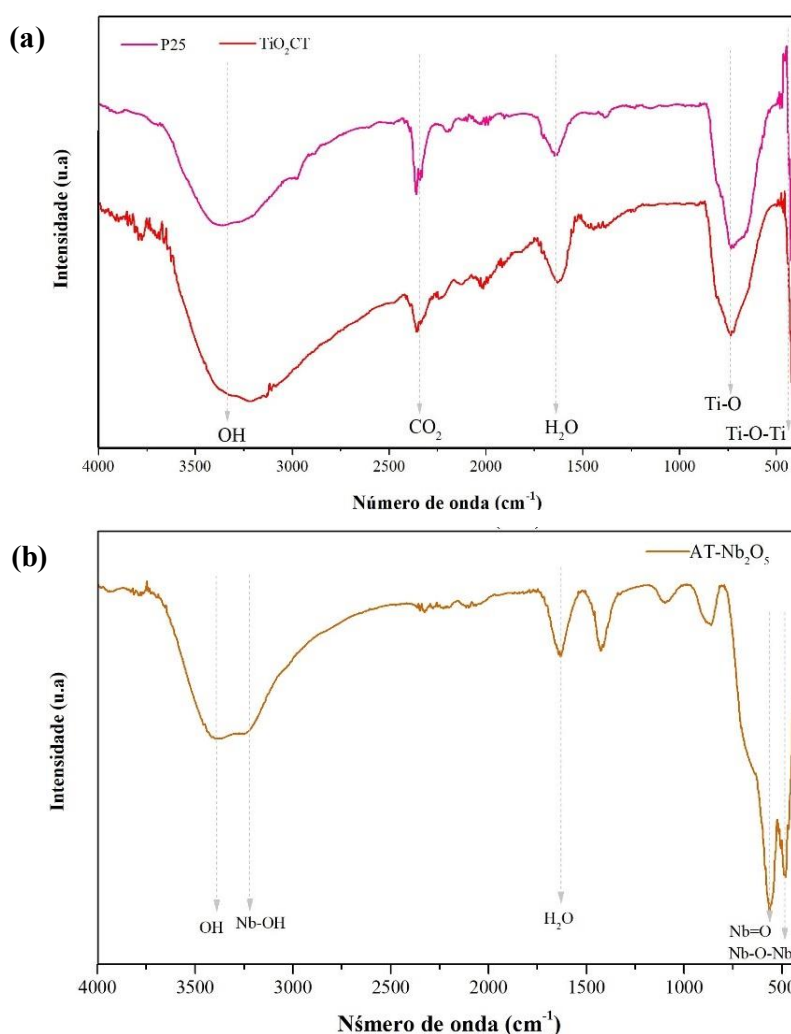
Neste trabalho, a ativação superficial foi realizada com o hidróxido de sódio, que é uma base forte, porém, há outros protocolos que utilizam ácidos fortes, como o ácido sulfúrico combinado com dicromato de potássio, solução piranha e peróxido de hidrogênio.<sup>50</sup>

A presença e a concentração de grupos -OH presentes na superfície destes materiais podem ser monitoradas por meio de técnicas como a espectroscopia na região do infravermelho (IV) e a termogravimetria (TG), que são técnicas consideradas simples e rápidas.

Assim como esperado, nos espectros de infravermelho para as amostras de dióxido de titânio ativadas (AT-P25 e AT-TiO<sub>2</sub>CT) apresentados na figura 29.a é possível observar as bandas de vibração de estiramento características para as ligações Ti-O e Ti-O-Ti, em aproximadamente 730 cm<sup>-1</sup> e 416 cm<sup>-1</sup>, e no espectro para a amostra de pentóxido de nióbio ativada (AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentado na figura 29.b são observadas as bandas de estiramento das ligações Nb=O, O-Nb-O e Nb-O-Nb, em aproximadamente 862 cm<sup>-1</sup>, 560 cm<sup>-1</sup> e 480 cm<sup>-1</sup>, e a banda alongada em torno de 1390 cm<sup>-1</sup> referente à presença de resíduos orgânicos provenientes do precursor de nióbio utilizado durante a síntese <sup>21,37,38,47</sup>

Nos espectros de infravermelho (IV) de todas as amostras ativadas (AT-P25, AT-TiO<sub>2</sub>CT e AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentadas na figura 28, pode-se observar a presença de uma banda larga e intensa na região de 3800-2700 cm<sup>-1</sup>, com máximo em torno de 3300 cm<sup>-1</sup>, que é atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH superficiais e podem apresentar a contribuição do estiramento da ligação OH de moléculas de água, já que é possível observar a presença da banda característica da deformação angular H-O-H da água em torno de 1636 cm<sup>-1</sup>, confirmado que as amostras ativadas encontram-se hidratadas. <sup>37,63,64</sup>





**Figura 28.** Espectros de infravermelho (ATR) para as amostras de **(a)** dióxido de titânio (AT-P25 e AT-TiO<sub>2</sub>CT) e **(b)** pentóxido de nióbio (AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) obtidas após o processo de ativação superficial com hidróxido de sódio (NaOH) entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>.

Uma abordagem baseada na comparação da área das bandas de absorção dos espectros das amostras pré e pós ativação, em uma faixa de número de onda (cm<sup>-1</sup>) fixa, poderia ser adotada a fim de se investigar de forma indireta e qualitativa o aumento da concentração de OH na superfície dos materiais, onde considera-se que o aumento da área da banda após a ativação superficial implicaria no aumento da concentração do grupo funcional analisado. Esta abordagem é capaz de fornecer apenas evidências indiretas e preliminares, pois não leva em consideração os efeitos das ligações de hidrogênio entre os grupos OH e as moléculas de água adsorvidas fisicamente, assim, não pode ser utilizada para quantificação direta dos grupos OH superficiais.<sup>63</sup>

A abordagem citada acima foi testada para as amostras ativadas obtidas neste trabalho. Para isso, foi feito o cálculo da área da banda referente aos grupos OH na faixa de número de

onda de 2700-3800  $\text{cm}^{-1}$ , de forma que a análise do aumento de grupos OH baseou-se na diminuição da proporção entre as áreas das bandas de OH pré e pós ativação (A1/A2). Assim, têm-se que um resultado abaixo de 1 indicaria o aumento da área da banda de OH após a ativação superficial e, conseqüentemente, uma maior contribuição de grupos OH, seja eles de grupos OH terminais ou provenientes de moléculas de água de hidratação. Desta forma, essa análise não pode ser utilizada de forma única para análise do processo de ativação. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3. Nas três amostras ativadas, foi possível identificar o aumento da banda de OH na faixa de comprimento de onda previamente estabelecida (2700-3800  $\text{cm}^{-1}$ ), o que indicaria o possível aumento deste grupo nas amostras.

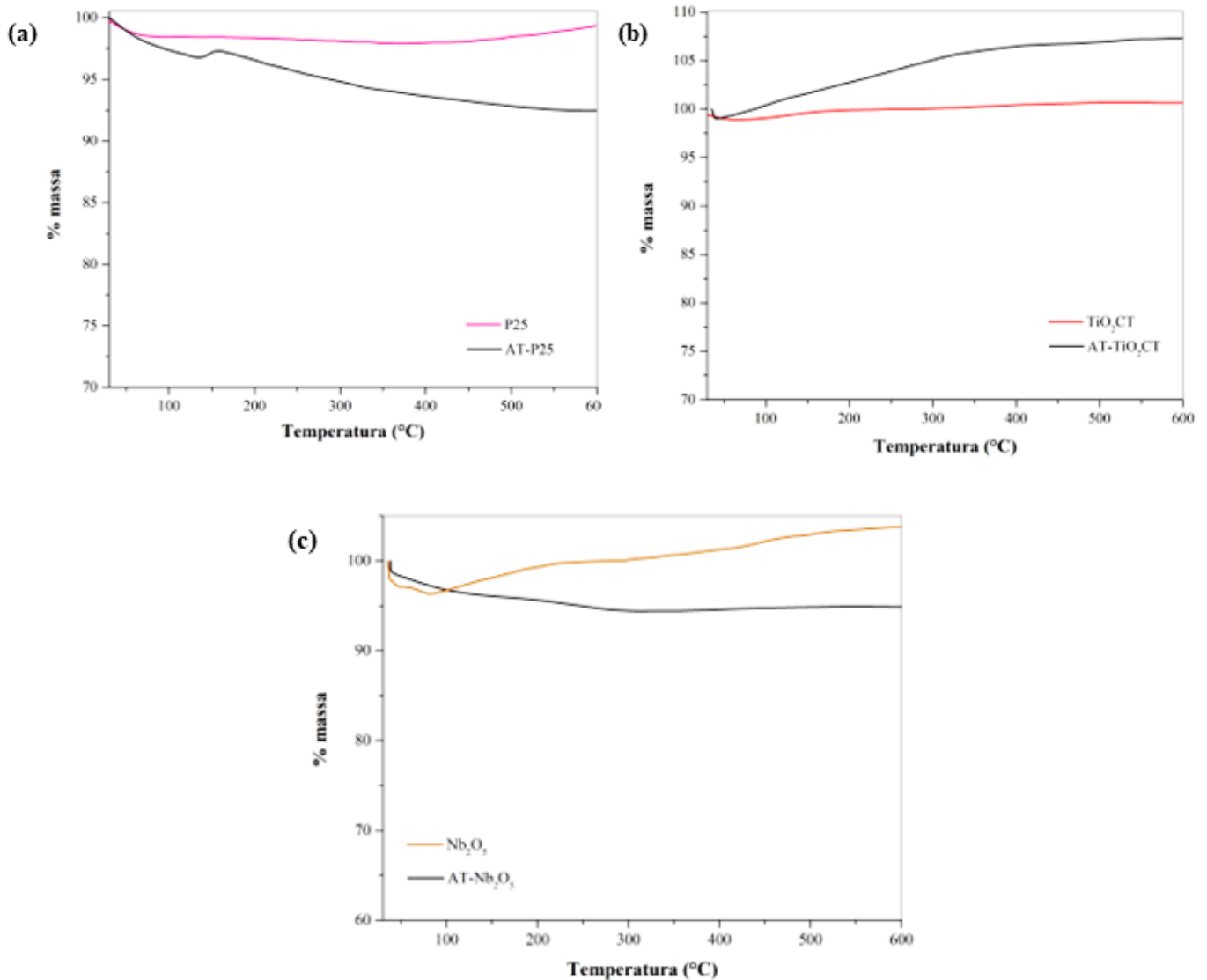
**Tabela 3.** Áreas da banda de OH observada no espectro de infravermelho entre 2700-3800  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras pré e pós ativação superficial com hidróxido de sódio e valores para a proporção entre as áreas da banda de OH dada por A1/A2, onde A1 refere-se à área do material de partida e A2 à área do material ativado.

Material de partida	Área da banda de OH do material de partida (A1) / $\text{cm}^2$	Área da banda de OH do material após a ativação superficial (A2) / $\text{cm}^2$	A1/A2
P25	36.197,42	46.947,75	0,77
TiO <sub>2</sub> CT	33.498,74	59.811,21	0,56
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	63.884,00	81.113,55	0,78

Além do IV, a termogravimetria (TG) também poderia ser utilizada para investigar o aumento do grau de hidroxilação e hidratação dos óxidos metálicos ativados. Para isso, considera-se que a perda de água fisicamente adsorvida à superfície dos óxidos ocorre até 150°C (água de hidratação) e a perda dos grupos OH superficiais ocorre entre 150-600 °C, o que corresponderia ao processo de desidroxilação do material com o emprego de temperatura. <sup>63</sup>

As curvas TG obtidas pela análise termogravimétrica em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> para as amostras ativadas são apresentadas na figura 29. As curvas TG para os materiais de partida estão apresentados juntamente com as curvas TG dos seus respectivos materiais ativados, assim, poderia ser feita uma comparação da perda de massa referente à perda de água de hidratação e aos grupos hidroxila superficiais entre ambas as curvas, o que tornaria possível identificar o aumento do grau de hidratação e hidroxilação após a ativação superficial. Porém, nota-se que

para todos os materiais de partida (P25,  $\text{TiO}_2\text{CT}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ocorre uma etapa de ganho de massa que se sobrepõem a ambas as etapas de perda de massa esperadas, dessa forma, não foi possível realizar a comparação proposta.



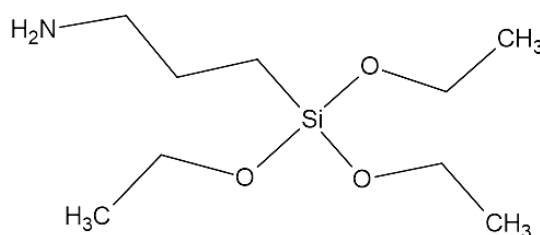
**Figura 29.** Curvas TG obtidas para as amostras (a) P25 e AT-P25; (b)  $\text{TiO}_2\text{CT}$  e AT- $\text{TiO}_2\text{CT}$ ; e (c)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e AT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no intervalo de temperatura de 30-600 °C sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .

Em relação às curvas TG obtidas para os materiais ativados, têm-se que apenas o AT- $\text{TiO}_2\text{CT}$  apresentou ganho de massa durante toda a análise. Em contrapartida, as perdas de massa referentes à perda de água de hidratação e à desidroxilação podem ser observadas nas curvas TG para os demais materiais ativados, AT-P25 e AT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , onde têm-se, respectivamente, o percentual de perda de massa na faixa de 30-150 °C igual a 2,82% e 3,93% e na faixa de 150-600°C igual a 4,74% e 1,19%.

As demais caracterizações realizadas para os materiais ativados não apresentaram alterações em relação aos materiais precursores devido ao processo de ativação superficial, sendo elas Raman, EDS e DRS. Os resultados obtidos são apresentados nas seções A.1. e A.2. do Apêndice deste trabalho.

#### 5.4. Funcionalização superficial, dos materiais ativados, com 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES)

O 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), organossilano escolhido como agente de acoplamento neste trabalho, é uma molécula bifuncional que possui uma cadeia carbônica de  $n=3$  no grupo organofuncional, com uma amina primária terminal e substituintes etil no grupo alcóxi hidrolisável (Figura 30). O APTES é um composto é tipicamente utilizado em estudos envolvendo a funcionalização superficial de diferentes óxidos como, por exemplo, o  $\text{TiO}_2$ .<sup>26,51-53,65</sup>



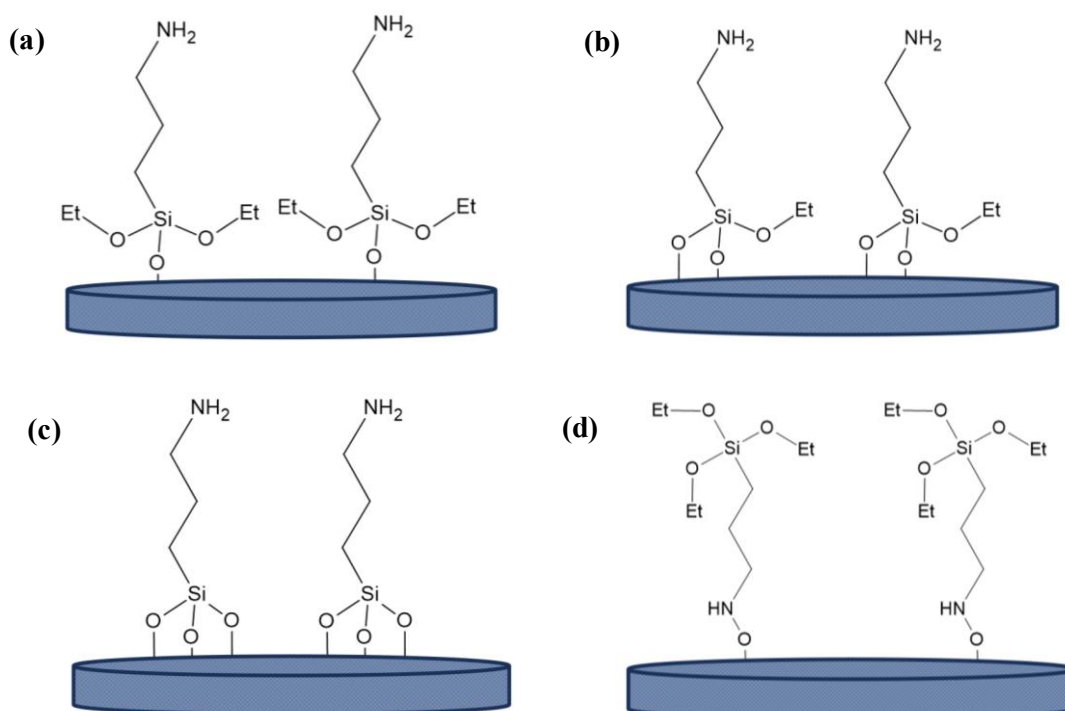
**Figura 30.** Estrutura química do 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES)

É esperado que o APTES interaja covalentemente com os grupos OH presentes na superfície dos semicondutores por meio dos grupos alcóxi hidrolisáveis, formando ligações covalentes do tipo Si-O-Ti ou Si-O-Nb, para a funcionalização do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Após a sua inserção na superfície do óxido, esperasse que o grupo amino terminal ( $-\text{NH}_2$ ) permaneça livre para interagir ou formar uma nova ligação com outras moléculas como, por exemplo, a porfirina utilizada neste trabalho. Assim, esta molécula tem como função principal interligar componentes orgânicos e inorgânicos, analogamente à uma ponte, o que pode causar o aumento da estabilidade de materiais híbridos.<sup>26,51,53,54</sup>

Como o APTES possui 3 grupos alcóxi hidrolisáveis, deve-se considerar a possibilidade de que a inserção desta molécula à superfície do semicondutor ocorra via quimissorção com eliminação de um ou mais grupos étoxi da mesma molécula, como apresentado na figura 31.

Embora, o acoplamento via 3 grupos seja ilustrado na figura 31 (c), o trabalho teórico desenvolvido por Meroni *et al.* (2017)<sup>26</sup> demonstra que este modo não é favorecido devido aos comprimentos e ângulos de ligação formados entre as moléculas do APTES e a superfície do óxido; assim, têm-se que o acoplamento ocorreria preferencialmente por eliminação de um ou dois grupos etóxi.

Além das possibilidades ilustradas para o acoplamento por meio dos grupos alcóxi hidrolisáveis, trabalhos como o de Meroni *et al.* (2017)<sup>26</sup>, demonstram que é possível que ocorra o acoplamento inverso do APTES à superfície do semicondutor (figura 31- d), que dependerá diretamente do tipo de substrato e das condições experimentais escolhidas na etapa de funcionalização. Isso significa que pode ocorrer a inserção do silano pelo grupo amino terminal, que reage com os grupos OH superficiais do semicondutor formando uma ligação do tipo Ti-O-N ou Nb-O-N, respectivamente, para a funcionalização do TiO<sub>2</sub> e do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que são ligações quimicamente estáveis. Caso a ligação inversa do APTES ocorra, têm-se que não poderá ser considerado que todas as moléculas que funcionalizam o semicondutor estarão disponíveis para formar ligações ou interagir com a porfirina de interesse.<sup>26,26,37,52</sup>



**Figura 31.** Possíveis modos de ligação do APTES à superfície do óxido (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou TiO<sub>2</sub>): (a) por um grupo alcóxi; (b) por dois grupos alcóxi; (c) por 3 grupos alcóxi e (d) ligação inversa ao grupo amina (NH<sub>2</sub>)

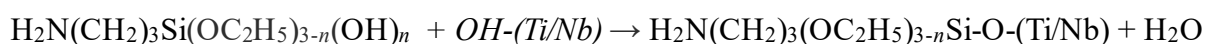
É importante ressaltar que quando o acoplamento ocorre com monômeros individuais (Figura 31.a) pode ocorrer a interação por ligação de hidrogênio entre o grupo amino terminal do APTES e os grupos OH terminais do óxido, o que poderia resultar em moléculas de APTES dispostas horizontalmente na superfície, o que também poderia interferir na disponibilidade deste grupo funcional para interagir com a porfirina.<sup>26,52</sup>

Segundo Guimarães *et al.*(2020)<sup>53</sup>, o acoplamento/inserção do organossilano à superfície do óxido metálico ocorre inicialmente por meio da hidrólise do grupo etóxisilano em silanóis (Reação 12) e, em seguida, por uma reação de condensação entre os silanóis e os grupos OH superficiais (Reação 13), como mostrado a seguir.

**Hidrólise (Reação 12):**



**Condensação (Reação 13):**

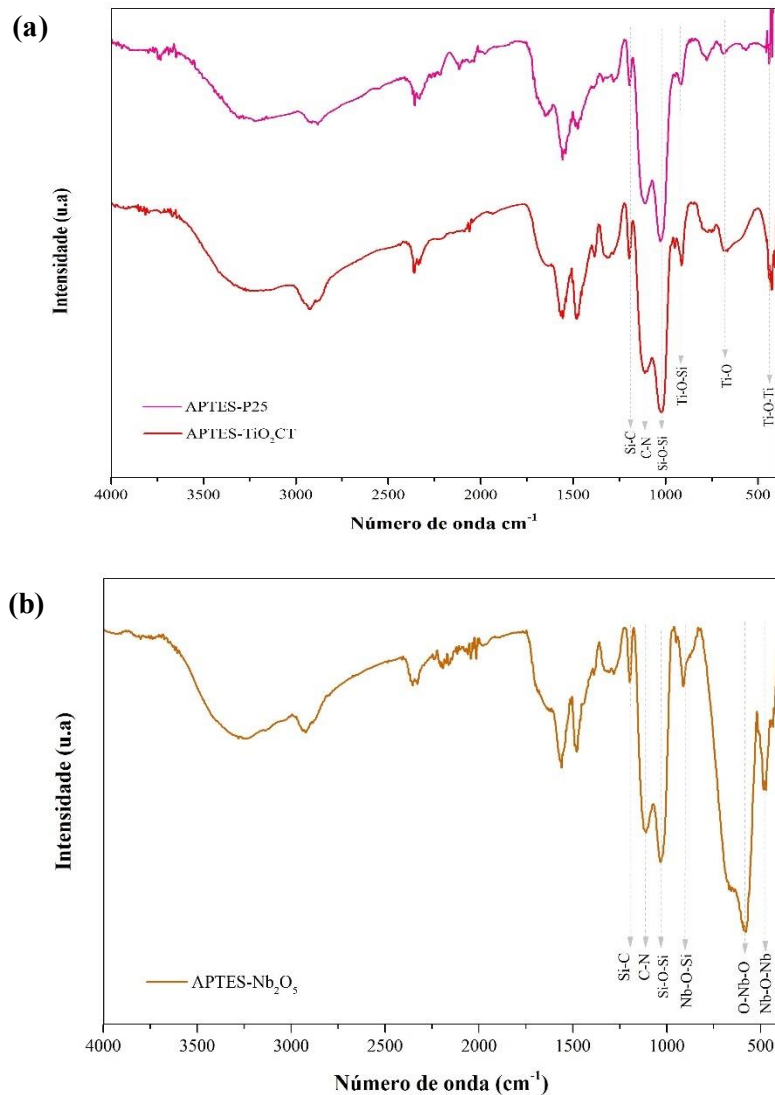


A análise por espectroscopia na região do infravermelho (IV) é essencial para o estudo da eficiência da etapa de funcionalização, pois auxilia na investigação da formação das ligações Si-O-Ti e Si-O-Nb, que evidenciariam o sucesso do acoplamento do APTES aos semicondutores. Além disso, esta técnica pode ser utilizada a fim de se estudar possíveis interações entre as próprias moléculas de APTES por meio da polimerização horizontal.<sup>26</sup>

Os espectros de infravermelho das amostras funcionalizadas (Figura 32), APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CTe APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentam bandas na região de 1500 a 1700 cm<sup>-1</sup> que podem estar relacionadas com as vibrações de dobramento angular do NH<sub>2</sub>. Na faixa de 1100 a 1500 cm<sup>-1</sup>, observa-se o aparecimento de bandas referentes ao estiramento da ligação C-N, N-H e C-H de alcanos. Além disso, o aumento da largura observada para a banda em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> pode se dar devido à contribuição da vibração de estiramento simétrico da ligação N-H e o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em torno de 2800 cm<sup>-1</sup> pode ser referente à ligação Si-O-C, o que indica a presença de grupos etóxi.<sup>26,66-68</sup>

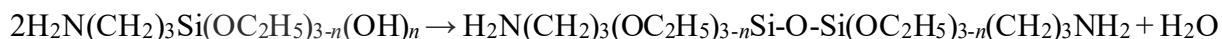
A presença das bandas referentes ao estiramento das ligações Si-O-Si, Si-C e C-N, em aproximadamente 1033 cm<sup>-1</sup>, 1199 cm<sup>-1</sup> e em 1110 cm<sup>-1</sup>, confirmam o acoplamento do organossilano aos óxidos metálicos, bem como a ocorrência da sua polimerização horizontal

entre as moléculas do APTES, evidenciada pelo aparecimento da banda referente ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. A inserção do APTES por meio da ligação Nb-O-Si e Ti-O-Si também é confirmada pelos espectros de infravermelho apresentados devido ao aparecimento de uma banda de baixa intensidade em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$ .<sup>26,66–68</sup>

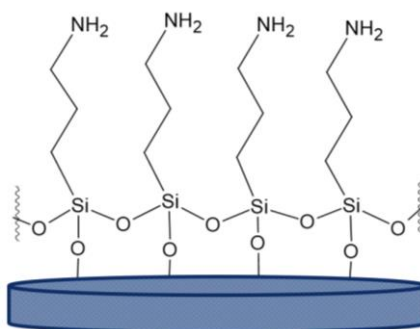


**Figura 32.** Espectros de infravermelho (ATR) na faixa de  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  para as amostras funcionalizadas (a) APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT; (b) APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Segundo Simkiene *et al.* (2007)<sup>54</sup>, a polimerização horizontal do organossilano ocorre na presença do substrato hidratado e se inicia com a hidrólise da molécula de APTES (Reação 14), seguida de uma etapa de condensação, podendo ocorrer entre duas ou mais moléculas de APTES (Reação 15). Desta forma, são formadas ligações poliméricas do tipo -O-Si-O-Si-O- na superfície do óxido.<sup>26,54</sup>

**Hidrólise (Reação 14):****Condensação (Reação 15):**

A representação da polimerização horizontal (ou policondensação) das moléculas de APTES, que pode ocorrer entre duas ou mais moléculas na superfície do óxido metálico é apresentada na figura 33. Devido à alta tensão das ligações Si-O-Si formadas, a formação de oligômeros curtos durante a polimerização também pode ser favorecida.<sup>26</sup>



**Figura 33.** Representação da polimerização horizontal da molécula do 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) na superfície dos óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

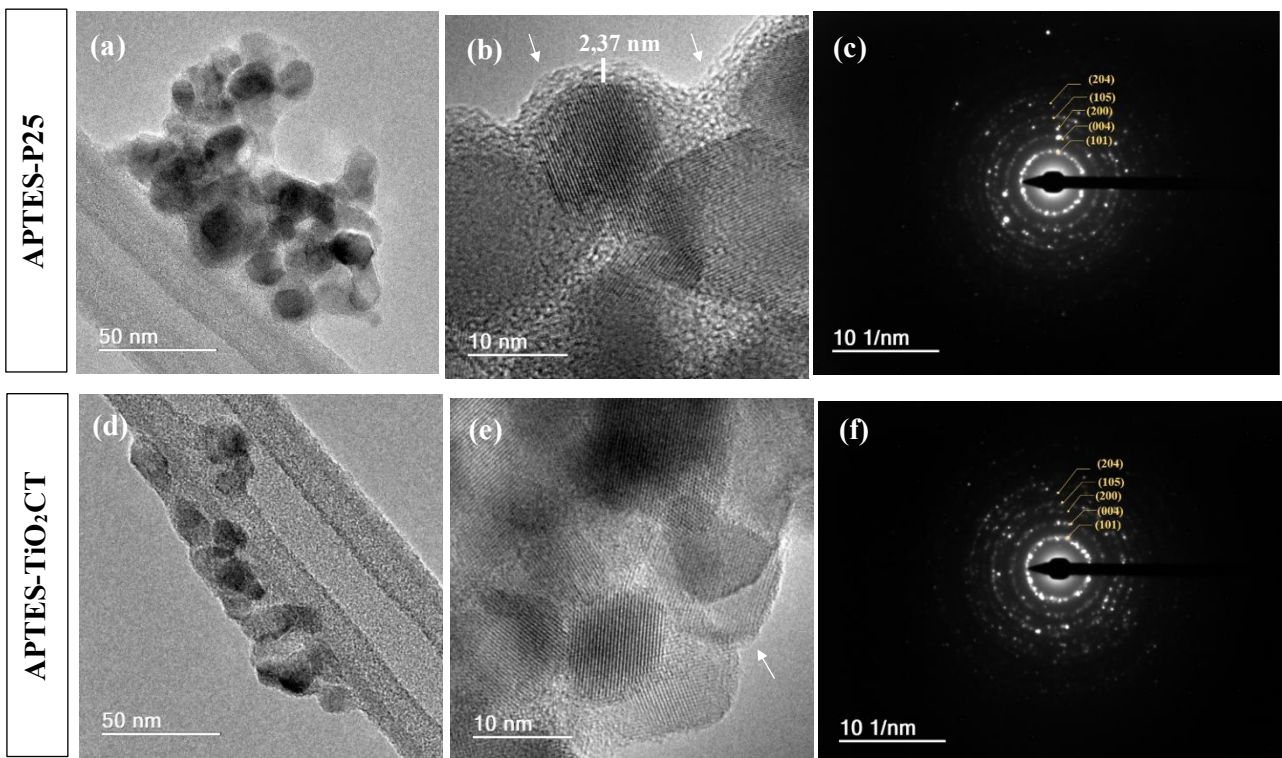
Por meio das imagens de MET e HRTEM (Figura 34) para as amostras de dióxido de titânio funcionalizadas, APTES-P25 e APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$ , foi possível identificar que a morfologia das nanopartículas foi mantida, sendo possível observar nanopartículas esféricas com bordas irregulares.

Pela imagem de alta resolução (HRTEM) foi identificada a formação de uma camada de material amorfo com espessura em torno de 2,37 nm em torno das nanopartículas da amostra comercial (APTES-P25) (Figura 34.b), o que indica a possível formação de multicamadas do organossilano na superfície do óxido devido a sua polimerização vertical, que é uma tendência já relatada na literatura para este material.<sup>52</sup> Para a amostra APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$  não foi possível identificar de forma clara a formação de multicamadas do organossilano ao redor das nanopartículas por meio das imagens de MET e HRTEM, embora a análise por espectroscopia na região do infravermelho tenha evidenciado que a funcionalização ocorreu. Este fato pode ocorrer devido à formação de uma camada muito fina do silano em volta das nanopartículas, de



forma que ela poderia ser confundida com as irregularidades das bordas apresentadas no material de partida.

Nas imagens de HRTEM é notado o aparecimento das franjas de rede para ambas as amostras, o que se deve ao caráter cristalino do  $\text{TiO}_2\text{CT}$  e do P25. Ainda por meio das imagens de alta resolução foi possível determinar o espaçamento interplanar de 0,356 nm e 0,355 nm para as amostras APTES-P25 e APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$ , respectivamente, e que correspondem ao plano (101) da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  identificado nos difratogramas das amostras P25 e  $\text{TiO}_2\text{CT}$  (Figura 14 e 15).



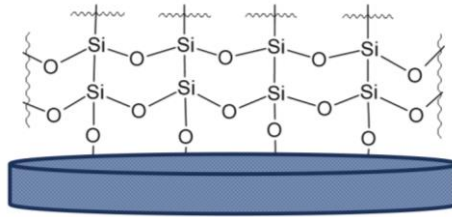
**Figura 34.** (“a” e “d”) imagens de MET; (“b” e “e”) imagens de alta resolução (HRTEM); (“c” e “f”) padrão de difração de elétrons para as amostras APTES-P25 e APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$ .

Nas imagens de difração de elétrons (Figura 34- “c” e “f”) é possível identificar o padrão de anéis de difração semelhante ao observado para os materiais de partida na seção 5.1, os quais foram indexados aos mesmos planos cristalinos apresentados na Tabela 1 de acordo com a ficha cristalográfica para a fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  (PDF 21-1272).

Na figura 35 é apresentado o esquema que demonstra a ligação química Si-Si resultante da polimerização vertical de duas ou mais moléculas de APTES na superfície do óxido, o que levaria à formação de multicamadas do organossilano, e as ligações Si-O-Si que ocorreriam

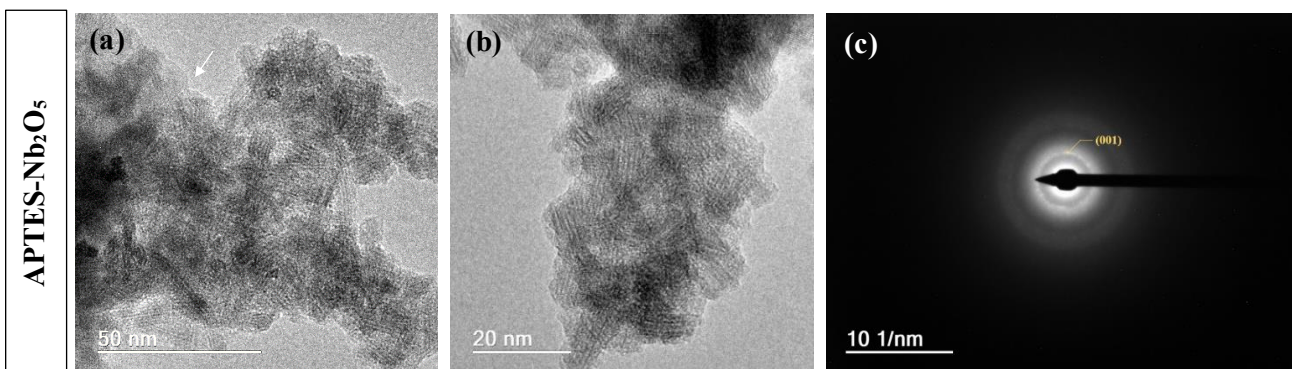
durante a polimerização horizontal. Essas ligações são apresentadas para não descartar a possibilidade de que ambos os tipos de polimerização ocorram simultaneamente. A tendência do APTES em formar essas multicamadas é um desafio para o processo de funcionalização de óxidos metálicos, pois pode influenciar nas futuras aplicações para os materiais desenvolvidos.

26,52



**Figura 35.** Representação da polimerização vertical que pode ocorrer entre as moléculas de APTES durante o acoplamento à superfície do óxido metálico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou  $\text{TiO}_2$ ).

Por meio das imagens de MET (Figura 36.a) para a amostra APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é possível identificar a presença de nanobastões, confirmando a manutenção da morfologia da amostra, porém, nota-se uma maior aglomeração das nanoestruturas e o aparecimento de regiões com caráter amorfo, o que pode ser resultado da inserção do APTES com a possível formação de multicamadas. Nas imagens de HRTEM (Figura 36.b) é possível identificar o aparecimento de franjas de rede devido ao caráter cristalino da amostra sintetizada e algumas regiões com caráter amorfo ao redor do aglomerado de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (indicadas pelas setas brancas), assim como observado nas imagens de MET. Entretanto, devido à grande aglomeração dos nanobastões não foi possível mensurar a espessura da camada observada.



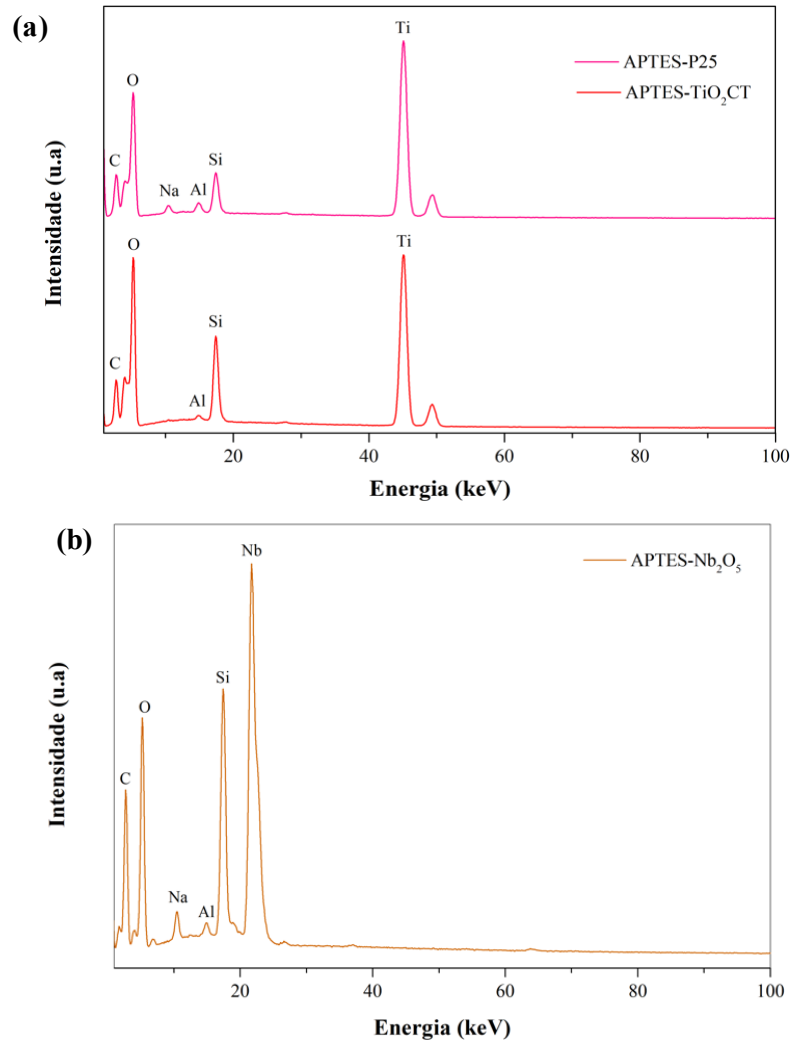
**Figura 36.** (a) imagem de MET; (b) imagem de alta resolução (HRTEM) e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;

Por meio da imagem de HRTEM (Figura 36.b) foi possível determinar o espaçamento interplanar de 0,370 nm que corresponderia ao plano (001) identificado no difratograma da

amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizada (Figura 22). Na imagem de difração de elétrons (Figura 36. c) não foi possível identificar o padrão de anéis de difração semelhante ao observado para o material de partida na seção 5.2. Neste caso, foi possível indexar apenas o plano cristalino (001) de acordo com a ficha cristalográfica para a fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (PDF 28-317). A alteração observada pode ter relação com o alto recobrimento da superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o APTES, que é um material amorfo.

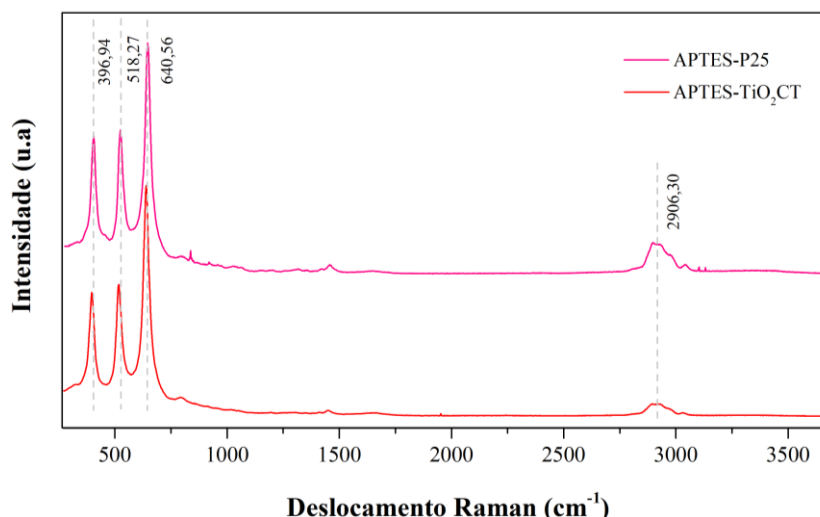
Os espectros de EDS para as amostras APTES-P25, APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$  e APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , são apresentados na figura 37. Em ambos os espectros é possível identificar a presença de um pico em aproximadamente 17 keV referente à transição  $K\alpha$  do Silício (Si), o que indica a presença do APTES em ambas as amostras, já que a identificação deste elemento deve-se à inserção desta molécula, que não está presente originalmente nos materiais de partida ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Este resultado indica que possivelmente a funcionalização ocorreu, o que corrobora os resultados apresentados anteriormente.

Como esperado é possível observar os picos referentes aos elementos Ti e O para as amostras de  $\text{TiO}_2$  (APTES-P25 e APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$ ) (Figura 37.a), respectivamente, em 5,2 keV e 45 keV.<sup>9,36</sup> Para a amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) (Figura 37.b) são observados os picos referentes aos elementos Nb e O, respectivamente, em 5,2 keV e 21,7 keV. Assim como dito anteriormente, os picos referentes aos elementos alumínio (Al) e carbono (C), devem-se, respectivamente, ao porta amostras e à fita de alumínio utilizada para fixar a amostra. Além disso, é possível observar um pico referente à transição  $K\alpha$  do sódio (Na) nos espectros do APTES-P25 e do APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o que indica uma possível contaminação devido ao processo de ativação superficial com hidróxido de sódio (NaOH) realizado antes da etapa de funcionalização.



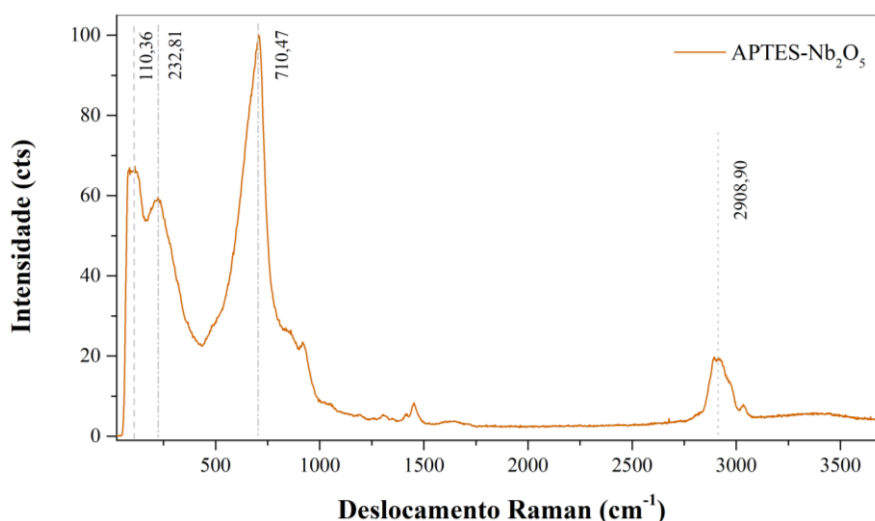
**Figura 37.** Espectro de EDS para as (a) amostras de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT) e (b) para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), obtidas após a funcionalização superficial com o 3-aminopropiltriétoxissilano

Nos espectros Raman obtidos para as amostras APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT (Figura 38) podem ser observadas as bandas características para a fase anatásio do TiO<sub>2</sub> em 396,94 cm<sup>-1</sup>, 518,27 cm<sup>-1</sup> e 640,56 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos modos vibracionais B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> e E<sub>g</sub>, além do aparecimento de uma nova banda em torno de 2900 cm<sup>-1</sup>, que será discutida logo adiante.



**Figura 38.** Espectros Raman das amostras de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) funcionalizadas (APTES-P25 e APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$ ).

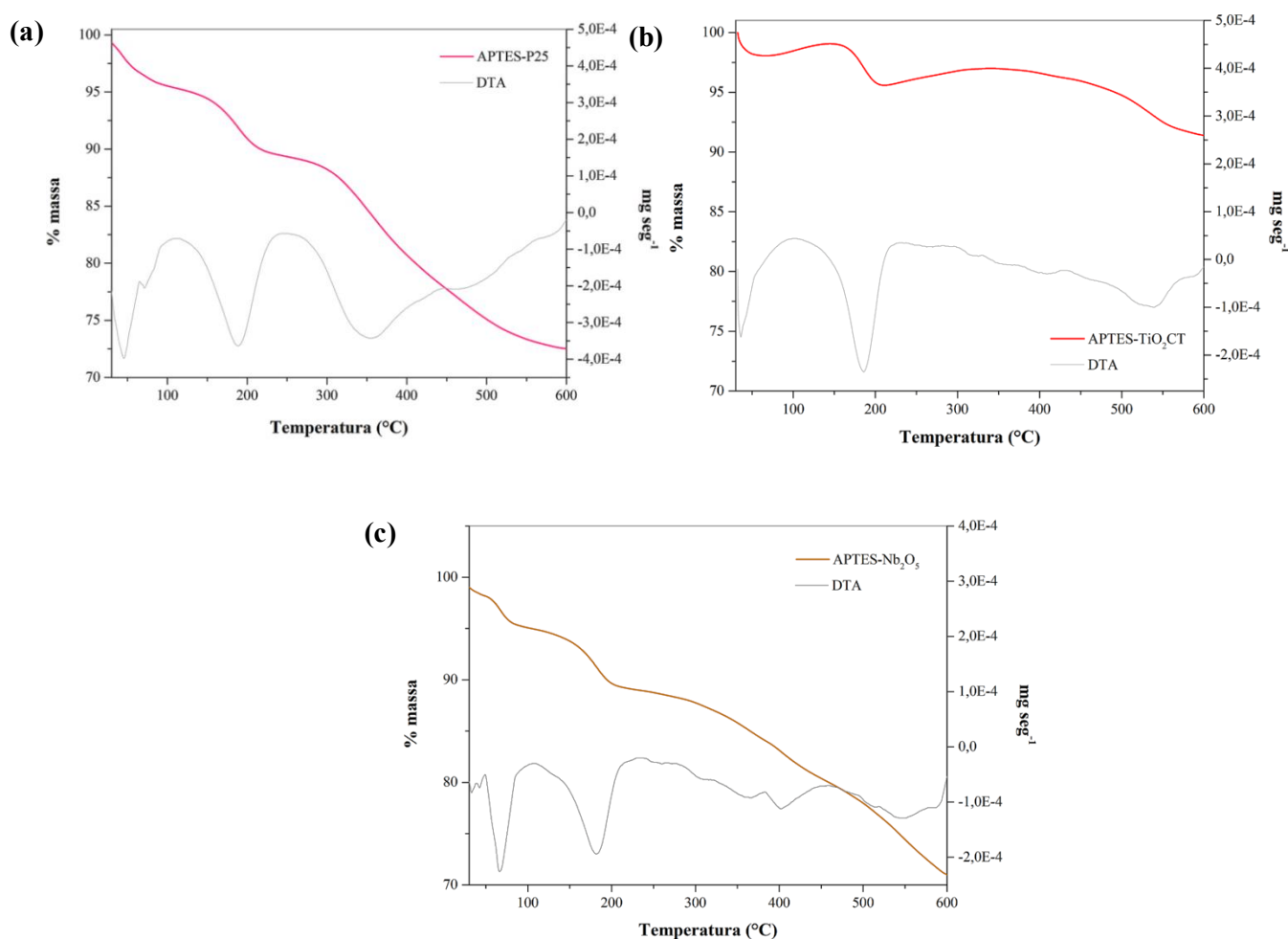
O espectro Raman da amostra APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é apresentado na figura 39, onde é possível observar o aparecimento das bandas características da fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em  $110,36\text{ cm}^{-1}$ ,  $232,81\text{ cm}^{-1}$  e  $710,47\text{ cm}^{-1}$ , assim como discutido na seção 5.2 deste trabalho. Além disso, pode-se notar o aparecimento de uma banda em  $2908,90\text{ cm}^{-1}$ , assim como observado para as amostras de dióxido de titânio funcionalizadas (APTES-P25 e APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$ ).<sup>47</sup>



**Figura 39.** Espectro Raman da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  funcionalizada com o APTES e imagem de microscopia óptica (50X) da amostra analisada.

A banda de baixa intensidade observada em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de todas as amostras funcionalizadas (Figuras 38 e 39) pode ser atribuída aos modos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do APTES, resultado que também confirma a presença do organossilano nas amostras analisadas.<sup>69</sup>

As curvas TG e DTA para as amostras funcionalizadas são apresentadas na figura 40. É possível observar três eventos de perda de massa nas curvas TG de todas as amostras analisadas, que podem ser classificados como endotérmicos de acordo as curvas DTA apresentadas. O primeiro evento de massa observado pode ser associado à perda de moléculas de água de hidratação, o que poderá ocorrer até aproximadamente 150°C. A perda de massa observada na faixa de 150-600 °C pode ser atrelada à decomposição térmica do APTES adicionado à superfície dos óxidos metálicos.<sup>53</sup>



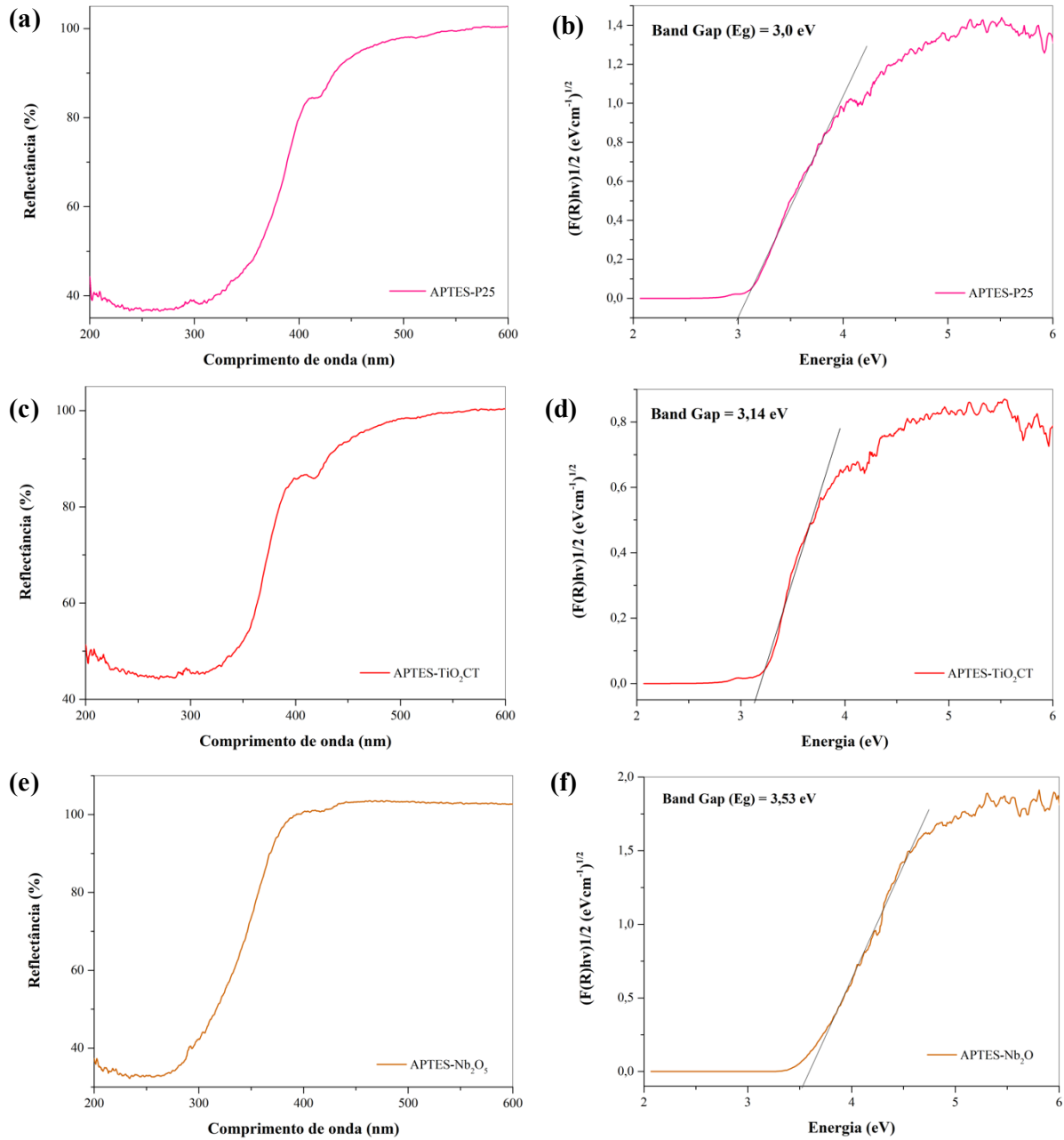
**Figura 40.** Curvas TG e DTA para as amostras (a) APTES-P25; (b) APTES-TiO<sub>2</sub>CT e (c) APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a faixa de temperatura ente 30-600 °C sob atmosfera de gás inerte.

Os percentuais de perda de massa observados para as amostras funcionalizadas na faixa de temperatura de 150-600 °C foi de 22,75%, 22,42% e 7,64% para as amostras APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT, respectivamente. A partir dos resultados, acredita-se que as amostras APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e APTES-P25 apresentaram uma maior carga de organossilano adicionado à superfície, o que pode ser correlacionado com os resultados de microscopia

eletrônica de transmissão (MET/HRTEM) apresentados anteriormente, que indicaram a formação de multicamadas e regiões amorfas devido à inserção do APTES nessas amostras.

A partir da análise por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS), foi obtido o espectro de absorção na faixa de comprimento de onda entre 200 e 600 nm para as amostras funcionalizadas, APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CT e APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 41), por meio dos quais pode-se inferir que estes compostos absorvem, respectivamente, nos comprimentos de onda de aproximadamente 410 nm, 406 nm e 395 nm, que se referem a comprimentos de onda próximo ao limite de transição da radiação ultravioleta para a visível. A partir do método de Tauc aplicado no espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk, foi possível determinar o band gap para as amostras funcionalizadas, sendo 3,00 eV para o APTES-P25, 3,14 eV para o APTES-TiO<sub>2</sub>CT e 3,53 eV para o APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As três amostras apresentaram uma diminuição em torno de 5 a 10% do band gap, o que está atrelado à presença do APTES que perturba a estrutura de bandas dos materiais de partida.

Em resultado à funcionalização, têm-se que os átomos de oxigênio atuam injetando novos estados no topo da BV, contribuição que aumenta quando ocorre a polimerização das moléculas de APTES, já que há o efeito dos átomos de oxigênio envolvidos nas ligações Si-O-Si e Si-O-(Ti ou Nb), levando em consideração o acoplamento por meio dos grupos etóxi.<sup>26</sup> O que pode causar alterações nas estruturas eletrônicas destes materiais, como observado abaixo nos resultados de DRS apresentados, onde pode-se notar uma diminuição do band gap entre 0,16 e 0,33 eV em relação ao semicondutor não funcionalizado.



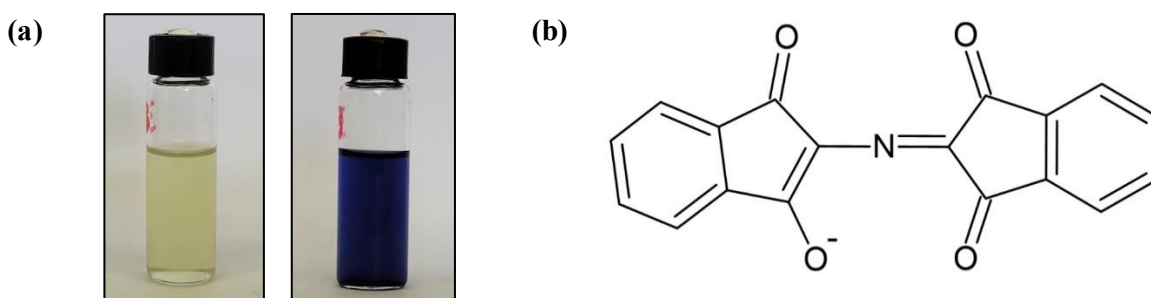
**Figura 41.** Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a) APTES- P25, (c) APTES-TiO<sub>2</sub>CT e (e) APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b) APTES- P25, (d) APTES-TiO<sub>2</sub>CT e (f) APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Como foi identificada a possível formação de multicamadas do organossilano e não foram obtidos resultados que pudessem determinar se ocorreram ligações inversas do APTES aos óxidos estudados (ligações por meio do grupo amino terminal), assim, não poderá ser feita a determinação da concentração total de APTES que foi adicionado à superfície do óxido metálico. Desta forma, utilizou-se o Teste de Kaiser com o objetivo de identificar e quantificar



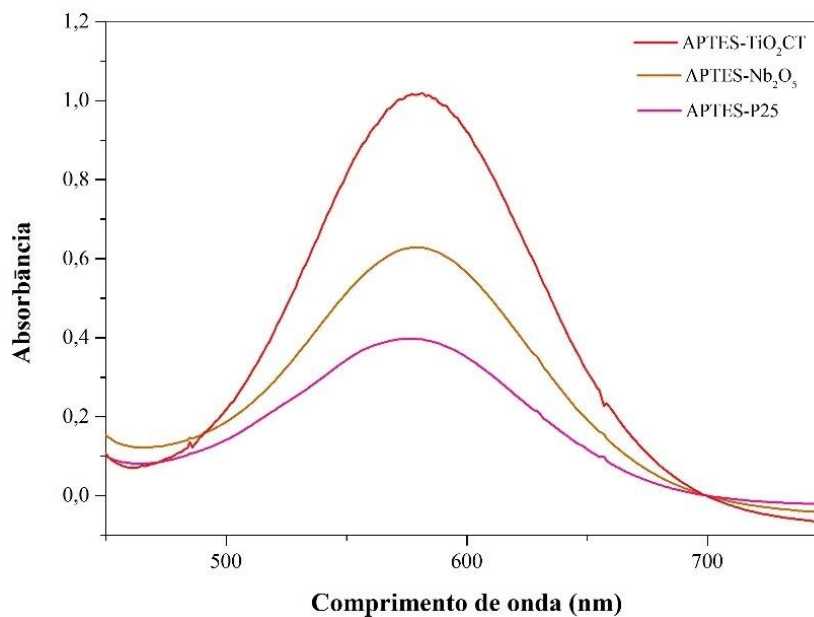
grupos amino livres presentes na superfície do óxido metálico e que estariam disponíveis para interagir ou formar ligações com a porfirina escolhida ( $H_2T4SPP^{-4}$ ).

O teste de Kaiser é um método colorimétrico comumente utilizado para a determinação qualitativa e quantitativa de grupos amino livres em algumas substâncias, como peptídeos e aminoácidos. Este teste baseia-se na formação do Púrpura de Ruhemann (Figura 42.b), que é um composto azul escuro/roxo formado após a reação da ninidrina com grupos amino terminais, sendo que a concentração obtida para este composto é proporcional ao grupo testado (1:1), o que torna possível a sua quantificação.<sup>65</sup>



**Figura 42.** **a)** À esquerda solução amarelada obtida imediatamente após a adição de todos os reagentes do Teste de Kaiser sem aquecimento à suspensão com o material de interesse e à esquerda solução azulada após o aquecimento, indicando resultado positivo; e **(b)** estrutura química da púrpura de Ruhemann.

Os espectros UV-Vis obtidos para os sobrenadantes recolhidos após o teste de Kaiser realizado com as amostras funcionalizadas (APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CT e APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é apresentado na figura 43.



**Figura 43.** Espectros UV-Vis das soluções obtidas após a realização do Teste de Kaiser com as amostras funcionalizadas: APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT.

A absorbância em 570 nm ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) observada para os sobrenadantes obtidos após o Teste de Kaiser, pode ser correlacionada com a quantidade de grupos amino livres (-NH<sub>2</sub>) na superfície dos materiais obtidos após a funcionalização, devido à formação da púrpura de Ruhemann. Desta forma, pode-se calcular a concentração de grupos -NH<sub>2</sub> por meio da equação 8<sup>57</sup>:

$$[\text{NH}_2] = \frac{(\text{abs} \times \text{volume total})}{(\varepsilon \times \lambda \times \text{caminho óptico})} \quad (\text{Equação 8 – Teste de Kaiser})$$

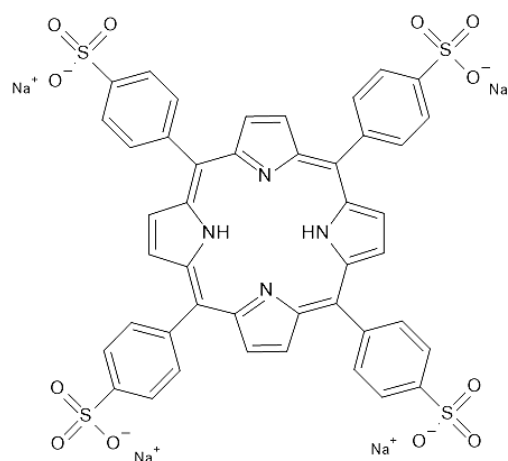
em que, [NH<sub>2</sub>] = concentração de -NH<sub>2</sub> em  $\mu\text{mol mg}^{-1}$ ; caminho óptico = 1 cm; abs = absorbância;  $\lambda$  = comprimento de onda (570 nm);  $\varepsilon$  = coeficiente de extinção ou absorvidade molar em 570 nm (2.978,47 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); o volume total foi fixado em 0,005 L e o peso da amostra em 1 mg.

A concentração de grupos amino livres disponíveis nas amostras funcionalizadas, APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CT e APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, determinada pelo Teste de Kaiser foram, respectivamente, 0,435  $\mu\text{mol mg}^{-1}$ , 1,573  $\mu\text{mol mg}^{-1}$  e 1,013  $\mu\text{mol mg}^{-1}$ . A partir dos resultados obtidos pelos Testes de Kaiser realizados para as amostras funcionalizadas pode-se inferir que a funcionalização superficial ocorreu em ambos os materiais e que há grupos amino terminais disponíveis para inserção da porfírina.

### 5.5. Imobilização da porfirina H<sub>2</sub>STPP<sup>4-</sup> aos óxidos funcionalizados

A sensibilização foi realizada com o objetivo de ampliar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> e do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a região do visível. Para isso, foi escolhida a porfirina base livre 5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil) porfirinato (H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup>) (Figura 44), que possui quatro substituintes meso arila com um grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup> na posição *-para*, que é um substituinte retirador de elétrons.<sup>25,64</sup>

Os grupos SO<sub>3</sub><sup>-</sup> desempenham um papel essencial no processo de obtenção dos híbridos, pois serão os grupos de ancoragem da porfirina ao semiconductor funcionalizado com APTES. Assim, esperava-se que estes grupos funcionais interagiriam ou formariam ligações covalentes com os grupos amino terminais do organossilano presente na superfície do semiconductor.<sup>26</sup>



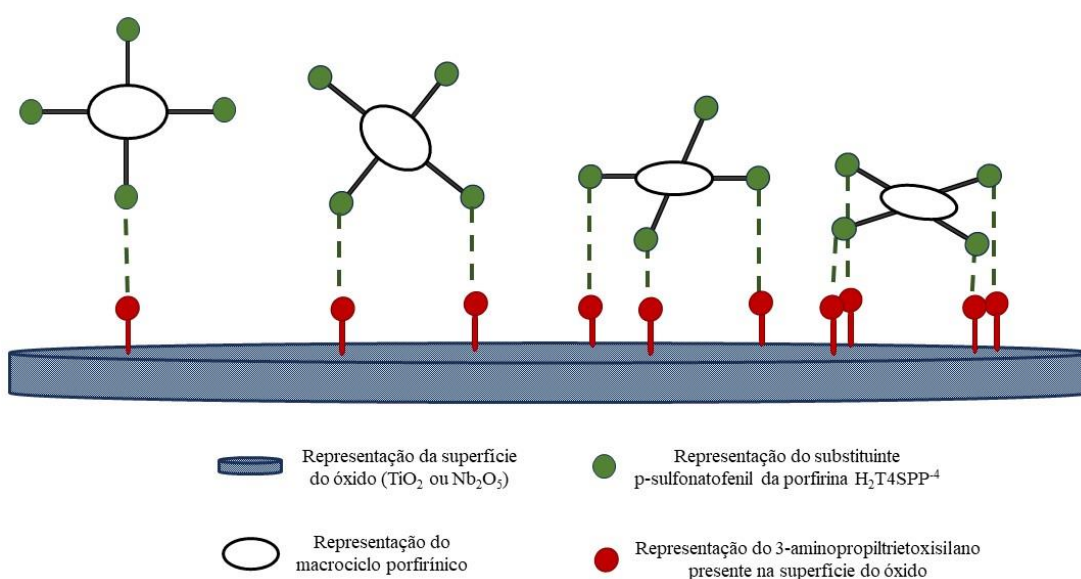
**Figura 44.** Estrutura química da porfirina base livre 5,10,15,20-tetra(4-sulfonatofenil) porfirinato (H<sub>2</sub>T4SPP<sup>4-</sup>)

Os substituintes nas posições meso do macrociclo porfirínico podem estender a conjugação da porfirina, aumentar a sua estabilidade eletrônica após a fotoexcitação e aumentar a afinidade pelos substratos na fotocatalise. Além disso, têm-se que a função principal do substituinte periférico está na capacidade destes em guiar a transferência de elétrons em direção ou para longe do macrociclo porfirínico. O substituinte no anel arila pode também alterar a solubilidade, estabilidade, absorção de luz e as propriedades eletroquímicas da porfirina utilizada, o que pode influenciar na atividade fotocatalítica do híbrido de interesse.<sup>18</sup>

Diante disso, pode-se inferir que os grupos de ancoragem da porfirina escolhida atuam fazendo com que a concentração de elétrons no anel porfirínico diminua e aumente no grupo de ancoragem, o que deve favorecer a transferência de elétrons entre a porfirina e o semiconductor e ocasionar uma melhor separação do par elétron-buraco fotogerado, além disso

devido ao seu caráter hidrofílico têm-se que pode ocorrer o aumento da hidrofilicidade do FC.  
25,64

Levando em consideração que a porfirina  $H_2T4SPP^{-4}$  possui grupos de ancoragem ( $SO_3^-$ ) disponíveis para interagir ou formar ligações covalentes com as moléculas de APTES presentes na superfície dos óxidos metálico, pode-se levantar a hipótese de que a porfirina pode se ligar por meio de um ou mais grupos de ancoragem, assim como é ilustrado na figura 45. O que significa que a concentração de porfirina imobilizada não necessariamente seria equivalente a concentração de grupos amino disponíveis na superfície de cada material.



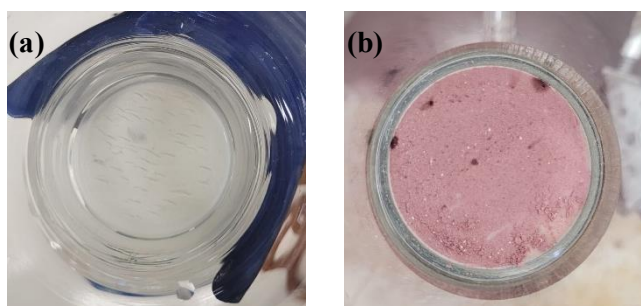
**Figura 45.** Representação esquemática dos possíveis modos de ancoragem da porfirina  $H_2T4SPP^{-4}$  à superfície do óxido funcionalizado. Figura adaptada de Vaz e Pérez-Lorenzo (2023).<sup>18</sup>

A porfirina  $H_2T4SPP^{-4}$  possui banda de Soret em 414 nm e apresenta coeficiente de extinção ( $\epsilon$ ) igual a  $5,33 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  em solução aquosa e de  $1,08 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para solução em álcool etílico.<sup>24</sup> Desta forma, por meio da Lei de Lambert Beer foi possível determinar a concentração de porfirina que sofreu lixiviação após o processo de lavagem do material imobilizado, e assim, calcular o *Loading* ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) dos híbridos obtidos, parâmetro que indica a quantidade em  $\mu\text{mol}$  de porfirina imobilizada em 1 g do óxido metálico. O loading obtido para as amostras  $H_2T4SPP@P25$ ,  $H_2T4SPP@TiO_2$  e  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$ , são apresentados na tabela 4.

**Tabela 4.** Quantidade inicial de porfirina em mol utilizada na etapa de imobilização, quantidade em mol de porfirina lixiviada em água destilada e em álcool etílico, resultado do loading para as amostras H<sub>2</sub>T4SPP@P25, H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Amostra	Quantidade inicial de porfirina (μmol)	Quantidade de porfirina lixiviada em álcool etílico (μmol)	Quantidade de porfirina lixiviada em água destilada (μmol)	Loading (μmol g <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> T4SPP@P25	2,64	0,0132	0	24,5
H <sub>2</sub> T4SPP@TiO <sub>2</sub>	2,35	0,0260	0,0114	21,5
H <sub>2</sub> T4SPP@Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,15	0,0322	0,0053	20,7

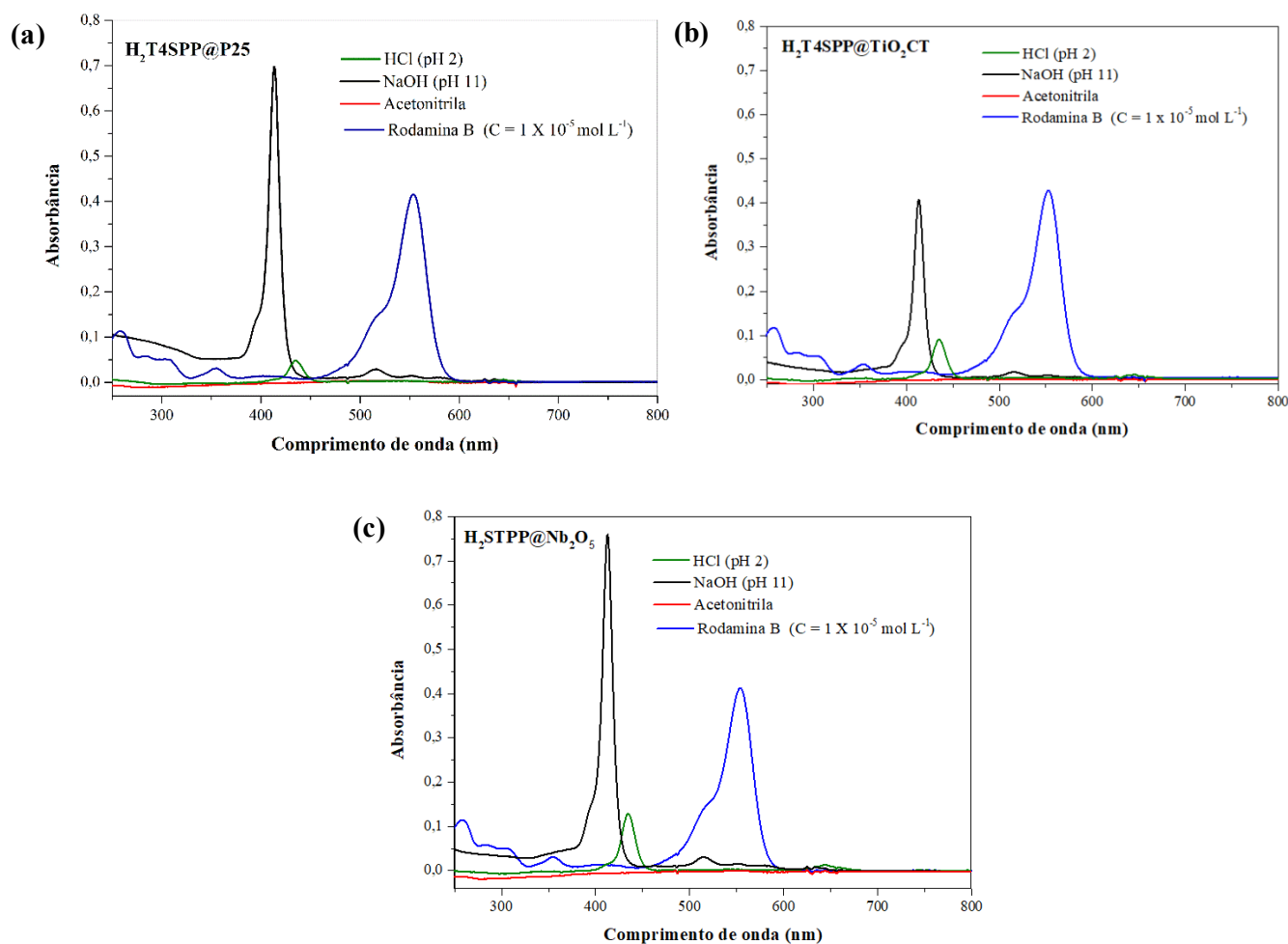
Todas as amostras obtidas após a etapa de imobilização da porfirina apresentaram uma coloração rosa/vermelha (figura 46), o que juntamente com o *loading* determinado confirma a presença da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>-4</sup> nas amostras obtidas, já que as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P25 são brancas e a amostra TiO<sub>2</sub>CT é amarela.



**Figura 46.** (a) Amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizada pelo método hidrotérmico apresentando coloração branca e (b) amostra H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida após a etapa de imobilização da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>-4</sup> apresentando a coloração rosa.

Além do cálculo do *loading*, que é um parâmetro que indica a quantidade de porfirina que foi imobilizada no semicondutor, é importante investigar a estabilidade do híbrido formado em diferentes solventes e pH de interesse, no caso de soluções aquosas. Diante disso, a estabilidade das amostras obtidas após a imobilização da porfirina foi testada em soluções de NaOH (pH 11) e HCl (pH 2), como também em acetonitrila e na solução de RhB ( $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 6). O teste de estabilidade na solução de RhB foi essencial para determinar se os híbridos poderiam ser aplicados nos testes fotocatalíticos realizados neste trabalho, sem levar à perda de porfirina do material por lixiviação.

A figura 47 apresenta os espectros de UV-Vis dos sobrenadantes obtidos após os testes de estabilidade das amostras  $H_2T4SPP@P25$ ,  $H_2T4SPP@TiO_2CT$  e  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$  nas condições citadas anteriormente.

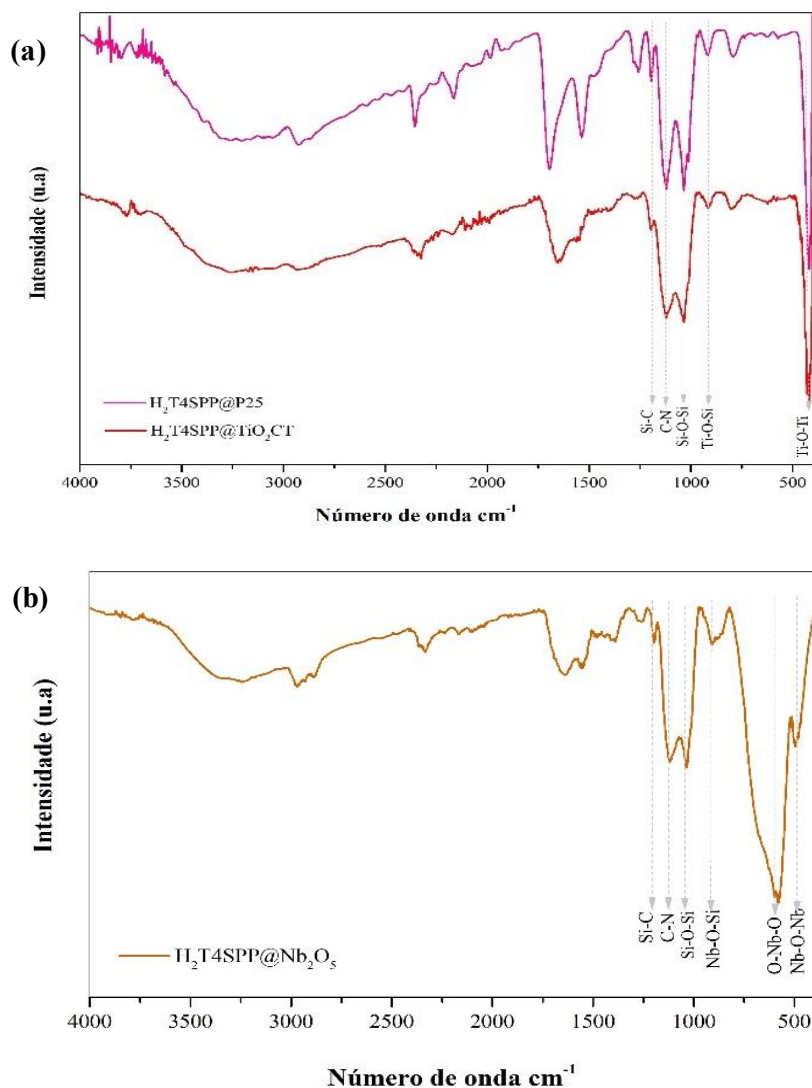


**Figura 47.** Espectros UV-Vis das soluções obtidas após o teste de lixiviação realizado para as amostras (a)  $H_2T4SPP@P25$ ; (b)  $H_2T4SPP@TiO_2CT$  e (c)  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$  em solução de NaOH (pH 11), solução de HCl (pH 2), solução de rodamina B ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e em acetonitrila.

Pode-se observar uma banda intensa em 414 nm referente a banda de Soret da porfirina para as amostras quando adicionadas à solução de NaOH (pH 11), o que indicaria a instabilidade do híbrido no pH testado. Para os testes na solução de HCl (pH 2), pode-se observar o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 440 nm nos espectros UV-Vis, que estaria correlacionada com a espécie protonada da porfirina utilizada que foi lixiviada, indicando instabilidade neste meio. Os espectros obtidos após os testes de estabilidade para as amostras em acetonitrila e em RhB não apresentaram a banda de Soret da porfirina em 414 nm, indicando que não ocorreu a lixiviação da porfirina. Assim, têm-se que os híbridos poderiam ser submetidos aos

testes de fotodegradação da RhB nestas condições. A banda em 554 nm é atribuída à banda característica da RhB.

Em relação aos espectros de infravermelho dos híbridos (Figura 48), uma alteração que poderia confirmar a presença da porfirina no material analisado seria o aparecimento de uma banda em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  referente às ligações C=C presentes no macrociclo porfirínico.<sup>26</sup> Porém, pode-se observar que não há alterações significativas nos espectros obtidos para os materiais funcionalizados em relação àqueles obtidos para os híbridos. Além disso, deve-se levar em consideração dois fatores: (I) a baixa concentração de porfirina na superfície do sólido, que poderia não ser detectada por IV; e (II) a presença de bandas próximas à região de  $1500\text{ cm}^{-1}$  referentes às ligações C-N, N-H e C-H, que poderiam mascarar a banda referente à ligação C=C. Portanto, a técnica de infravermelho não se mostrou conclusiva para a análise da eficiência do processo de imobilização da porfirina.



**Figura 48.** Espectros de infravermelho (ATR) na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  obtidos para as amostras (a)  $\text{H}_2\text{T4SPP@P25}$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2\text{CT}$ ; e (b)  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$

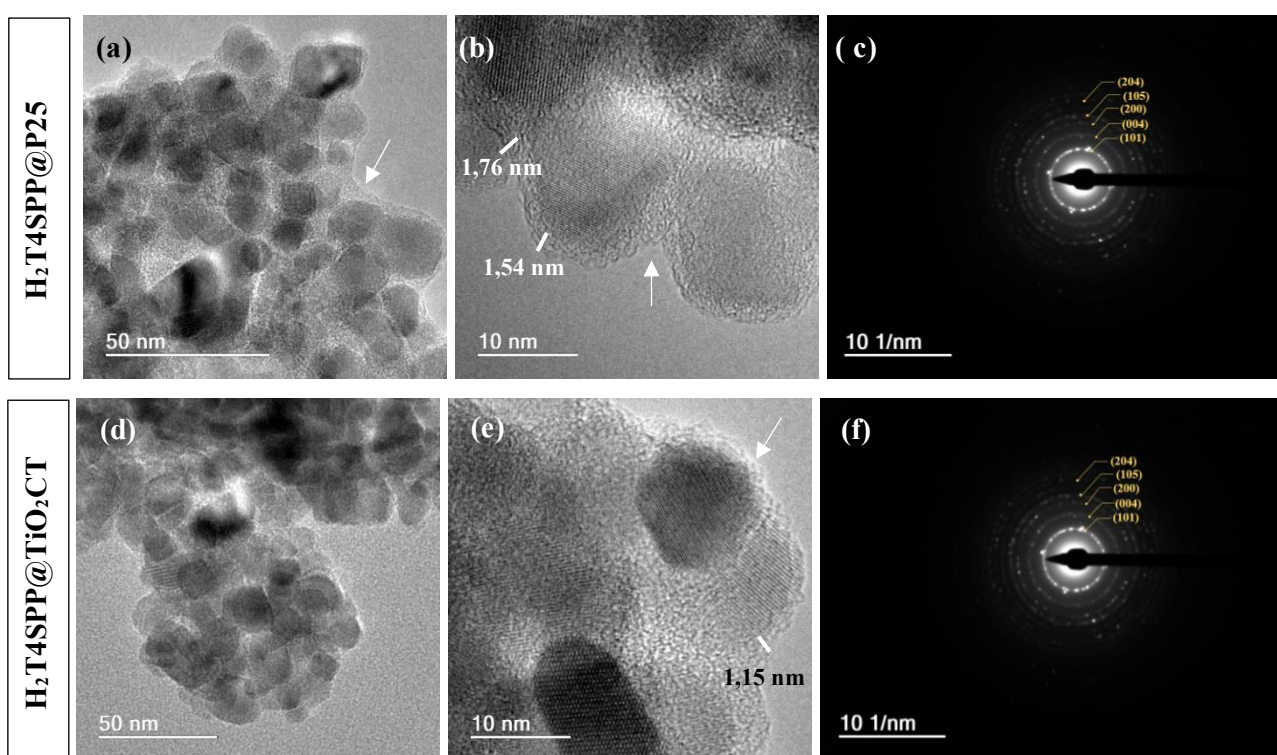
Por meio das imagens de MET e HRTEM (Figura 49) para as amostras  $\text{H}_2\text{T4SPP@P25}$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2\text{CT}$ , foi possível identificar que a morfologia das nanopartículas foi mantida, sendo possível observar nanopartículas esféricas com bordas irregulares.

Pela imagem de alta resolução (HRTEM) (Figura 49 – “b” e “e”) foi identificada uma camada de material amorfo com espessura em torno de 1,76 nm e 1,15 nm em torno das nanopartículas das amostras  $\text{H}_2\text{T4SPP@P25}$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2\text{CT}$ , respectivamente, espessura que pode sofrer variações. A camada amorfa observada pode ser resultante da contribuição dos processos de funcionalização e imobilização.<sup>52</sup> Nas imagens de HRTEM é notada a presença das franjas de rede para ambas as amostras, o que se deve ao caráter cristalino do  $\text{TiO}_2\text{CT}$  e do P25. Ainda por meio das imagens de alta resolução foi possível determinar o espaçamento



interplanar de 0,355 nm e 0,356 nm para as amostras  $H_2T4SPP@P25$  e  $H_2T4SPP@TiO_2CT$ , respectivamente, e que correspondem ao plano (101) da fase anatásio do  $TiO_2$  identificado nos difratogramas das amostras P25 e  $TiO_2CT$  (Figura 14 e 15).

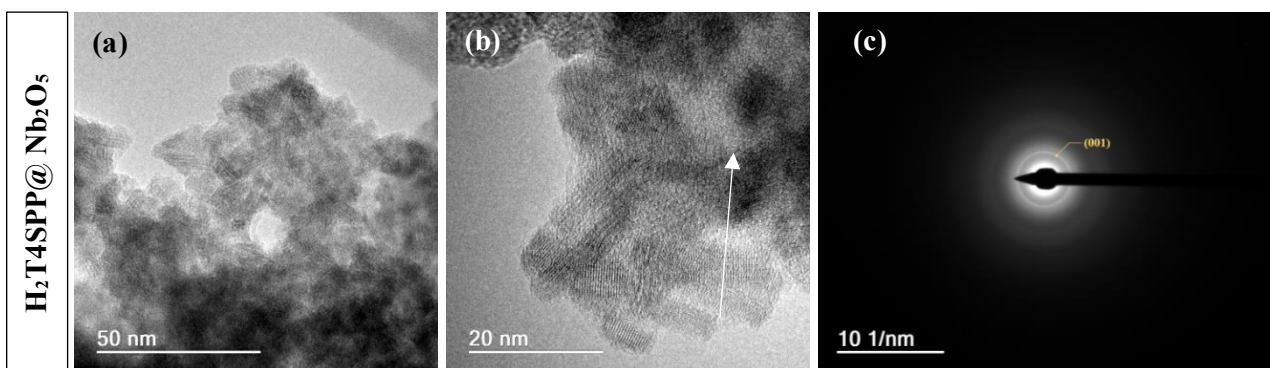
Nas imagens de difração de elétrons (Figura 49 - “c” e “f”) é possível identificar o padrão de anéis de difração semelhante ao observado para os materiais de partida na seção 5.1 e para os materiais funcionalizados na seção 5.4, os quais foram indexados aos mesmos planos cristalinos apresentados na Tabela 1 de acordo com a ficha cristalográfica para a fase anatásio do  $TiO_2$  (PDF 21-1272).



**Figura 49.** (“a” e “d”) imagens de MET; (“b” e “e”) imagens de alta resolução (HRTEM); (“c” e “f”) padrão de difração de elétrons para as amostras  $H_2T4SPP@P25$  e  $H_2T4SPP@TiO_2CT$ .

Por meio das imagens de MET (Figura 50.a) para a amostra  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$  é possível identificar a presença de nanobastões, confirmando a manutenção da morfologia da amostra, porém, nota-se a ocorrência da aglomeração das nanoestruturas e o aparecimento predominante de regiões com caráter amorfo, o que pode ser resultado da inserção do APTES e da porfirina. Nas imagens de HRTEM (Figura 50.b) é possível identificar sutilmente o aparecimento de franjas de rede devido ao caráter cristalino da amostra sintetizada e algumas regiões com caráter amorfo ao redor do aglomerado de nanobastões de  $Nb_2O_5$  (indicada pela seta branca), assim como observado nas imagens de MET. Entretanto, devido à grande aglomeração dos

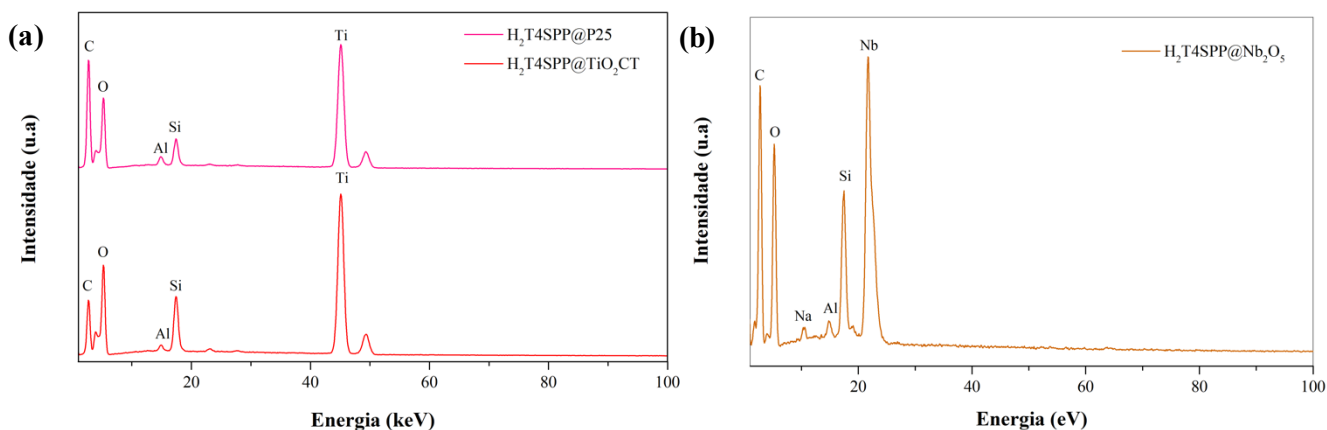
nanobastões não foi possível mensurar a espessura da camada observada, como foi realizado para as amostras de dióxido de titânio funcionalizadas.



**Figura 50.** (a) imagem de MET; (b) imagem de alta resolução (HRTEM) e (c) padrão de difração de elétrons para a amostra  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$ ;

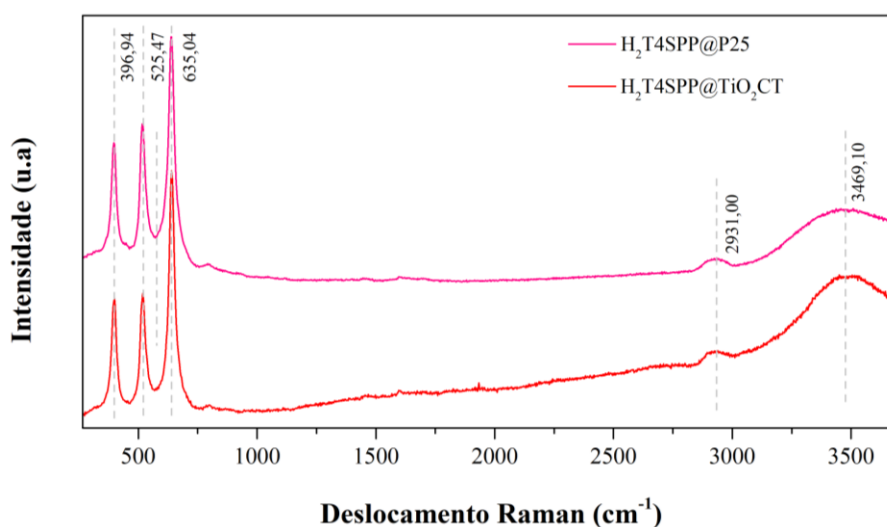
Por meio da imagem de HRTEM (Figura 50.b) foi possível determinar o espaçamento interplanar de 0,370 nm que corresponderia ao plano (001) identificado no difratograma da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizada (Figura 22). Na imagem de difração de elétrons (Figura 50. c) não foi possível identificar o padrão de anéis de difração semelhante ao observado para o material de partida na seção 5.2, o que também ocorreu para a amostra funcionalizada com APTES, sendo possível indexar apenas o plano cristalino (001) de acordo com a ficha cristalográfica para a fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (PDF 28-317). A alteração observada pode ter relação com o alto recobrimento da superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o APTES e a porfirina.

Os espectros de EDS obtidos para os híbridos  $\text{H}_2\text{T4SPP@P25}$ ,  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2\text{CT}$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$  apresentados na Figura 51 não apresentaram alterações em relação aos espectros obtidos para as amostras funcionalizadas (APTES-P25, APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$  e APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). O aparecimento do pico referente ao átomo de enxofre (S), por exemplo, poderia confirmar a presença da porfirina devido ao grupo  $-\text{SO}_3^-$ , porém, o percentual de enxofre (% m/m) nos híbridos obtidos é de aproximadamente 0,2%, o que impede a detecção deste átomo pela técnica de EDS. Logo, o EDS não é conclusivo para confirmar a presença da porfirina nas amostras, assim como a técnica de infravermelho.



**Figura 51.** Espectro de EDS para (a) as amostras de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT) e (b) para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), obtidas após a imobilização da porfirina.

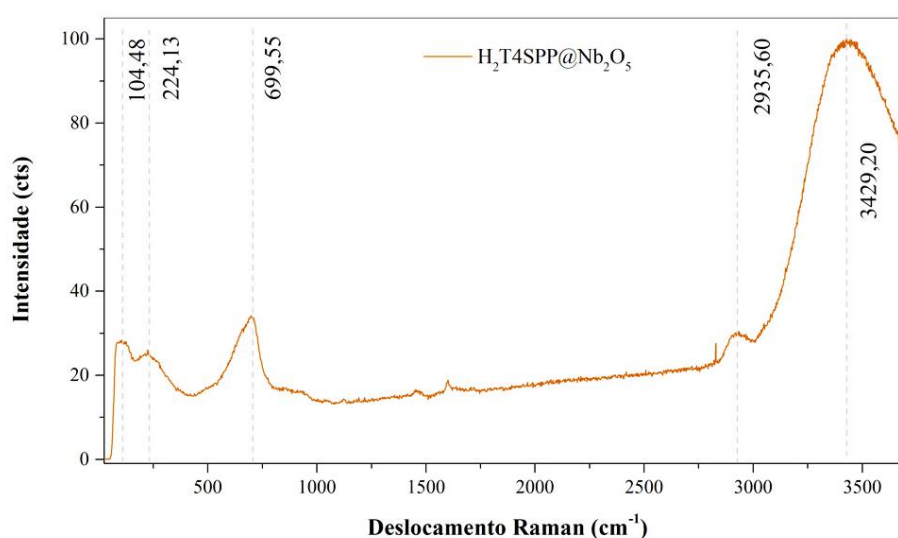
Nos espectros Raman obtidos para as amostras *H<sub>2</sub>T4SPP@P25* e *H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT* (Figura 52) podem ser observadas as bandas características para a fase anatásio do TiO<sub>2</sub> em 396,94 cm<sup>-1</sup>, 525,47 cm<sup>-1</sup> e 635,04 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos modos vibracionais B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> e E<sub>g</sub>, bem como a banda referente ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do APTES, em torno de 2.931 cm<sup>-1</sup>, que também foi identificada anteriormente no espectro Raman das amostras funcionalizadas. Uma nova banda intensa na região de 3.400 cm<sup>-1</sup> pode ser identificada nos espectros de ambas as amostras e pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação C-H de estruturas aromáticas, assim, podendo ser correlacionada com a presença da porfirina no material analisado.<sup>70</sup>



**Figura 52.** Espectros Raman das amostras de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) após a imobilização da porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>-4</sup> (H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT).

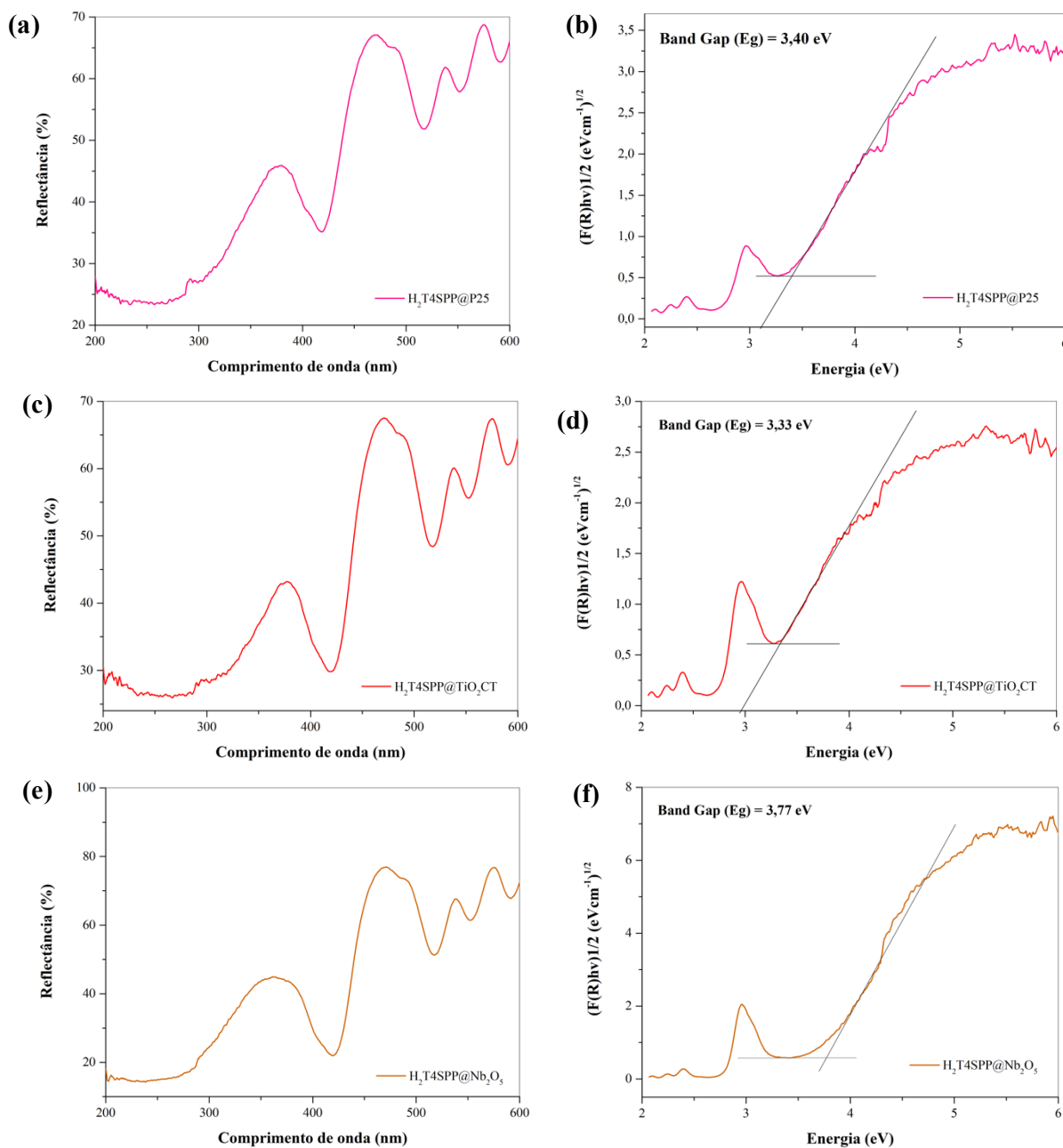
O espectro Raman da amostra  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$  é apresentado na figura 53, onde é possível observar a presença das bandas características da fase TT- $Nb_2O_5$  em  $104,48\text{ cm}^{-1}$ ,  $224,13\text{ cm}^{-1}$  e  $699,55\text{ cm}^{-1}$ , e da banda em  $2.935,60\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do APTES. Foi identificada a presença de uma banda intensa em torno de  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , assim como observado para as amostras de dióxido de titânio obtidas após a imobilização, sendo esta referente ao estiramento da ligação C-H de estruturas aromáticas. Desta forma, os resultados obtidos pelo Raman indicam a possível presença das porfirinas nos híbridos obtidos.

70



**Figura 53.** Espectro Raman do híbrido obtido após a imobilização da porfirina  $H_2T4SPP^4$  ao  $Nb_2O_5$  e imagem de microscopia óptica (50X) da amostra analisada.

A propriedade óptica do híbrido é essencial para determinar o seu desempenho fotocatalítico. Nos espectros obtidos por meio da análise de DRS para as amostras  $H_2T4SPP@P25$ ,  $H_2T4SPP@TiO_2CT$  e  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$  (Figura 54), é possível observar a presença de bandas de absorção na região do visível, entre 400 e 600 nm. Estas bandas devem-se à presença da porfirina  $H_2T4SPP^4$  nas amostras analisadas, sendo a banda mais intensa, em torno de 418 nm, atribuída à banda de Soret e as bandas menos intensas em torno de 528 nm, 550 nm e 590 nm, atribuídas às bandas Q da porfirina, que podem se apresentar um pouco deslocadas para a região do vermelho devido à interação com o semicondutor. A presença destas bandas de absorção da  $H_2T4SPP^4$  nos espectros de absorção indicam a formação dos híbridos de interesse, evidenciando a interação do anel porfirínico e o semicondutor.<sup>7,9,16,18,21,22,36-38,64,71</sup>

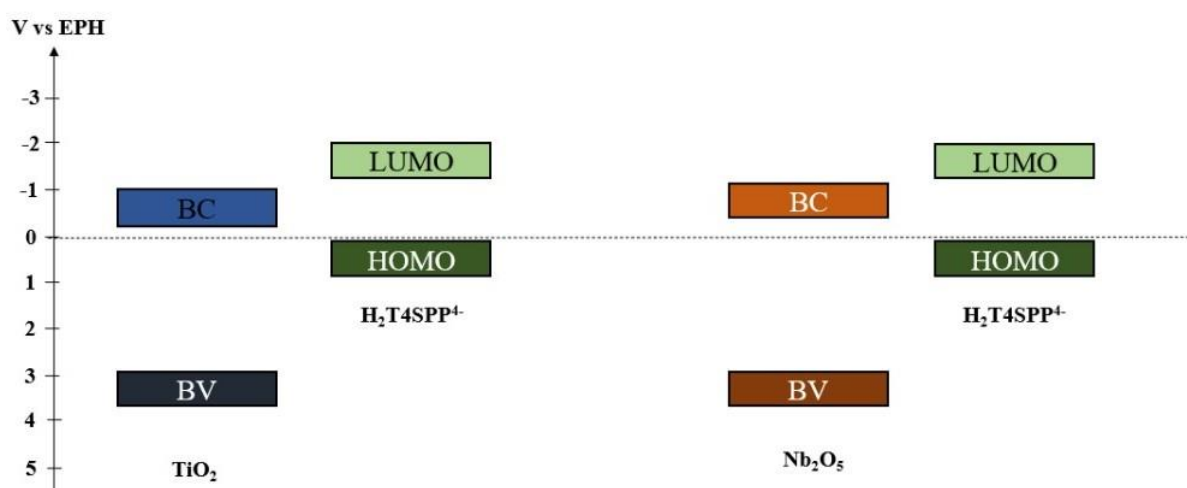


**Figura 54.** Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a)  $H_2T4SPP@P25$ , (c)  $H_2T4SPP@TiO_2CT$  e (e)  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$ , e espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b)  $H_2T4SPP@P25$ , (d)  $H_2T4SPP@TiO_2CT$  e (f)  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$

A partir aplicação do método de Tauc adaptado para híbridos no espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk, foi possível determinar o band gap para as amostras obtidas após a imobilização da porfirina, sendo de 3,40 eV para o  $H_2T4SPP@P25$ , 3,33 para o  $H_2T4SPP@TiO_2CT$  e de 3,77 eV para o  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$ . O band gap não sofreu alterações significativas devido à fotossensibilização, sendo observada

variações inferiores a 0,1 eV, além disso, todos os espectros apresentaram máximo de absorção na banda UV, característica dos óxidos metálicos semicondutores utilizados.<sup>37</sup>

Ainda no que diz respeito ao híbrido, identificar o alinhamento dos níveis de energia das bandas dos semicondutores com os orbitais HOMO e LUMO da porfirina é importante para que se possa entender o tipo de heterojunção e a migração dos portadores de carga foto gerados ( $e^-/h^+$ ) nestes materiais (Figura 55)<sup>72</sup>. A migração de cargas será discutida na seção 5.6.2 deste trabalho. Os híbridos formados pelos óxidos metálicos e a porfirina  $H_2T4SPP^{4-}$  formam uma heterojunção do tipo II, na qual têm-se que a banda de condução do óxido metálico está contida dentro do gap de energia entre os orbitais HOMO e LUMO da porfirina, o que pode favorecer e acelerar a transferência de elétrons entre os dois componentes bem como aumentar a vida útil dos pares  $e^-/h^+$  foto gerados.<sup>2,4,5,16</sup>



**Figura 55.** Esquema de alinhamento de bandas dos semicondutores e orbitais HOMO e LUMO da porfirina, característico de heterojunções do tipo II.

## 5.6. Testes fotocatalíticos: estudo da degradação do corante rodamina B

A contaminação de corpos hídricos com corantes orgânicos, como o apresentado anteriormente, deve-se principalmente ao despejo de efluentes de indústrias têxteis e de tintas, que são grandes consumidoras deste tipo de substâncias. Embora seja notório o aumento de estudos voltados para a fotodegradação de corantes em meio aquoso, devido à complexidade química destas substâncias, bem como a possibilidade da presença de corantes de diversos tipos e classes no mesmo corpo hídrico, o processo de tratamento de água e o desenvolvimento de estratégias que visem a degradação ou remoção destes contaminantes, incluindo aqueles envolvendo a fotocatalise heterogênea, tornam-se desafiadores.<sup>4,10,12</sup>

Diante disso, comumente são escolhidas moléculas modelo, de determinado tipo e classe, para serem testadas visando o desenvolvimento de novas estratégias de remoção ou degradação do tipo de contaminante previamente definido.<sup>4</sup> Neste estudo, foi escolhido o corante rodamina B (RhB), que é uma substância amplamente utilizada, a fim de se avaliar a atividade fotocatalítica de alguns catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em termos de eficiência.<sup>12,17</sup>

A rodamina B (nome IUPAC: N-N-[9-(orto-carboxifenil)-6-dietilamino]-3H-xanten-3-íli-eno] cloreto de dietilamônio) é um corante orgânico catiônico (Figura 56) pertencente à classe dos xantenos, sendo caracterizado como um sólido com coloração vermelha e rosa quando solubilizado em água (com absorção em  $\lambda_{\text{máx}} = 554 \text{ nm}$  em solução), sendo considerado um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil, juntamente com o azul de timol, carmim, vermelho indigo, azul de metileno e preto de eriocromo-T. Apesar do seu amplo uso na indústria têxtil, esse corante é considerado tóxico aos seres humanos e fauna e pode ser prejudicial para o meio ambiente.<sup>3,9,12,12,21,71,73</sup>

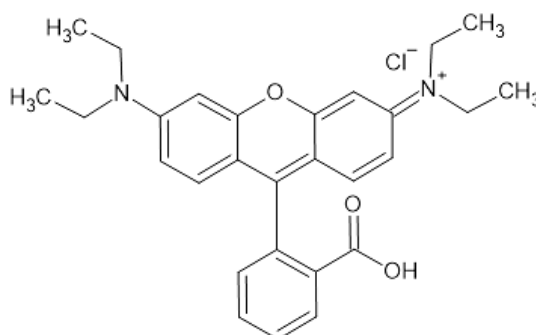


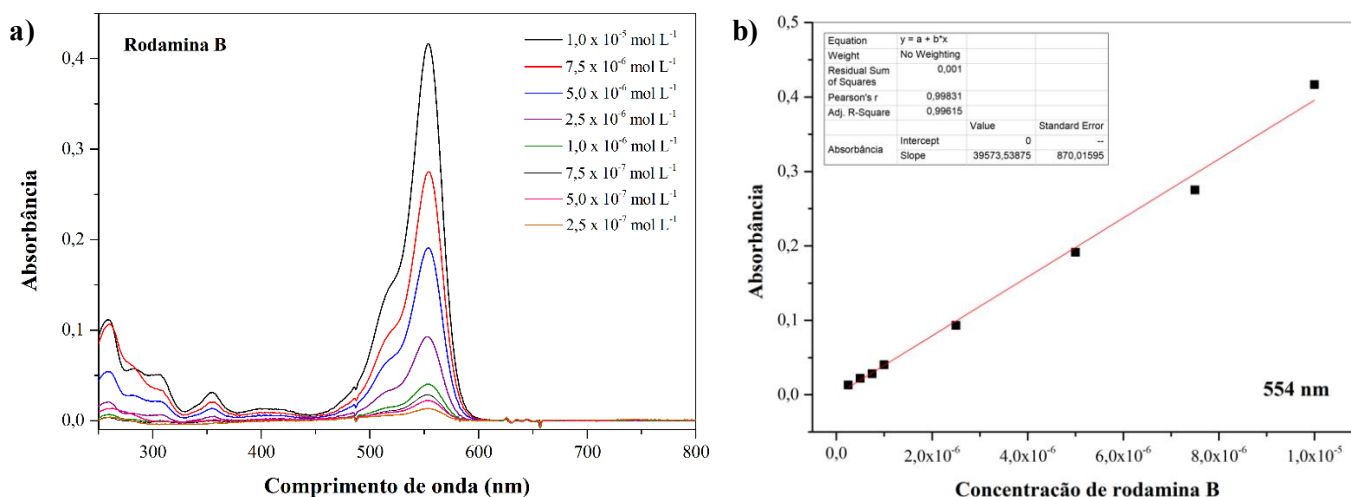
Figura 56. Estrutura química do corante rodamina B (RhB).



Para o desenvolvimento dos testes fotocatalíticos foi utilizada uma solução de RhB com concentração igual a  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 6. Sabe-se que em  $\text{pH} > 4$  a RhB encontra-se na sua forma zwitteriônica, na qual os grupos amino possuem carga positiva e a carbonila carga negativa. Para a sua forma zwitteriônica é observada uma tendência da RhB em formar dímeros por meio da interação eletrostática ente a carbonila e amina do seu monômero.<sup>9,58</sup>

Para que fosse possível determinar a concentração de rodamina B no sobrenadante das amostras recolhidas durante os testes fotocatalíticos e avaliar a eficiência dos catalisadores testados, construiu-se a curva analítica para a RhB. Por meio dos espectros de UV-Vis (Figura 57.a) para as soluções de concentrações pré definidas de RhB, observou-se o máximo de absorção no comprimento de onda de 554 nm. A banda de absorção nesse comprimento de onda deve-se à transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  envolvendo os seus orbitais HOMO e LUMO. O aparecimento de um ombro nesta banda, em torno de 520 nm, deve-se à formação do dímero.<sup>58</sup>

Desta forma, foram utilizados os valores de absorbância em 554 nm para se obter a curva analítica apresentada na figura 57.b, que apresenta  $R^2 = 0,99615$  (coeficiente de determinação), demonstrando um bom ajuste do modelo linear, para a faixa de trabalho definida, e confiabilidade na equação da reta gerada, dada por  $Y = 395763,54 X$ .



**Figura 57.** (a) Espectros UV-Vis das soluções de rodamina B em concentrações previamente definidas (item 4.8.) e (b) curva analítica para a rodamina B no comprimento de onda de 554 nm.

Os testes fotocatalíticos foram realizados sob luz na região do ultravioleta (UVC) e visível (LED Branco), de maneira independente, com o objetivo de se avaliar a influência das etapas de funcionalização e imobilização da porfirina na eficiência fotocatalítica dos óxidos metálicos estudados, bem como avaliar a eficiência da fotossensibilização na expansão da região de



absorção do TiO<sub>2</sub> e do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a região do visível, o que possivelmente possibilitaria a fotodegradação e/ou mineralização da RhB sob a incidência de radiação nessa região do espectro eletromagnético.

Para ambos os testes, a atividade fotocatalítica foi avaliada pela diminuição da absorbância da banda característica da RhB em 554 nm, o que indicaria a diminuição da sua concentração no meio e possivelmente a sua fotodegradação.<sup>1</sup> A determinação da taxa de fotodegradação da RhB e a construção das curvas de degradação (C/C<sub>0</sub> vs Tempo de exposição à luz) para os diferentes FC, deu-se a partir do cálculo de C/C<sub>0</sub>, em que C é a concentração da alíquota e C<sub>0</sub> é a concentração inicial (antes da exposição à luz), sendo que C e C<sub>0</sub> foram determinados pela curva analítica.

Além disso, a fim de comparar a atividade fotocatalítica dos diferentes FC testados, calculou-se a eficiência de degradação pela equação 9<sup>12</sup>:

$$DE = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad \text{Equação 9}$$

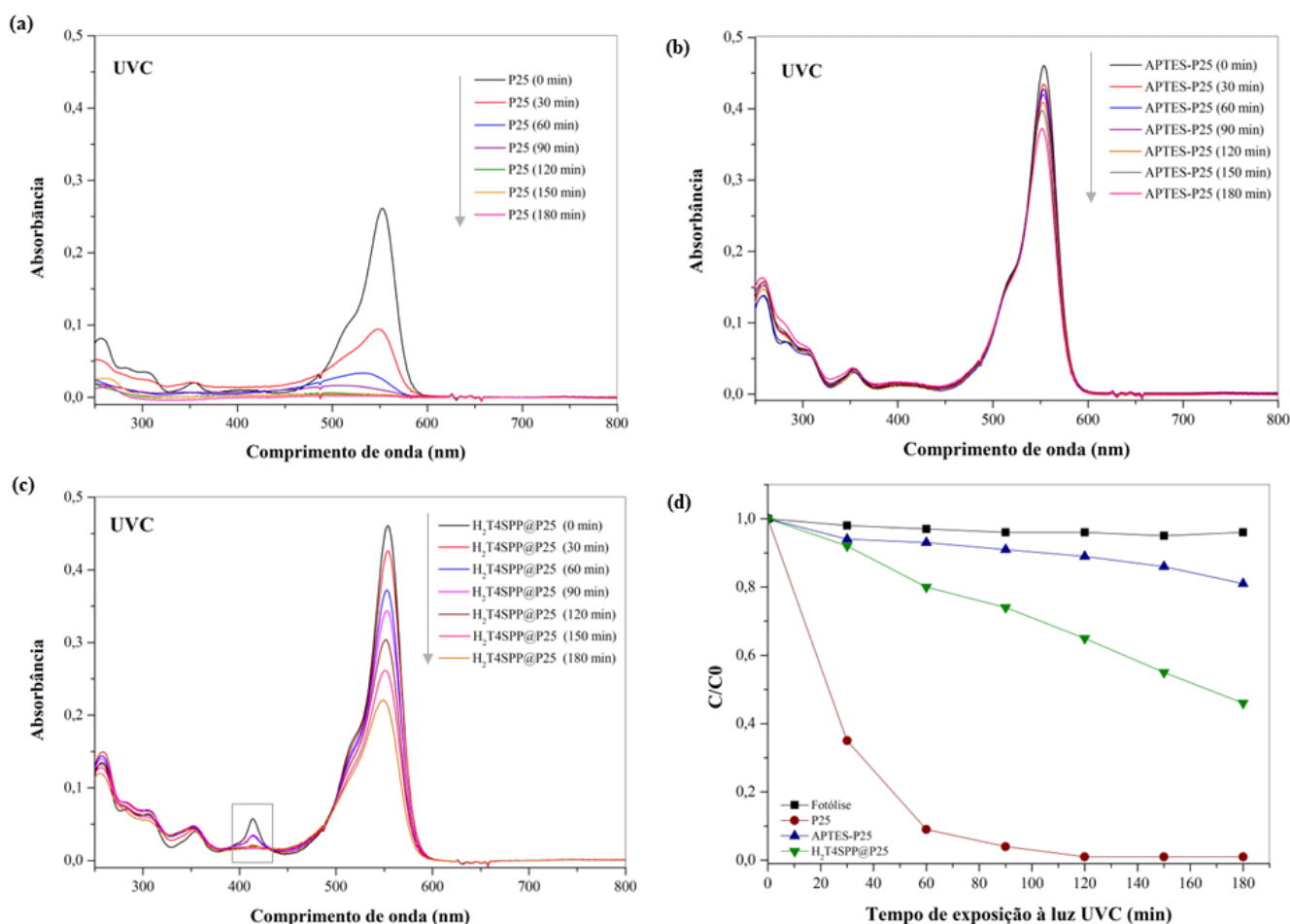
em que, DE = eficiência de degradação do corante; C<sub>0</sub> = concentração inicial da solução e C = concentração do corante na última alíquota

### 5.6.1. Testes fotocatalíticos em luz ultravioleta (UVC)

O dióxido de titânio comercial (P25) foi utilizado neste trabalho como uma amostra de referência, o que permite comparar e avaliar a eficiência de amostras de novos materiais nos quais se tem interesse. Esse material é amplamente utilizado como amostra referência em estudos envolvendo fotocatalise devido a sua estabilidade, atoxicidade, boa capacidade adsortiva e excelente desempenho fotocatalítico.<sup>2,14,46,61</sup>

Na figura 58 pode-se observar os espectros UV-Vis para as alíquotas coletadas das reações de degradação da RhB utilizando-se P25, APTES-P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@P25, durante os testes fotocatalíticos sob luz ultravioleta. Para todas as amostras observa-se a diminuição da absorbância em 554 nm ao longo do tempo de exposição à luz UVC, sem a ocorrência de deslocamentos do tipo batocrômico (para comprimentos de onda maiores) ou hipsocrômico (para comprimentos de onda menores), o que indica a diminuição da concentração de RhB em solução devido a sua mineralização ou formação de subprodutos de degradação. Para a amostra H<sub>2</sub>T4SPP@P25 é possível observar o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em

torno de 414 nm, o que sugere que ocorreu a lixiviação da porfirina do material com o aumento do tempo de exposição à luz UVC. Há um aumento da banda em torno de 250 nm, região característica para anéis aromáticos, para essa e para as demais amostras apresentadas neste trabalho, o que pode indicar a quebra dos anéis aromáticos da RhB durante a irradiação. Para a amostra P25 observa-se a total diminuição da banda em 554 nm característica da RhB, o que pode indicar a sua total mineralização durante os 180 min de exposição à luz UVC.

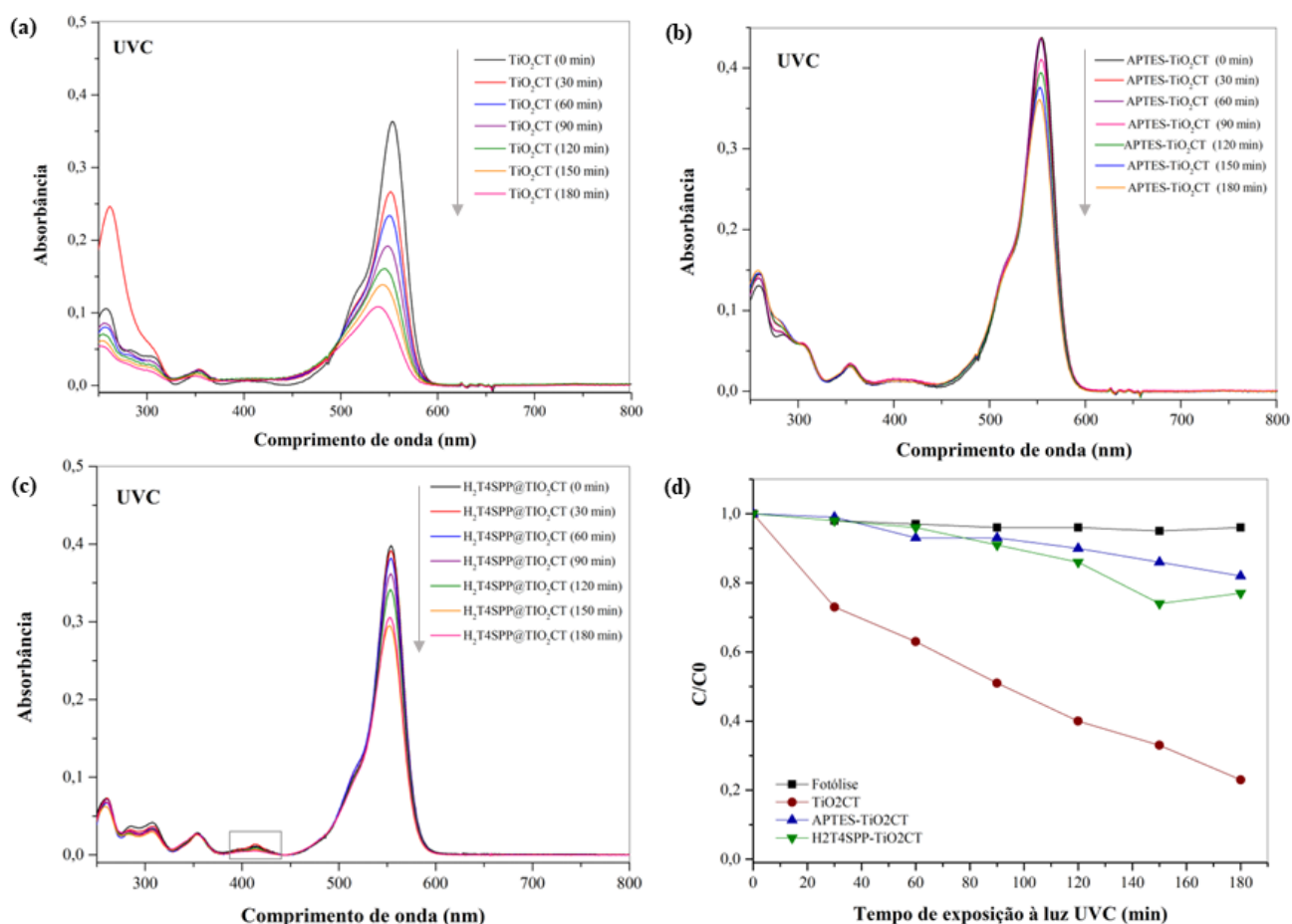


**Figura 58.** Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz UVC para as amostras: (a) P25; (b) APTES-P25 e (c) H<sub>2</sub>T4SPP@P25; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamin B em função do tempo para os catalisadores testados.

A curva de degradação fotocatalítica da rodamin B em função do tempo para os catalisadores P25, APTES-P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@P25 é apresentada na figura 58.d. Pode-se observar que após 180 min de exposição à luz UVC a amostra P25 apresentou uma maior taxa de degradação da RhB em comparação com os demais FCs, ocasionando a degradação de cerca 99% da RhB, percebida visualmente pela descoloração completa da solução. Isso demonstra que a amostra P25 apresentou melhor atividade fotocatalítica em relação à amostra

funcionalizada e ao híbrido, que degradaram, respectivamente, 19% e 54% da RhB após os 180 min.

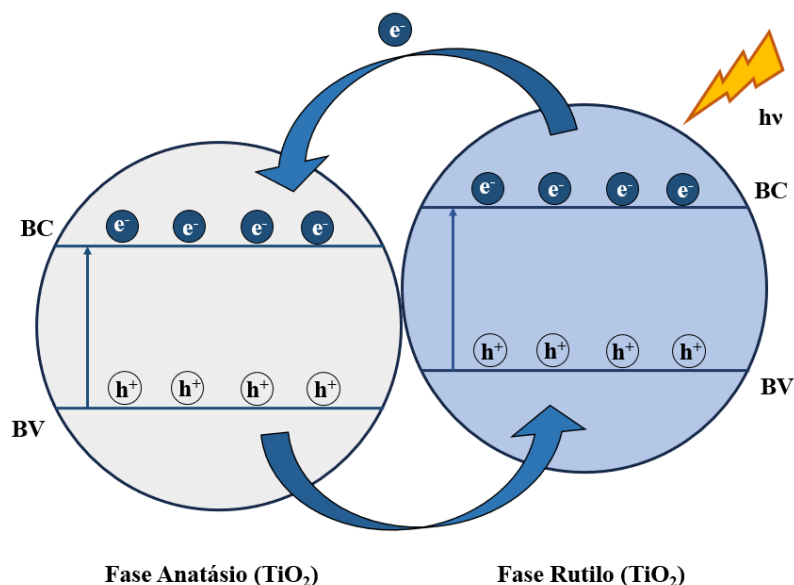
Os espectros UV-Vis para as alíquotas coletadas das reações de degradação da RhB empregando-se  $\text{TiO}_2\text{CT}$ , APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP}@ \text{TiO}_2\text{CT}$ , durante os testes fotocatalíticos sob luz UVC são apresentadas na figura 59, em todos os espectros também pode-se observar a diminuição da absorbância em 554 nm ao longo do tempo de exposição à luz, sem a ocorrência de deslocamentos do tipo batocrômico ou hipsocrômico, indicando a diminuição da concentração de RhB em solução. Nos espectros da amostra  $\text{H}_2\text{T4SPP}@ \text{TiO}_2\text{CT}$  é possível observar o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em torno de 414 nm, indicando que para essa amostra também ocorreu a lixiviação da porfirina do material com o aumento do tempo de exposição.



**Figura 59.** Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz UVC para as amostras: (a)  $\text{TiO}_2\text{CT}$ ; (b) APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$  e (c)  $\text{H}_2\text{T4SPP}@ \text{TiO}_2\text{CT}$ ; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados.

A curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores  $\text{TiO}_2\text{CT}$ , APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2\text{CT}$  é apresentada na figura 59.d. Pode-se observar que para este conjunto de amostras, o material de partida ( $\text{TiO}_2\text{CT}$ ) apresentou melhor eficiência fotocatalítica frente aos seus derivados obtidos após os processos de funcionalização e imobilização da porfirina, assim como observado para o conjunto de amostras derivadas do P25. Após 180 min de exposição à luz UVC a amostra  $\text{TiO}_2\text{CT}$  apresentou a degradação de cerca 77% da RhB, enquanto o material funcionalizado (APTES- $\text{TiO}_2\text{CT}$ ) e o híbrido ( $\text{H}_2\text{T4SPP@TiO}_2\text{CT}$ ) degradaram 18% e 23% da RhB, respectivamente.

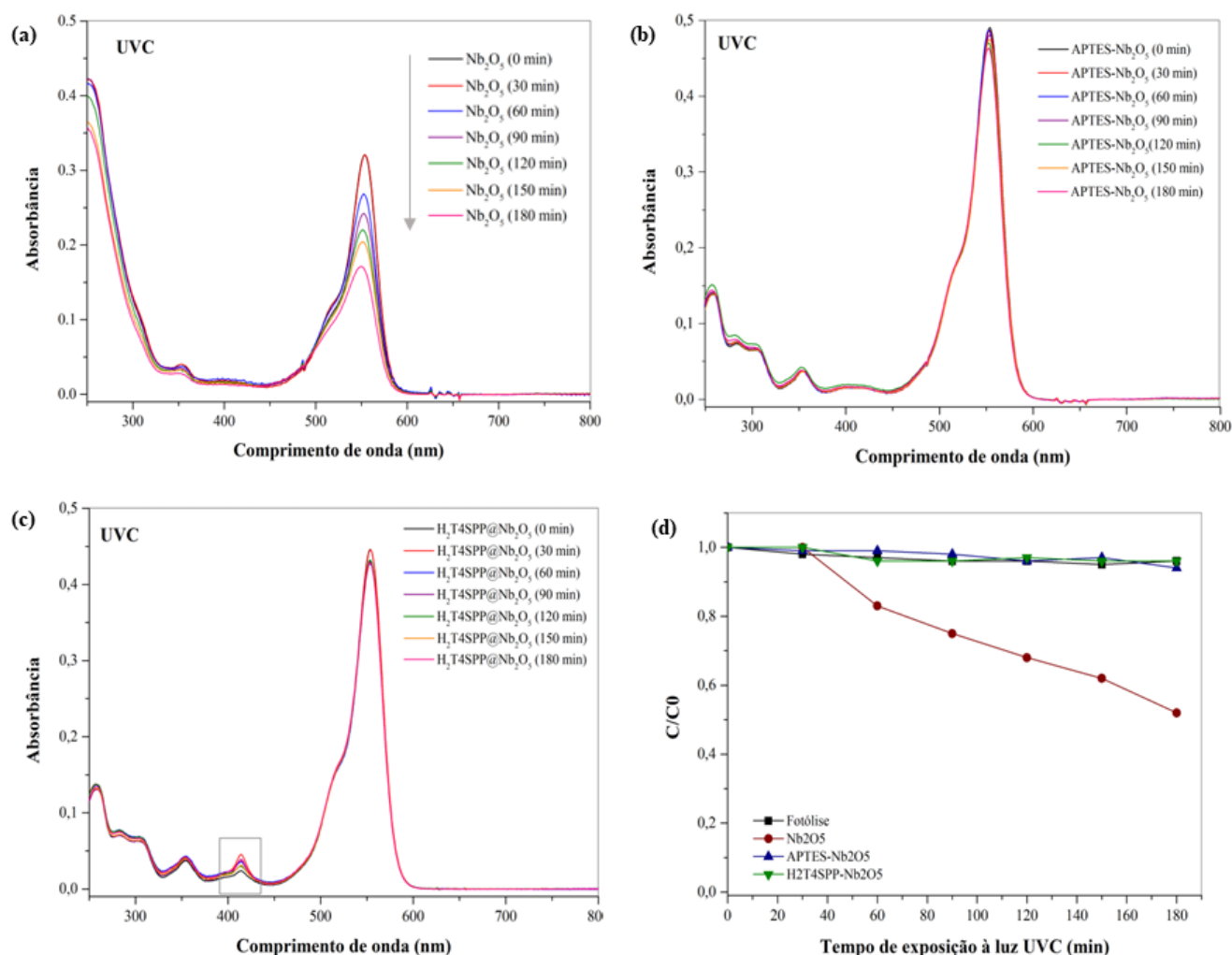
Os resultados dos testes de fotocatalise em UVC apresentados para as amostras de P25 e o  $\text{TiO}_2\text{CT}$  confirmam que materiais compostos por uma mistura de fases, assim como o P25 (22% rutilo e 78% anatásio) utilizado neste trabalho, apresentam melhor atividade fotocatalítica frente àqueles compostos por fases puras, como o  $\text{TiO}_2\text{CT}$ , que se apresenta unicamente com a fase anatásio.<sup>3</sup> Este fato deve-se à melhor separação do par elétron buraco ( $e^-/h^+$ ) ocasionado pela combinação das fases anatásio e rutilo formando uma heterojunção do tipo II no P25, na qual têm-se que os elétrons e os buracos fotogerados são transferidos entre as fases, o que evita a ocorrência da recombinação e melhora a eficiência fotocatalítica (Figura 60).<sup>3,30,32,61,74</sup>



**Figura 60.** Esquema representativo da transferência de elétrons e buracos entre as fases rutilo e anatásio na fotocatalise em amostras compostas por uma mistura dessas fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ .

Na figura 61, pode-se observar os espectros UV-Vis para as alíquotas coletadas das reações de degradação da RhB utilizando-se  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP@Nb}_2\text{O}_5$ , durante os testes fotocatalíticos sob luz ultravioleta. Apenas para o teste realizado com o material de

partida ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é observada a diminuição da absorbância em 554 nm ao longo do tempo de exposição à luz UVC, que não apresenta deslocamentos do tipo batocrômico ou hipsocrômico, indicando a diminuição da concentração de RhB em solução e possivelmente a ocorrência da sua degradação; para os demais materiais, a diminuição da banda de absorção da RhB é muito pequena. Para a amostra  $\text{H}_2\text{T4SPP}@Nb_2\text{O}_5$  é possível observar o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em torno de 414 nm, o que sugere que ocorreu a lixiviação da porfirina do material com o aumento do tempo de exposição à luz UVC.

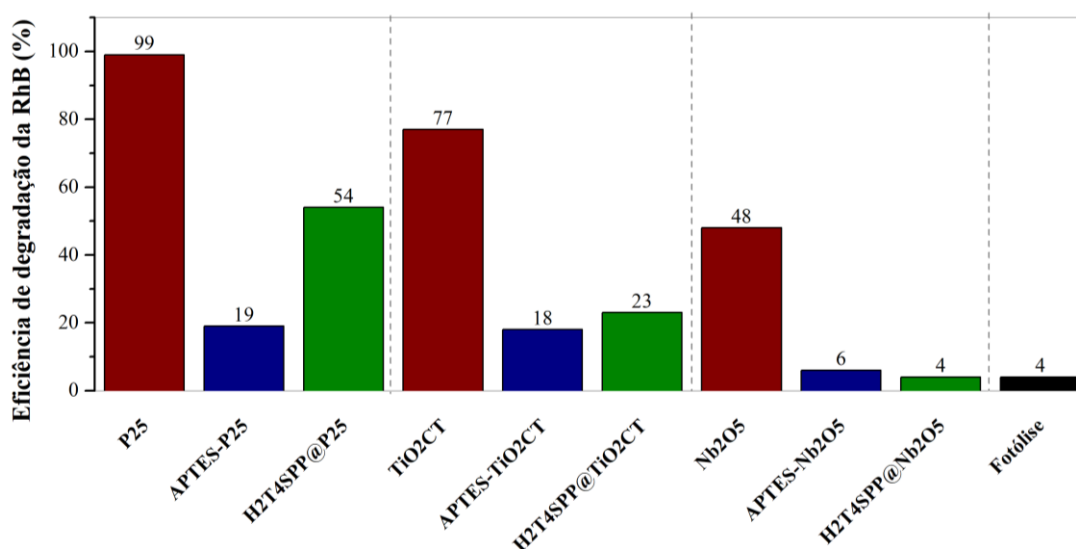


**Figura 61.** Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz UVC para as amostras: (a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; (b) APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (c)  $\text{H}_2\text{T4SPP}@Nb_2\text{O}_5$ ; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados.

Considerando-se a degradação fotocatalítica da RhB para o conjunto de amostras derivadas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (figura 61. d), é possível observar que as curvas de degradação das amostras APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP}@Nb_2\text{O}_5$  assemelham-se à curva de degradação obtida para a fotólise sob luz

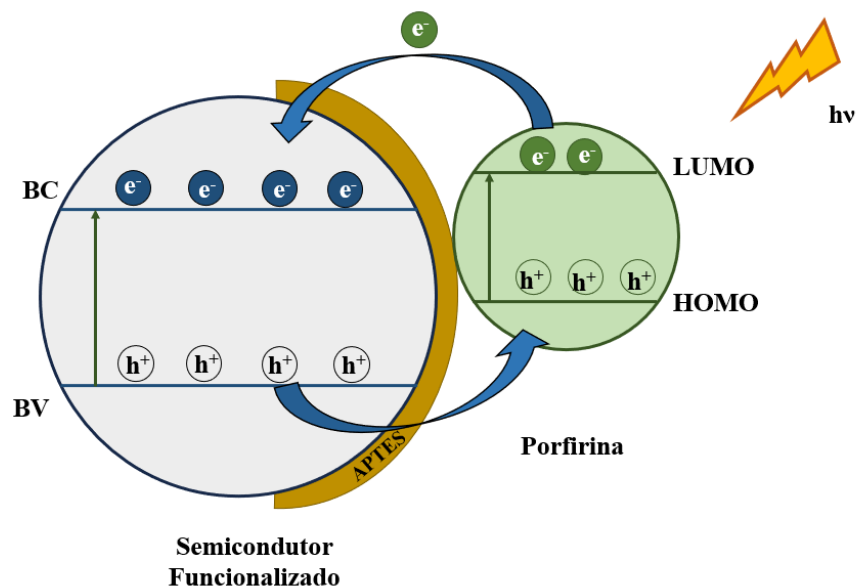
UVC, o que indica que possivelmente os FCs não exerceram um papel fundamental na degradação observada, sendo esta referente apenas à degradação do próprio corante quando exposto à luz. Logo, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou a melhor eficiência fotocatalítica ocasionando a degradação de 48% da RhB após 180 min de exposição, enquanto as amostras APTES- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{H}_2\text{T4SPP}@Nb_2\text{O}_5$ , respectivamente, degradaram apenas 6% e 4% da RhB, o que é equivalente ao processo de fotólise, que desencadeia a degradação de cerca de 6% da RhB em 180 min de exposição.

A eficiência de degradação da RhB (%) para os fotocatalisadores testados sob luz UVC é apresentado na figura 62, na qual pode-se observar que o grupo de amostras referentes ao P25 apresentaram melhor eficiência fotocatalítica.



**Figura 62.** Eficiência de degradação da RhB (%) para os FC utilizados nos testes fotocatalíticos em luz UVC.

Em relação aos híbridos, acredita-se que o processo fotocatalítico sob luz UV inicia-se com a excitação de elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO da porfirina, que passa de seu estado fundamental para um estado excitado, ao mesmo tempo em que ocorre a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor devido à sua fotoexcitação direta. A porfirina no seu estado excitado seria capaz de injetar elétrons do orbital LUMO para a banda de condução do semicondutor (Figura 63) e os buracos fotogerados na banda de valência do semicondutor podem migrar para o orbital HOMO da porfirina, assim, regenerando o corante, o que poderia atuar retardando a recombinação do par elétron-buraco e aumentando a eficiência do FC pela heterojunção de interfaces.<sup>7,9,16,18,19,22</sup>



**Figura 63.** Esquema representativo da transferência de elétrons e buracos entre as bandas do semicondutor e os orbitais HOMO e LUMO da porfirina após a excitação da porfirina pela incidência de radiação na região do visível.

O desempenho observado para as amostras APTES-P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CT, H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT sob a irradiação da luz UVC pode ter uma pequena contribuição da fotoativação direta do semicondutor ocasionada pela penetração parcial da luz no semicondutor, que poderia ocorrer possivelmente devido a um baixo recobrimento das nanopartículas pelo APTES e à baixa concentração da porfirina na superfície dos híbridos.<sup>37</sup>

Em contrapartida, os resultados observados para as amostras APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem ser resultantes de um alto recobrimento da superfície do óxido pelo APTES, o que impediria a penetração de luz na nanoestrutura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e inibiria a fotoexcitação direta deste semicondutor, além disso, a possível formação de multicamadas do APTES conforme proposto a partir da análise das imagens de MET, poderia dificultar a transferência de elétrons da porfirina para o semicondutor. Logo, os radicais responsáveis pela fotodegradação da RhB não seriam formados.<sup>9,18</sup>

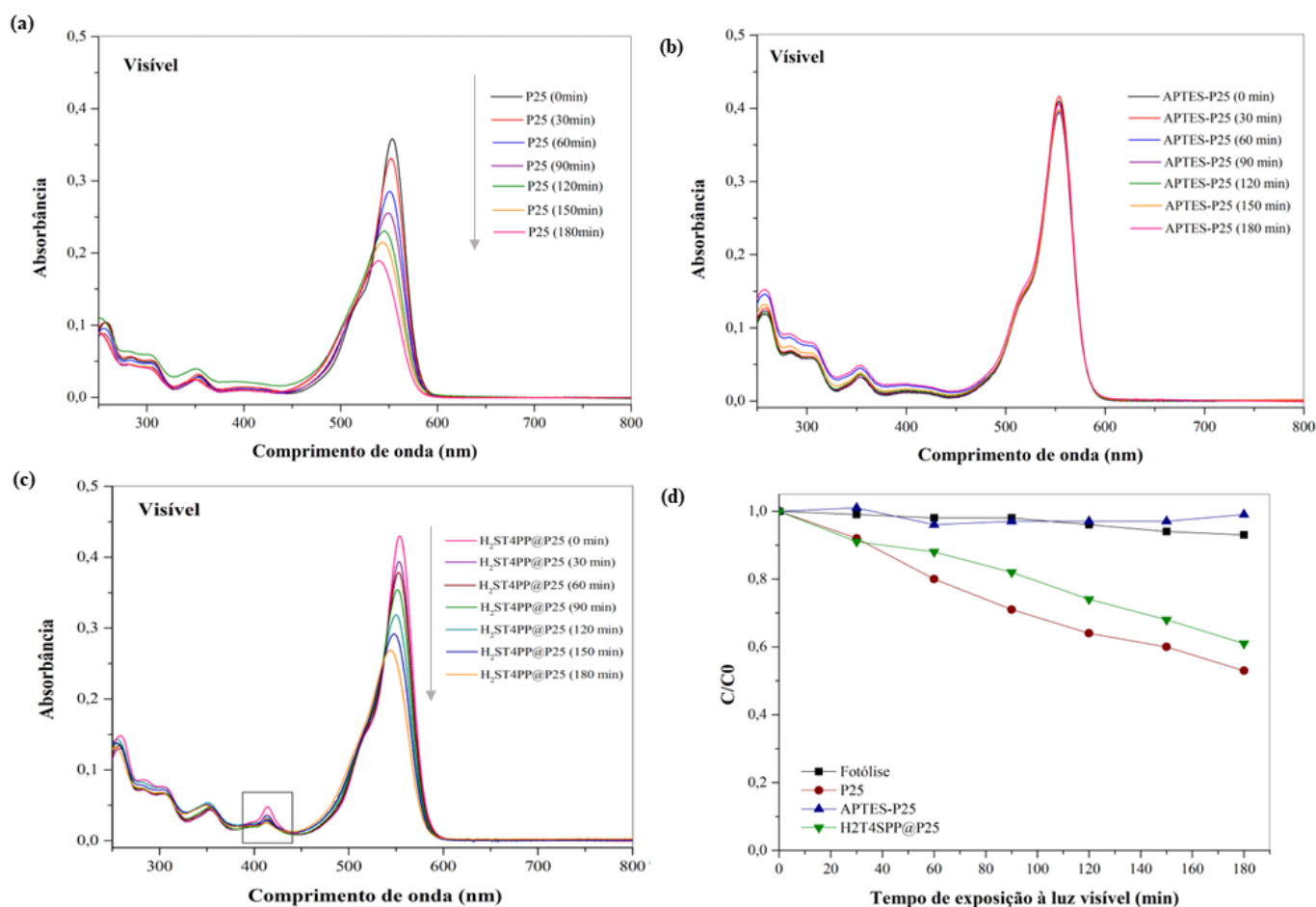
Comumente é relatado que o radical OH· gerado a partir da redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é a principal espécie envolvida no processo de oxidação da RhB na fotocatalise sob luz UV. Porém, há diferentes vias possíveis para a reação de degradação do corante, podendo envolver também espécies como o O<sub>2</sub><sup>-</sup>, por exemplo. A confirmação das espécies reativas envolvidas nas reações de fotodegradação e a proposição dos respectivos mecanismos serão realizadas posteriormente.

### 5.6.2. Testes em luz visível (LED BRANCO)

A fotossensibilização dos semicondutores utilizados neste trabalho,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com a porfirina  $\text{H}_2\text{T4SPP}^{4-}$  foi realizada com o intuito de ampliar a absorção destes materiais para a região da radiação visível. Por isso, foram realizados testes fotocatalíticos utilizando-se a lâmpada de LED branco, que emite radiação na região do visível. Todos os materiais foram testados sob luz visível para que fosse possível compararem-se os resultados.

Os espectros UV-Vis para as alíquotas coletadas das reações durante os testes fotocatalíticos para as amostras P25, APTES-P25 e  $\text{H}_2\text{T4SPP}@P25$  são apresentados na figura 64. Para a amostra P25 (figura 64.a) é possível observar a diminuição da absorbância máxima combinada com um deslocamento hipsocrômico da banda em 554 nm ao longo do tempo de exposição à luz visível, em que se nota um deslocamento do máximo de absorção para o comprimento de onda de 539 nm, o que pode ser um indicativo da formação de subprodutos resultantes da degradação da RhB.<sup>73</sup> A amostra APTES-P25 não apresentou alterações grandes nas curvas UV-Vis (Figura 64. b), em termos de diminuição da banda ou seu deslocamento bato- ou hipsocrômico, indicando que o material funcionalizado não foi fotoativado e possivelmente ocorreu apenas o processo de fotólise da RhB. Em contrapartida, por meio dos espectros UV-Vis (Figura 64. C) pode-se inferir que o híbrido  $\text{H}_2\text{T4SPP}@P25$  foi fotoativado pela luz visível e possivelmente desencadeou a fotodegradação da RhB, que pode ser evidenciada pela diminuição da absorbância máxima da banda característica da RhB em torno de 554 nm, apresentando um deslocamento para 544 nm. Além disso, o aparecimento da banda de Soret da porfirina em 414 nm indica a lixiviação da porfirina com o aumento do tempo de exposição à luz.





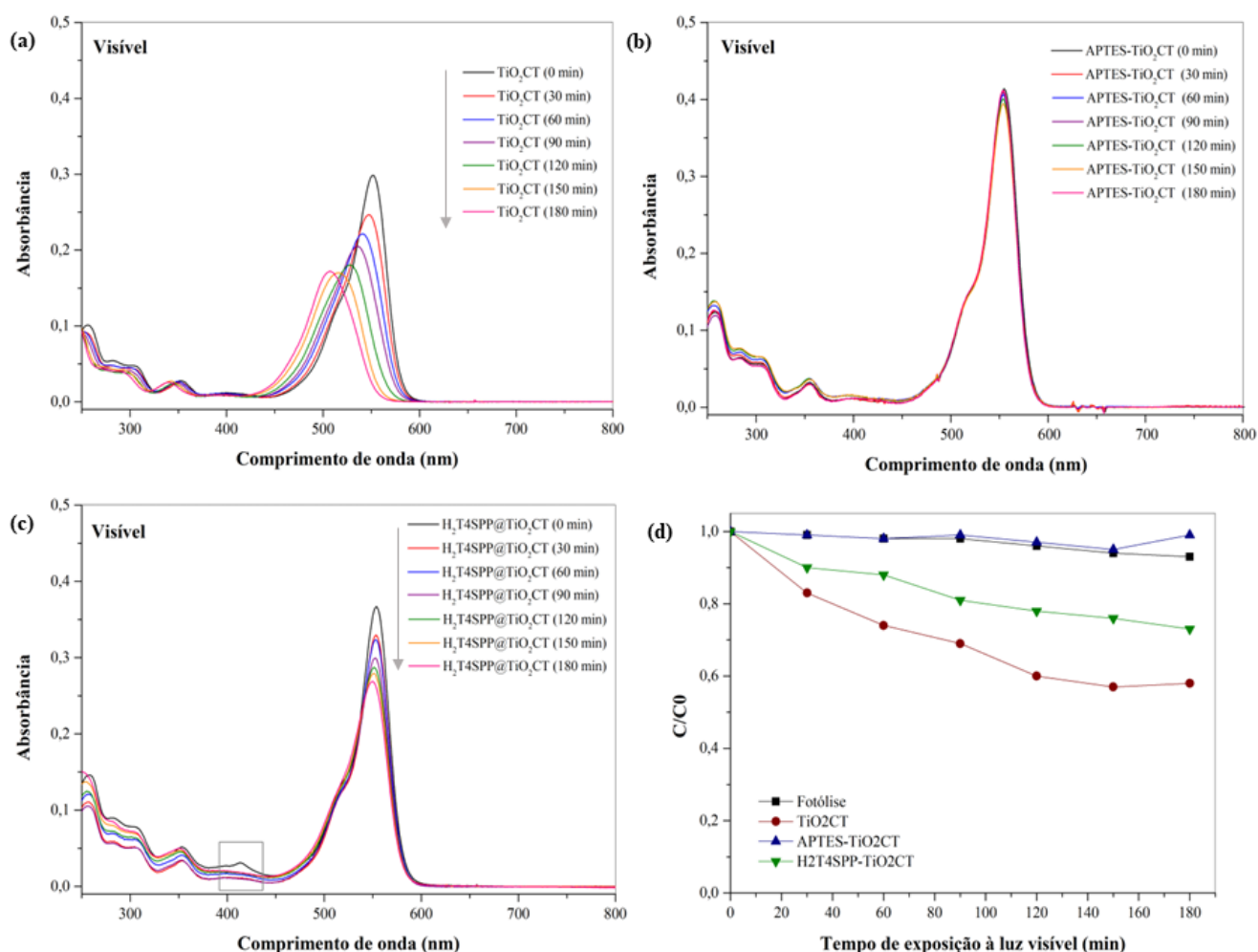
**Figura 64.** Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz visível (LED Branco) para as amostras: (a) P25; (b) APTES-P25 e (c) H<sub>2</sub>T4SPP@P25; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados.

Embora, tenha ocorrido a alteração no comprimento de onda do máximo de absorção da RhB para a reação realizada com P25, a concentração pode ser calculada levando em consideração a absorvidade molar da RhB ( $4,17 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), o que é relatado na literatura e é justificado pela baixa variação do coeficiente de absorvidade molar do produto obtido.<sup>73</sup>

A curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores P25, APTES-P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@P25 sob luz visível é apresentada na figura 64.d. Pode-se observar que após 180 min de exposição à luz UVC a amostra P25 apresentou uma maior taxa de degradação da RhB em comparação com os demais FCs, ocasionando a degradação de cerca 47% da RhB. A melhor eficiência de degradação da amostra P25 não era esperada devido a sua absorção na região do ultravioleta. A amostra funcionalizada não foi fotoativada em luz visível, sendo observada uma variação de C/C<sub>0</sub> semelhante ao do processo

de fotólise, o que indica que apenas esse processo ocorreu ao longo dos 180 minutos de exposição à luz. O híbrido H<sub>2</sub>T4SPP@P25 apresentou um percentual de degradação de cerca de 39% do corante, indicando a atuação da porfirina como uma antena para radiação na região do visível.

Os espectros UV-Vis para as alíquotas coletadas durante os testes fotocatalíticos para as amostras TiO<sub>2</sub>CT, APTES-TiO<sub>2</sub>CT e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT são apresentados na figura 65. Para a amostra TiO<sub>2</sub>CT (figura 65.a) é possível observar a diminuição da absorbância máxima da RhB, combinada com um deslocamento hipsocrômico ao longo do tempo de exposição à luz visível, assim como observado para a amostra P25. Nota-se o deslocamento do máximo de absorção para o comprimento de onda de 539 nm, o que pode ser um indicativo da formação de subprodutos resultantes da degradação da RhB. A amostra APTES-TiO<sub>2</sub>CT também não apresentou grandes alterações nas curvas UV-Vis (Figura 65. b), indicando que o material funcionalizado não foi fotoativado. Por meio dos espectros de UV-Vis (Figura 65.c) pode-se inferir que o híbrido H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT também foi fotoativado pela luz visível e possivelmente desencadeou a fotodegradação da RhB, que pode ser evidenciada pela diminuição da absorbância máxima da banda característica da RhB em torno de 554 nm, que apresentou um deslocamento sutil para o azul (550 nm). Além disso, é possível observar o aparecimento da banda de Soret da porfirina em 414 nm indicando a possível lixiviação da porfirina com o aumento do tempo de exposição à luz.



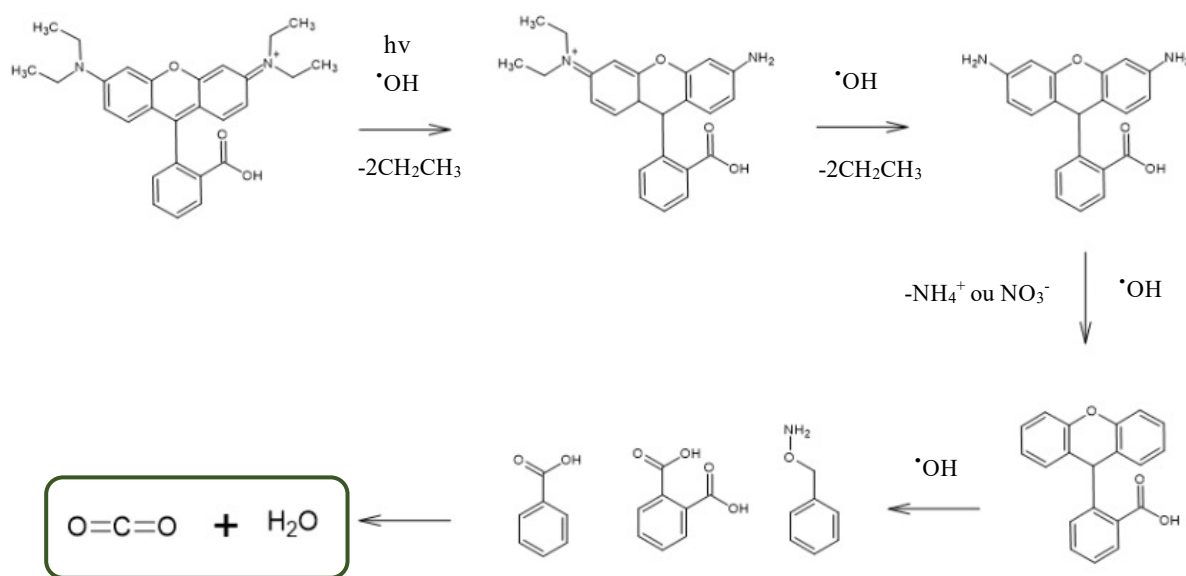
**Figura 65.** Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz visível (LED Branco) para as amostras: (a) TiO<sub>2</sub>CT; (b) APTES-TiO<sub>2</sub>CT e (c) H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados.

A curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores P25, APTES-TiO<sub>2</sub>CT e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT sob luz visível é apresentada na figura 65.d. Pode-se observar que após 180 min de exposição à luz UVC a amostra do material de partida, TiO<sub>2</sub>CT, apresentou uma maior taxa de degradação da RhB em comparação com os demais FCs, ocasionando a degradação de cerca 42% da RhB. A eficiência do TiO<sub>2</sub>CT, nestas condições, foi comparável ao material P25, que apresentou uma eficiência de 39%. Porém, não era esperado que ambos os materiais fossem fotoativados sob luz visível, devido ao band gap observado. A amostra funcionalizada APTES-TiO<sub>2</sub>CT também não foi fotoativada em luz visível, com uma variação de C/C<sub>0</sub> semelhante ao do processo de fotólise, o que indica que apenas esse processo ocorreu ao longo dos 180 minutos de exposição à luz. O híbrido

H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT apresentou um percentual de degradação de cerca de 27% do corante, indicando que a porfirina conseguiu atuar uma antena para o visível neste caso.

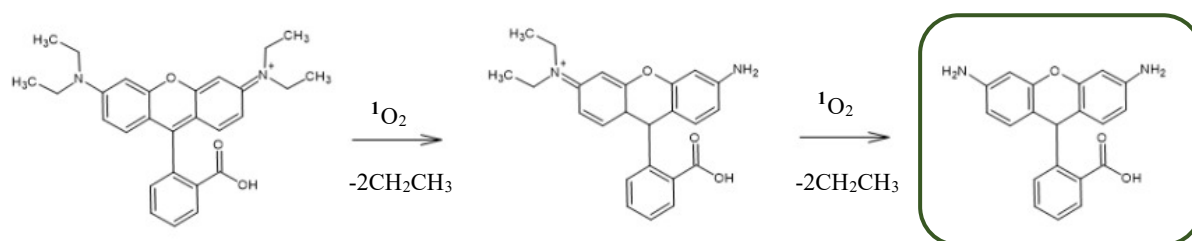
Diante das diferenças observadas entre os espectros UV-Vis obtidos para os testes fotocatalíticos com os materiais de partida (P25 e TiO<sub>2</sub>CT) e os híbridos derivados destes materiais (H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT), bem como em relação àqueles obtidos para os testes em luz UVC, pode-se levantar a hipótese de que provavelmente são formados subprodutos de degradação distintos, formados via mecanismos diferentes a partir da geração de algumas espécies reativas no meio como h<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> e ·OH. As espécies reativas envolvidas e o mecanismo reacional ainda não puderam ser determinadas por meio dos experimentos e caracterizações realizadas neste trabalho, sendo esta uma etapa considerada extremamente importante para os estudos fotocatalíticos já que diferentes espécies reativas podem reagir com o contaminante simultaneamente em processos menos seletivos.<sup>4,73</sup>

Silvestri *et al.* (2022)<sup>4</sup> e Qu *et al.* (1998)<sup>73</sup> relataram que a degradação da RhB pode ocorrer via reação com radicais hidroxila, mecanismo mais comum chamado de fotobranqueamento e que leva à sua completa mineralização (Figura 66), ou via espécies reativas de oxigênio, como o oxigênio singlete, levando à formação de um subproduto de degradação por meio de reações de N-Desetilação (Figura 67), sendo estes mecanismos considerados competitivos durante a fotocatalise.



**Figura 66.** Reação de fotodegradação da rodamina B desenvolvida por radicais hidroxila proposta por Silvestri *et al.* (2022)<sup>4</sup> onde são apresentados alguns subprodutos provenientes da fotodegradação da RhB.

Em relação ao deslocamento hipsocrômico que pode ser observado nos espectro UV-Vis para as amostras P25, TiO<sub>2</sub>CT, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT (Figuras 64, 65 e 66) obtidas neste trabalho, Huang *et al.* (2009)<sup>40</sup> relataram que esse deslocamento observado deve-se à reação de N-Desetilação gradual da RhB (Figura 67). Como há uma dificuldade para se quebrar os anéis aromáticos desta molécula, o deslocamento para o azul ocorre justamente devido ao fato de que o subproduto formado (com os anéis aromáticos) durante o desenvolvimento deste mecanismo apresenta absorvância máxima no comprimento de onda de 498 nm.<sup>73</sup>



**Figura 67.** Reação de N- Desetilação desencadeada por espécies reativas de oxigênio (oxigênio singlete), levando à formação de um subprodutos de degradação da rodamina B. Adaptado de Silvestri *et al.* (2022)<sup>4</sup>

Além disso, é importante destacar que embora diversos trabalhos cite a absorção de luz do TiO<sub>2</sub> na região do ultravioleta como uma limitação para a aplicação deste material em processos fotocatalíticos, foi observado nos experimentos realizados, e demonstrado em outros estudos, que a fotocatalise também ocorre quando as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são irradiadas com luz visível. Este comportamento foi observado para ambas as amostras de TiO<sub>2</sub> (P25 e TiO<sub>2</sub>CT) testadas no presente trabalho.<sup>22,53</sup>

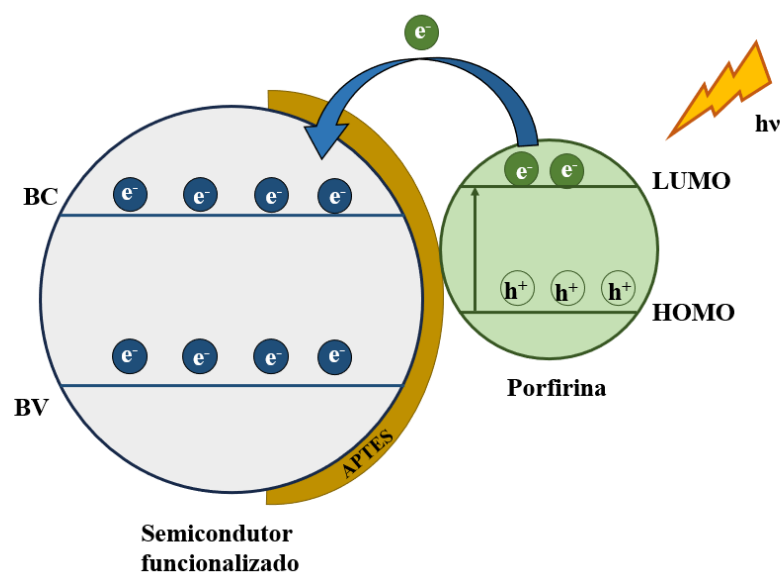
Han *et al.* (2016)<sup>21</sup> relataram um resultado semelhante para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> quando testadas na degradação da RhB sob incidência de luz visível. Segundo o grupo de pesquisa, este comportamento observado deve-se à fotossensibilização ocasionada pelas próprias moléculas do corante testado como contaminante, ou seja, as moléculas de RhB adsorvidas na superfície do TiO<sub>2</sub> conseguiriam injetar seus elétrons excitados presentes no orbital LUMO para a banda de condução do óxido metálico semiconductor, o que pode ter ocorrido neste trabalho. Este tipo de fotocatalise é denominada como fotorreação catalisada.<sup>22</sup>

Para as amostras APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT observou-se a ocorrência apenas do processo de fotólise da RhB após 180 min de exposição à luz visível, demonstrando que possivelmente a RhB não conseguiu atuar como fotossensibilizante. A inserção do APTES aos óxidos estudados implica na diminuição de grupos OH<sup>-</sup> terminais e na presença de grupos amino

NH<sub>2</sub> na superfície do óxido funcionalizado, o que impediria a adsorção da RhB e a sua atuação como fotossensibilizante, já que se trata de um corante catiônico. Deve-se considerar também que não ocorre a excitação direta do TiO<sub>2</sub>, como foi possível observar para os testes sob luz UVC, já que este óxido não é ativo sob luz visível, fato que explicaria o resultado obtido para os testes fotocatalíticos das amostras de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas sob luz visível.<sup>22,54</sup>

Em contrapartida, observa-se pelos espectros UV-Vis obtidos nos testes fotocatalíticos que os híbridos H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT foram fotoativados sob luz visível, ocasionando a fotodegradação da RhB, o que evidencia que a porfirina H<sub>2</sub>T4SPP<sup>-4</sup> atuou como uma antena visível para as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Para confirmação desta hipótese, testes fotocatalíticos com contaminantes que não ocasionam a fotossensibilização dos semicondutores estudados poderão ser realizados futuramente, para que seja possível comparar a atuação dos materiais não fotossensibilizados pelo contaminante com os híbridos obtidos.

O processo fotocatalítico sob luz visível utilizando-se os materiais híbridos também ocorre com a excitação de elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO da porfirina, que passa de seu estado fundamental para um estado excitado. Porém, quando se utiliza luz na região do visível não é realizada a fotoativação direta do semicondutor, fazendo com que a sua banda de valência se mantenha inalterada (Figura 68), já que apenas a porfirina é ativada sob luz visível. Desta forma, ocorre apenas a injeção de elétrons do orbital LUMO da porfirina para a banda de condução do semicondutor, que podem ser removidos rapidamente pelo oxigênio, e têm-se que a separação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> é favorecida. Quando este processo ocorre a fotocatalise é denominada “fotorreação sensibilizada”.<sup>7,9,16,18,19,21,32,37</sup>

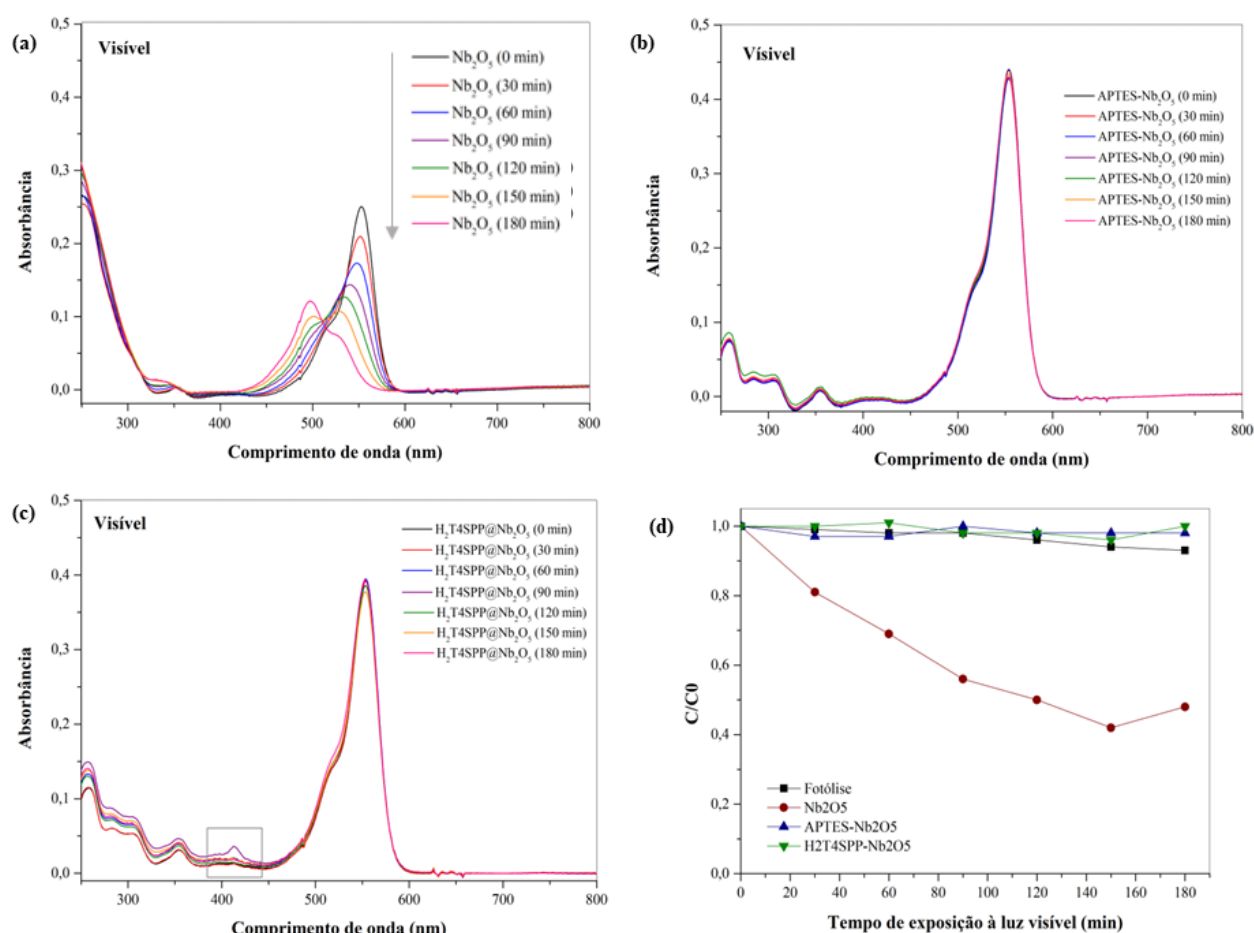


**Figura 68.** Esquema representativo da transferência de elétrons entre o orbital LUMO da porfirina e a banda de condução do semicondutor após a excitação da porfirina pela incidência de radiação na região do visível.

Ahmed *et al.* (2017)<sup>9</sup> realizaram o estudo da aplicação do híbrido TCPP@TiO<sub>2</sub> na fotodegradação da RhB sob luz visível. Os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa indicaram que 93% da RhB foi removida após 10 horas de irradiação, demonstrando o sucesso do fotossensibilização e da atuação da porfirina como uma antena visível para o TiO<sub>2</sub>. Fazendo um paralelo com o estudo realizado neste trabalho, podemos inferir que as diferenças observadas nos resultados obtidos podem ser resultantes da influência dos diferentes grupos de ancoragem das porfirinas utilizadas no processo de transferência de elétrons e na influência da funcionalização feita previamente neste trabalho, bem como ao tempo de exposição à luz visível. Assim, abre-se a possibilidade para novos estudos visando entender a influência das modificações dos grupos de ancoragem da porfirina na obtenção do híbrido por meio da estratégia de ponte molecular com o APTES e na sua eficiência fotocatalítica, bem como na possibilidade de uma análise por um período maior de exposição à luz.

Na figura 69, são apresentados os espectros UV-Vis obtidos para as amostras coletadas durante os testes fotocatalíticos sob luz visível para as amostras Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Observando as curvas UV-Vis das alíquotas obtidas utilizando-se o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como FC, pode-se notar o deslocamento hipsocrômico da banda característica da RhB para o comprimento de onda de 498 nm ao longo do tempo de exposição. Este resultado indica que, assim como observado para as amostras de dióxido de titânio, não ocorre o fotobranqueamento da RhB, mas sim o processo de N-Desetilação, com a formação de um novo produto que deverá

ser investigado futuramente e que apresenta absorvância máxima no comprimento de onda em 498 nm, como foi relatado por Qu *et al.* (1998)<sup>73</sup>. O aumento da absorvância da banda em torno de 250 nm, na região de aromáticos, também é um indicativo da ocorrência da reação de N-Desetilação. Por meio das curvas UV-Vis para as amostras APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode-se notar que não ocorreram deslocamentos hipsocrômicos e a diminuição da absorvância máxima em 554 nm foi muito pequena, o que indica que possivelmente ambos os materiais não foram fotoativados sob irradiação de luz visível, o que será discutido adiante. Embora, a amostra H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não tenha sido fotoativada é possível observar o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em 414 nm, indicando que pode ter ocorrido a lixiviação da porfirina ao longo dos 180 min de exposição à luz visível.



**Figura 69.** Espectros UV-Vis das alíquotas recolhidas durante os testes fotocatalíticos em 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min de exposição à luz visível (LED Branco) para as amostras: (a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e (d) curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores testados.

A curva de degradação fotocatalítica da rodamina B em função do tempo para os catalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob luz visível é apresentada na figura



69.d. Pode-se observar que após 180 min de exposição à luz UVC a amostra do material de partida, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentou uma maior taxa de degradação da RhB em comparação com os demais FCs, ocasionando a degradação de cerca 52% da RhB. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou uma melhor eficiência de degradação da RhB quando comparado com as amostras P25 e TiO<sub>2</sub>CT, nas mesmas condições.

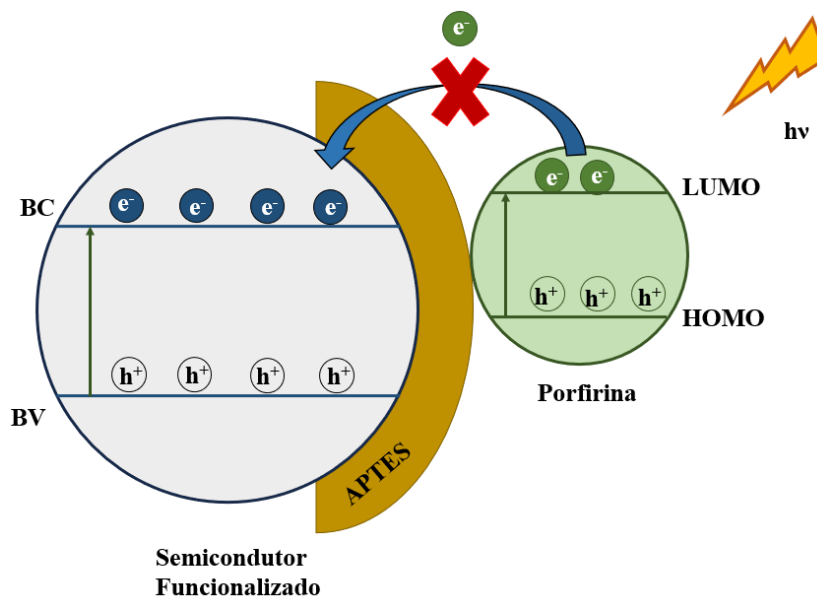
Para as nanoestruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também foi observado que a fotocatalise ocorreu sob luz visível (LED Branco), o que não era esperado devido ao band gap (3,70 eV) e à região de absorção deste material (UV). Segundo Yi et al. (2021)<sup>33</sup>, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode desencadear a fotodegradação da RhB sob luz visível devido à possibilidade de que o próprio corante que se deseja degradar atue como fotossensibilizador do semiconductor, assim, como relatado para o TiO<sub>2</sub>. Este processo seria iniciado pela adsorção da RhB ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, seguida pela excitação dos elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO das moléculas de RhB após a irradiação de luz na região do visível. Em seguida, ocorreria a injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor, o que desencadearia a formação de radicais e espécies ativas que poderiam causar a mineralização da RhB.<sup>22,33</sup>

A amostra funcionalizada, APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, também não foi fotoativada sob luz visível, com uma variação de C/C<sub>0</sub> semelhante ao do processo de fotólise, o que indica que apenas esse processo ocorreu ao longo dos 180 minutos de exposição à luz, assim como observado para as amostras APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT. Isso também deve-se à impossibilidade de ocorrência da fotossensibilização ocasionada pela RhB (fotorreação catalisada) e à inativação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob luz visível, que não poderia sofrer a fotoexcitação direta neste caso.<sup>22</sup>

Foi observado que o híbrido H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também não foi fotoativado nestas condições, sendo observada apenas a fotólise da RhB. Este resultado indica que a porfirina não conseguiu atuar como uma antena para o material na região do visível. Segundo Savitha *et al.* (2023)<sup>22</sup>, isso deve-se ao fato de que o agente de acoplamento poderia ocasionar a diminuição da taxa de injeção de elétrons ao semiconductor, o que poderia causar a diminuição da eficiência fotocatalítica.

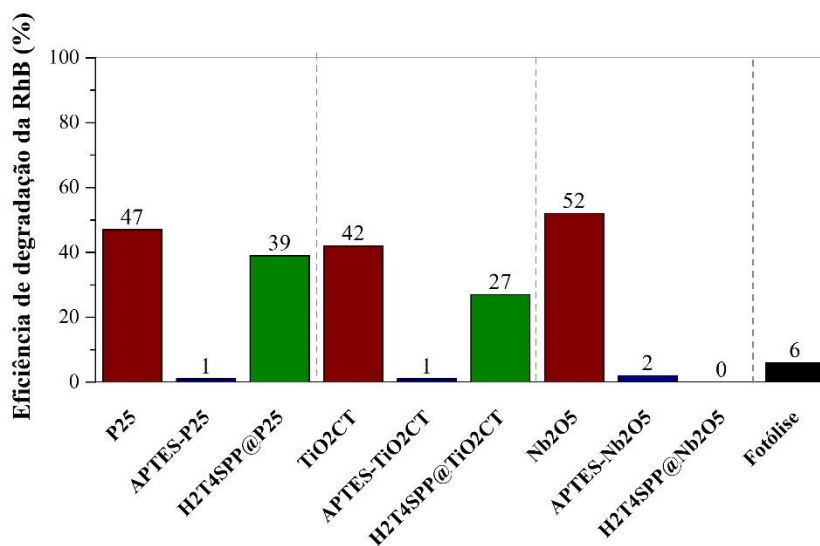
Diante disso, algumas hipóteses para a inativação do híbrido H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> poderiam ser levantadas, como a formação de multicamadas espessas do APTES na superfície do óxido (Figura 70), que ocasionaria em uma maior distância e poderia perturbar a organização dos níveis de energia entre o semiconductor e a porfirina. Outra hipótese seria o baixo recobrimento

da porfirina na superfície funcionalizada. As hipóteses apresentadas dificultam a transferência de elétrons entre a porfirina e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e podem depender diretamente dos parâmetros experimentais escolhidos, sendo assim, serão investigadas posteriormente.<sup>22</sup>



**Figura 70.** Esquema representativo da inibição da transferência de elétrons entre o orbital LUMO da porfirina e a banda de condução do semicondutor devido a multicamada de organossilano.

A eficiência de degradação da RhB (%) para os fotocatalisadores testados sob luz visível é apresentado na figura 71, na qual pode-se observar que o grupo de amostras referentes ao P25 apresentaram melhor eficiência fotocatalítica, assim, como nos testes realizados sob luz UVC.



**Figura 71.** Eficiência de degradação da RhB (%) para os FC utilizados nos testes fotocatalíticos sob luz visível.

Em relação aos resultados apresentados para os testes fotocatalíticos neste trabalho, sob luz UVC ou visível, é importante ressaltar que avaliando apenas a eficiência de degradação da RhB

dos FCs testados não fica possível determinar qual o melhor sistema. Para isso, deverão ser realizados estudos adicionais que visem investigar os mecanismos e os produtos formados, o que permitiria descartar a possibilidade de formação de produtos mais tóxicos do que o contaminante inicial, uma vez que a formação de produtos mais tóxicos não é interessante do ponto de vista ambiental e de saúde pública, e não está alinhado com o objetivo deste trabalho.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os híbridos  $H_2T4SPP@Nb_2O_5$ ,  $H_2T4SPP@P25$  e  $H_2T4SPP@TiO_2CT$  foram obtidos com êxito por meio da estratégia de ponte molecular com o agente de acoplamento APTES, o que foi evidenciado pelo cálculo do loading e pelo teste de lixiviação, bem como pelas técnicas de DRS e Raman, sendo que o DRS mostrou-se essencial para investigação da absorção de luz na região do visível, resultante da interação entre a porfirina e o semicondutor. O modo de ligação da porfirina aos óxidos metálicos funcionalizados não pôde ser determinado por meio dos resultados obtidos.

Embora, a funcionalização superficial tenha sido realizada com sucesso e tenha mostrado-se um caminho alternativo para a obtenção de híbridos mais estáveis, aspectos envolvendo a formação de multicamadas e a inserção inversa do APTES à superfície dos óxidos mostraram-se importantes e devem ser mais investigadas futuramente. O acoplamento inverso mostrou-se um fator limitante para a disponibilidade de grupos amino terminais na superfície dos materiais, o que pode interferir na etapa de imobilização da porfirina e, por sua vez, a formação de multicamadas, evidenciada para as amostras APTES-P25 e APTES- $Nb_2O_5$  por meio das imagens de MET, pode ocasionar a diminuição da eficiência fotocatalítica, o que se deve à inibição da transferência de elétrons entre a porfirina e o semicondutor ou o impedimento da fotoativação direta do semicondutor sob luz UV.

A investigação do aumento da concentração de grupos -OH superficiais foi avaliada apenas de forma qualitativa por meio dos espectros de IV. Embora, a termogravimetria seja uma técnica útil na investigação do aumento do grau de hidroxilação e hidratação, neste trabalho, não foi possível avaliar a eficiência da ativação por esta técnica devido ao ganho de massa observado na etapa inicial nas curvas TG, o que ainda será melhor investigado. Desta forma, embora esta etapa seja considerada essencial, não foi possível determinar se a ativação prévia dos materiais de partida foi um fator limitante para o processo de funcionalização, neste caso. Outros estudos

envolvendo métodos titulométricos deverão ser realizados futuramente a fim de ampliar esta investigação.

Os testes fotocatalíticos sob luz UVC revelaram que os materiais de partida apresentaram maior eficiência do que os materiais funcionalizados e seus respectivos híbridos. Os materiais funcionalizados, APTES-P25 e APTES-TiO<sub>2</sub>CT, e os híbridos H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT mostraram degradação significativa da RhB sob luz UV, o que tem contribuição da fotoativação direta do semicondutor e da formação de uma heterojunção do tipo II nos híbridos. Os materiais H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e APTES-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não apresentaram atividade fotocatalítica sob luz UV, o que pode ser resultado da formação da multicamada de APTES na superfície do óxido de nióbio.

Surpreendentemente, todos os materiais de partida (P25, TiO<sub>2</sub>CT e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foram fotoativados sob luz visível, indicando a possível atuação do próprio contaminante (RhB) como fotossensibilizador. Os híbridos H<sub>2</sub>T4SPP@P25 e H<sub>2</sub>T4SPP@TiO<sub>2</sub>CT foram ativos, enquanto H<sub>2</sub>T4SPP@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não apresentou atividade fotocatalítica sob luz visível, reforçando a proposição de que a formação de uma multicamada espessa de APTES, como dito anteriormente, dificulta a transferência de elétrons entre a porfirina e o semicondutor, impedindo que a porfirina atue como uma antena para captação de energia na região do visível. As espécies reativas formadas e os mecanismos pelo quais a fotodegradação da RhB ocorreu sob luz UV e visível serão determinados futuramente.

Em suma, por meio dos resultados obtidos neste trabalho destaca-se o sucesso da funcionalização superficial dos óxidos estudados e a obtenção dos híbridos de interesse, o que abre a possibilidade de investigações futuras envolvendo outros contaminantes, bem como uma investigação aprofundada do processo de funcionalização superficial, no que se diz respeito à polimerização vertical, polimerização horizontal e ao acoplamento inverso das moléculas de APTES, além da aplicação de porfirinas contendo outros substituintes ou centro metálicos utilizando-se a estratégia de ponte molecular com o APTES.

## REFERÊNCIAS

- (1) Souza, R. P.; Freitas, T. K. F. S.; Domingues, F. S.; Pezoti, O.; Ambrosio, E.; Ferrari-Lima, A. M.; Garcia, J. C. Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Applied to Degradation of Textile Wastewater. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **2016**, *329*, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.013>.
- (2) Wu, Z.-Y.; Xu, Y.-J.; Huang, L.-J.; Zhang, Q.-X.; Tang, D.-L. Fullerene-Cored Star-Shaped Polyporphyrin-Incorporated TiO<sub>2</sub> as Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Rhodamine B. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (5), 106142. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106142>.
- (3) Stepanova, A.; Tite, T.; Ivanenko, I.; Enculescu, M.; Radu, C.; Culita, D. C.; Rostas, A. M.; Galca, A. C. TiO<sub>2</sub> Phase Ratio's Contribution to the Photocatalytic Activity. *ACS Omega* **2023**. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05890>.
- (4) Silvestri, S.; Fajardo, A. R.; Iglesias, B. A. Supported Porphyrins for the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water: A Review. *Environmental Chemistry Letters* **2022**, *20*, 731–771. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01344-2>.
- (5) Olea, M. A. U.; Bueno, J. de J. P.; Pérez, A. X. M. Nanometric and Surface Properties of Semiconductors Correlated to Photocatalysis and Photoelectrocatalysis Applied to Organic Pollutants - A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (6), 106480. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106480>.
- (6) Lizhuo, W.; Jinhui, Z.; Huimin, L.; Jun, H. Design, Modification and Application of Semiconductor Photocatalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2018**, *93*, 590–602. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.004>.
- (7) Manivannan, R.; Ryu, J.; Son, Y.-A. Photo Discoloration of Eosin Yellow Dye under Visible Light Using TiO<sub>2</sub>@TPPS Nanocomposite Synthesized via Ultrasonic Assisted Method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, *608*, 125601. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125601>.
- (8) Nasr, M.; Eid, C.; Habchi, R.; Miele, P.; Bechelany, M. Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Application. *ChemSusChem* **2018**, *11* (18), 3023–3047. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800874>.
- (9) Ahmed, M. A.; Abou-Gamra, Z. M.; Medien, H. A. A.; Hamza, M. A. Effect of Porphyrin on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles toward Rhodamine B Photodegradation. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology* **2017**, *176*, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.09.016>.
- (10) Janus, M.; Choina, J.; Morawski, A. W. Azo Dyes Decomposition on New Nitrogen-Modified Anatase TiO<sub>2</sub> with High Adsorptivity. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *166* (1), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.024>.
- (11) Bessekhoud, Y.; Robert, D.; Weber, J. V. Synthesis of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Optimization of the Preparation Conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *157* (1), 47–53. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00077-7).

- (12) Guo, W.; Yang, L.; Lu, J.; Gao, P.; Li, W.; Feng, Z. An Accurate Growth Mechanism and Photocatalytic Degradation Rhodamine B of Crystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotube Arrays. *Catalysts* **2020**, *10* (12), 1480. <https://doi.org/10.3390/catal10121480>.
- (13) Augugliaro, V.; Bellardita, M.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano; Yurdakal, S. Overview on Oxidation Mechanisms of Organic Compounds by TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13* (3), 224–245. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003>.
- (14) Qian, R.; Zong, H.; Schneider, J.; Zhou, G.; Zhao, T.; Li, Y.; Yang, J.; Bahnemann, D. W.; Pan, J. H. Charge Carrier Trapping Recombination and Transfer during TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: An Overview. *Catalysis Today* **2019**, *335*, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>.
- (15) Li, A.; Chen, S.; Yang, F.; Gao, H.; Dong, C.; Wang, G. Metalloporphyrin-Decorated Titanium Dioxide Nanosheets for Efficient Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Inorganic Chemistry* **2021**, *60* (23), 18337–18346. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acs.inorgchem.1c02957>.
- (16) Liu, X.; Yu, M.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Li, J. Solvothermal Preparation of Copper(II) Porphyrin-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Composites: Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Degradation of 4-Nitrophenol. *Research on Chemical Intermediates* **2016**, *42*, 5197–5208. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11164-015-2349-y>.
- (17) Pei, C. C.; Leung, W. W.-F. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanofibers under Visible-Light Irradiation. *Separation and purification technology* **2013**, *114*, 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.032>.
- (18) Vaz, B.; Pérez-Lorenzo, M. Unraveling Structure-Performance Relationships in Porphyrin-Sensitized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Nanomaterials* **2023**, *13* (6), 1097. <https://doi.org/10.3390/nano13061097>.
- (19) Lopes, O. F.; De Mendonça, V. R.; Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de Nióbio: Uma Visão Sobre a Síntese Do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Sua Aplicação Em Fotocatálise Heterogênea. *Química Nova* **2015**, *38*, 106–117. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>.
- (20) Di Liberto, G.; Cipriano, L. A.; Tosoni, S.; Pacchioni, G. Rational Design of Semiconductor Heterojunctions for Photocatalysis. *Chemistry - A European Journal* **2021**, *27* (53), 13306–13317. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1002/chem.202101764>.
- (21) Han, C.; Shao, Q.; Liu, M.; Ge, S.; Liu, Q.; Lei, J. 5,10,15,20-Tetrakis(4-Chlorophenyl)Porphyrin Decorated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Composite Photoelectrodes for Visible Photocurrent Generation and Simultaneous Degradation of Organic Pollutant. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2016**, *56*, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.08.015>.
- (22) Savitha, R.; Raghunathan, R.; Nolan, K.; Morrissey, A.; Selvam, P.; Chetty, R. Evaluation of Visible-Light Driven Photocatalytic Reaction by Porphyrin Coupled TiO<sub>2</sub>

- Nanotubes Obtained via Rapid Brakdown Anodization. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, 8 (5), 104382. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104382>.
- (23) Alka, A.; Shetti, V. S.; Ravikanth, M. Coordination Chemistry of Expanded Porphyrins. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 401, 213063. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213063>.
- (24) Kumar, S.; e Silva, J. de A.; Wani, M. Y.; Gil, J. M.; Sobral, A. J. F. N. Carbon Dioxide Capture and Conversion by an Environmentally Friendly Chitosan Based Meso-Tetrakis(4-Sulfonatophenyl) Porphyrin. *Carbohydrate Polymers* **2017**, 175, 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.031>.
- (25) Zhang, Y.; Ren, K.; Wang, L.; Wang, L.; Fan, Z. Porphyrin-Based Heterogeneous Photocatalysts for Solar Energy Conversion. *Chinese Chemical Letters* **2022**, 33 (1), 33–60. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.06.013>.
- (26) Meroni, D.; Lo Presti, L.; Di Liberto, G.; Ceotto, M.; Acres, R. G.; Prince, K. C.; Bellani, R.; Soliveri, G.; Ardizzone, S. A Close Look at the Structure of the TiO<sub>2</sub>-APTES Interface in Hybrid Nanomaterials and Its Degradation Pathway: An Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121 (1), 430–440. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10720>.
- (27) Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Química Inorgânica*, 3rd ed.; 2003.
- (28) Bacarro, A. L. B.; Gutz, I. G. R. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação à Nanoescala. *Química Nova* **2018**, 41 (3), 326–339. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>.
- (29) Agnaldo, J. S.; Bastos, J. B. V.; Cressoni, J. C.; Viswanathan, G. M. Células Solares de TiO<sub>2</sub> Sensibilizado Por Corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2006**, 28, 77–84. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172006000100010>.
- (30) Scanlon, D. O.; Dunnill, C. W.; Buckeridge, J.; Shevlin, S. A.; Logsdail, A. J.; Woodley, S. M.; Catlow, C. R. A.; Powell, M. J.; Palgrave, R. G.; Parkin, I. P.; Watson, G. W.; Keal, T. W.; Sherwood, P.; Walsh, A.; Sokol, A. A. Band Alignment of Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub>. *Nature Materials* **2013**, 12, 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>.
- (31) Dutta, T.; Noushin, T.; Tabassum, S.; Mishra, S. K. Road Map of Semiconductor Metal-Oxide-Based Sensors: A Review. *Sensors* **2023**, 23 (15), 6849. <https://doi.org/10.3390/s23156849>.
- (32) Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byerne, J. A.; O'Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- (33) Yi, T. F.; Sari, H. M. K.; Li; Wang, F.; Zhu, Y. R.; Hu, J.; Zhang, J.; Li, X. A Review of Niobium Oxides Based Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries, Sodium-Ion Batteries

- and Supercapacitors. *Nano Energy* **2021**, *85*, 105955. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.nanoen.2021.105955>.
- (34) Silva, S. S.; Magalhães, F.; Sansiviero, M. T. C. Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>: Testes Fotocatalíticos. *Química Nova* **2010**, *33*, 85–89. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100016>.
- (35) Da Silva, G. C.; Da Cunha, J. W. S. D.; Dweck, J.; Afonso, J. C. Extração Líquido-Líquido de Ferro (III) e Titânio (IV) Pelo Ácido Bis-(2-Etil-Hexil) Fosfórico (D2EHPA) Em Meio de Ácido Sulfúrico. *Química Nova* **2008**, *31* (5), 1230–1236. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500053>.
- (36) Kumar, R. S.; Ryu, J.; Kim, H.; Mergu, N.; Park, J.-Y.; Shin, H.-J.; Kim, M. G.; Lee, S. G.; Son, Y.-A. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Disinfection Studies of Porphyrin Dimer/TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalyst. *Journal of Molecular Structure* **2021**, *1236*, 130276. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130276>.
- (37) Youssef, Z.; Arnoux, P.; Colombeau, L.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Frochot, C.; Roques-Carnes, T. Comparison of Two Procedures for the Design of Dye-Sensitized Nanoparticles Targeting Photocatalytic Water Purification under Solar and Visible Light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *356*, 177–192. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.043>.
- (38) Zhou, X.-T.; Ji, H.-B.; Huang, X.-J. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Metalloporphyrins Supported on TiO<sub>2</sub> Degussa P25. *Molecules* **2012**, *17* (2), 1149–1158. <https://doi.org/10.3390/molecules17021149>.
- (39) Momma, K.; Izumi, F. VESTA3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- (40) Huang, H.; Gu, X.; Zhou, J.; Ji, K.; Liu, H.; Feng, Y. Photocatalytic Degradation of Rhodamin B on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Modified with Porphyrin and Iron-Porphyrin. *Catalysis Communications* **2009**, *11* (1), 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.08.012>.
- (41) Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical reviews* **1999**, *99* (12), 3603–3624. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1021/cr9800208>.
- (42) Bruziquesi, C. G. O.; Balena, J. G.; Pereira, M. C.; Silva, A. C.; Oliveira, L. C. A. Nióbio: Um Elemento Químico Estratégico Para o Brasil. *Química Nova* **2019**, *42*, 1184–1188. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>.
- (43) Shikika, A.; Sethurajan, M.; Muvundja, F.; Mugumaoderha, M. C.; Gaydardzhiev, St. A Review on Extractive Metallurgy of Tantalum and Niobium. *Hydrometallurgy* **2020**, *198*, 105496. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105496>.
- (44) Siddiki, S. M. A.; Rashed, N.; Ali, A.; Toyao, T.; Hirunsit, P.; Ehara, M.; Shimizu, K. Lewis Acid Catalysis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the



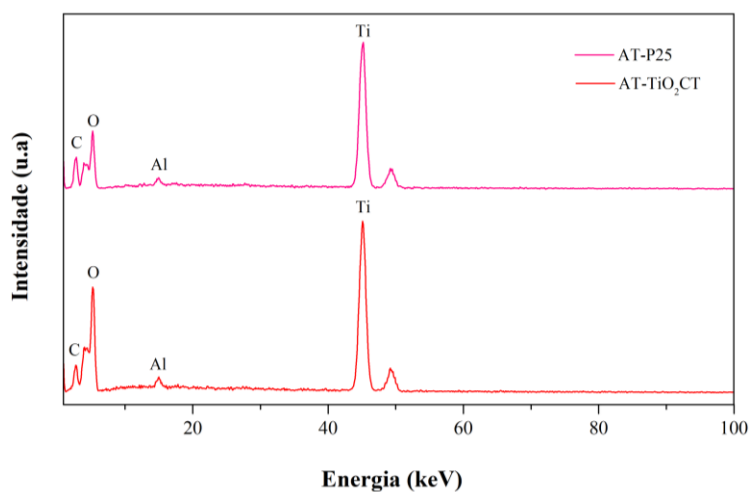
- Presence of Basic Inhibitors. *ChemCatChem* **2019**, *11* (1), 383–396. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1002/cctc.201801239>.
- (45) Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M. P. F. Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and Prospects. *Progress in Materials Science* **2016**, *80*, 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- (46) Lopes, O. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanoparticles through the Oxidant Peroxide Method Applied to Organic Pollutant Photodegradation: A Mechanistic Study. *Applied catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 800–808. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>.
- (47) Ucker, C. L.; Goetzke, V.; Riemke, F. C.; Oliveira, M. E.; Carreno, N. L. V.; Morisso, F. D. P.; Teodoro, M. D.; Mastelaro, V. R.; Moreira, M. L.; Raubach, C. W.; Cava, S. da S. The Photocatalytic Performance of Fe Inserted in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis: Factorial Design of Experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2023**, *435*, 114294. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114294>.
- (48) Liao, J.; Ni, W.; Wang, C.; Ma, J. Layer-Structured Niobium Oxides and Their Analogues for Advanced Hybrid Capacitors. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *391*, 123489. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123489>.
- (49) Zhao, Y.; Eley, C.; Hu, J.; Foord, J. S.; Ye, L.; He, H.; Tsang, S. C. E. Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocrystals with an Active TT (001) Surface. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (16), 3846–3849. <https://doi.org/10.1002/anie.201108580>.
- (50) Miranda, A.; Martinez, L.; De Beule, P. A. A. Facile Synthesis of an Aminopropylsilane Layer on Si/SiO<sub>2</sub> Substrates Using Ethanol as APTES Solvent. *MethodsX* **2020**, *7*, 100931. <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.mex.2020.100931>.
- (51) Syabekova, M.; Hagemann, A.; Rho, D.; Kim, S. Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications. *Biosensors* **2023**, *13* (1), 36. <https://doi.org/10.3390/bios13010036>.
- (52) Song, Y.-Y.; Hildebrand, H.; Schmuki, P. Optimized Monolayer Grafting of 3-Aminopropyltriethoxysilane onto Amorphous, Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>. *Surface Science* **2010**, *604* (3–4), 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.11.027>.
- (53) Guimarães, G. M. F.; Bronze-Uhle, E. S.; Lisboa-Filho, P. N.; Fugolin, A. P. P.; Borges, A. F. S.; Gonzaga, C. C.; Pfeifer, C. S.; Furuse, A. Y. Effect of the Addition of Functionalized TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Nanoparticles on Properties of Experimental Resin Composites. *Dental Materials* **2020**, *36* (12), 1544–1556. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.09.013>.
- (54) Simkiene, I.; Sabataityte, J.; Reza, A.; Babonas, G. J.; Golubev, V.; kurdyukov, D. Hybrid System of Iron Porphyrin on Aminosilanized C-Si. *Photonics and Nanostructures-*

- Fundamentals and Application* **2007**, 5 (2–3), 129–135.  
<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2007.07.007>.
- (55) Almeida, A. I. A. R.; Ferreira, L. L.; Almeida, G. C.; Calado, H. D. R.; Viana, M. M. Poly(3-Hexylthiophene)/Titanium Dioxide Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization: Structure, Morphology and Electrochemical Properties. *Synthetic Metals* **2020**, 269, 116544. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116544>.
- (56) De Oliveira, C. P. M.; Lage, A. L. A.; Martins, D. C. S.; Mohallem, N. D. S.; Viana, M. M. High Surface Area TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Impact of Carboxylporphyrin Sensitizers in the Photocatalytic Activity. *Surfaces and Interfaces* **2020**, 21, 100774. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100774>.
- (57) Trapani, M.; Mazzaglia, A.; Piperno, A.; Cordaro, A.; Zagami, R.; Castriciano, M. A.; Romeo, A.; Scolaro, L. M. Novel Nanohybrids Based on Supramolecular Assemblies of Meso-Tetrakis-(4-Sulfonatophenyl) Porphyrin J-Aggregates and Amine-Functionalized Carbon Nanotubes. *Nanomaterials* **2020**, 10 (4), 669. <https://doi.org/10.3390/nano10040669>.
- (58) de Sousa, Kalil. Z. R.; de Faria, E. H.; Marçal, L.; Ciuffi, K. J.; Ricci, E. G.; Rocha, L. A.; Nassar, E. J.; Silva, Jorge. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A. Incorporação de Rodamina B Em Membrana de Poliamida Pelo Método Da Adsorção. *Química Nova* **2021**, 44 (2), 154–160. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170670>.
- (59) Makula, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How to Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalyst Based on UV-Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, 9 (23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- (60) Lakshmi, B.; Thomas, B. J.; Gopinath, P. Accurate Band Gap Determination of Chemically Synthesized Cobalt Ferrite Nanoparticles Using Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Advanced Powder Technology* **2021**, 32 (10), 3706–3716. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.08.028>.
- (61) Jiang, X.; Manawan, M.; Feng, T.; Qian, R.; Zhao, T.; Zhou, G.; Kong, F.; Wang, Q.; Dai, S.; Pan, J. H. Anatase and Rutile in Evonik Aeroxide P25: Heterojunctioned or Individual Nanoparticles? *Catalysis Today* **2018**, 300, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010>.
- (62) Fazio, G.; Selli, D.; Ferraro, L.; Seifert, G.; Di Valentin, C. Curved TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Water: Short (Chemical) and Long (Physical) Range Interfacial Effects. *ACS Applied materials & interfaces* **2018**, 10 (35), 29943–29953. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08172>.
- (63) Wu, C.-Y.; Tu, K.-J.; Deng, J.-P.; Lo, Y.-S.; Wu, C.-H. Markedly Enhanced Surface Hydroxyl Groups of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Superior Water-Dispersibility for Photocatalysis. *Materials* **2017**, 10 (5), 566. <https://doi.org/10.3390/ma10050566>.
- (64) Gan, X.; Li, X.; Wang, B. Adsorption and Degradation of Multiple Micropollutants with Trace Concentrations by Porous Zr-Porphyrin Metal-Organic Frameworks with

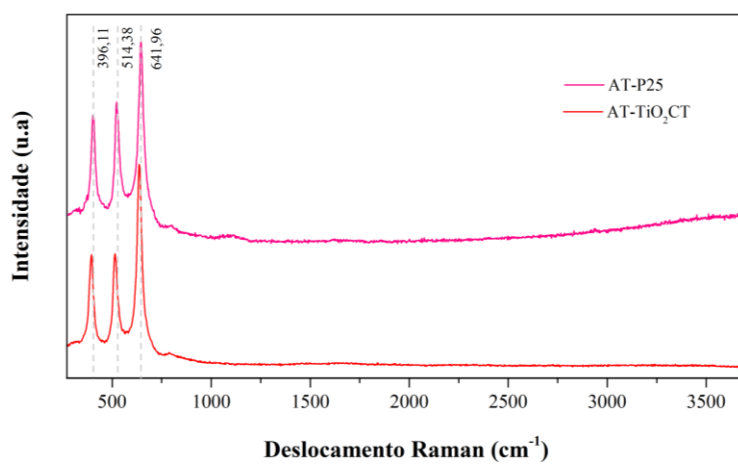
- Missing Linker Defects in Water. *Microporous and mesoporous materials* **2023**, *349*, 112444. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112444>.
- (65) Karade, V. C.; Sharma, A.; Dhavale, R. P.; Dhavale, R. P.; Shingte, S. R.; Patil, P. S.; Kim, J. H.; Zahn, D. R. T.; Chougale, A. D.; Salvan, G.; Patil, P. B. APTES Monolayer Coverage on Self-Assembled Magnetic Nanospheres for Controlled Release of Anticancer Drug Nintedanib. *Scientific Reports* **2021**, *11*. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84770-0>.
- (66) Zhao, J.; Milanova, M.; Warmoeskerken, M. M. C. G.; Dutschk, V. Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Silane Coupling Agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *Volume 413*, Pages 273-279. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.11.033>.
- (67) Ukaji, E.; Furusawa, T.; Masahide, S.; Suzuki, N. The Effect of Surface Modification with Silane Coupling Agent on Suppressing the Photo-Catalytic Activity of Fine TiO<sub>2</sub> Particles as Inorganic UV Filter. *Applied Surface Science* **2007**, *254* (2), 563–569. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.061>.
- (68) Chen, Q.; Yakovlev, N. L. Adsorption and Interaction of Organosilanes on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Applied Surface Science* **2010**, *257* (5), 1395–1400. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.036>.
- (69) Shimizu, I.; Okabayashi, H.; Taga, K.; Yoshino, A.; Nishio, E.; O'Connor, C. Raman Scattering Study of the Interaction of 3-Aminopropyltriethoxy Silane on Silica Gel. Time-Dependent Conformational Change of Aminopropylsilyl Segments. *Vibrational Spectroscopy* **1997**, *14* (1), 125–132. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(96\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(96)00069-0).
- (70) Alver, O.; Dikemen, G. Structure Analysis and Spectroscopic Characterization of 2-Fluoro-3-Methylpyridine-5-Boronic Acid with Experimental (FT-IR, Raman, NMR and XRD) Techniques and Quantum Chemical Calculations. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1108*, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.041>.
- (71) Sun, W.; Li, J.; Mele, G.; Zhang, Z.; Zhang, F. Enhanced Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Surface Modification of ZnO with Copper (II) Porphyrin under Both UV-Vis and Visible Light Irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *366*, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.09.010>.
- (72) Yang, J.; Jing, J.; Li, W.; Zhu, Y. Electron Donor–Acceptor Interface of TPPS/PDI Boosting Charge Transfer for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced science* **2022**, *9* (17), 2201134. <https://doi.org/10.1002/advs.202201134>.
- (73) Qu, P.; Zhao, J.; Shen, T.; Hidaka, H. TiO<sub>2</sub>-Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Colloidal Solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *129* (2–3), 257–268. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00185-4).

- (74) Nosaka, Y.; Nosaka, A. Understanding Hydroxyl Radical (.OH) Generation Processes in Photocatalysis. *ACS Energy Letters* **2016**, *1* (2), 356–359. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00174>.

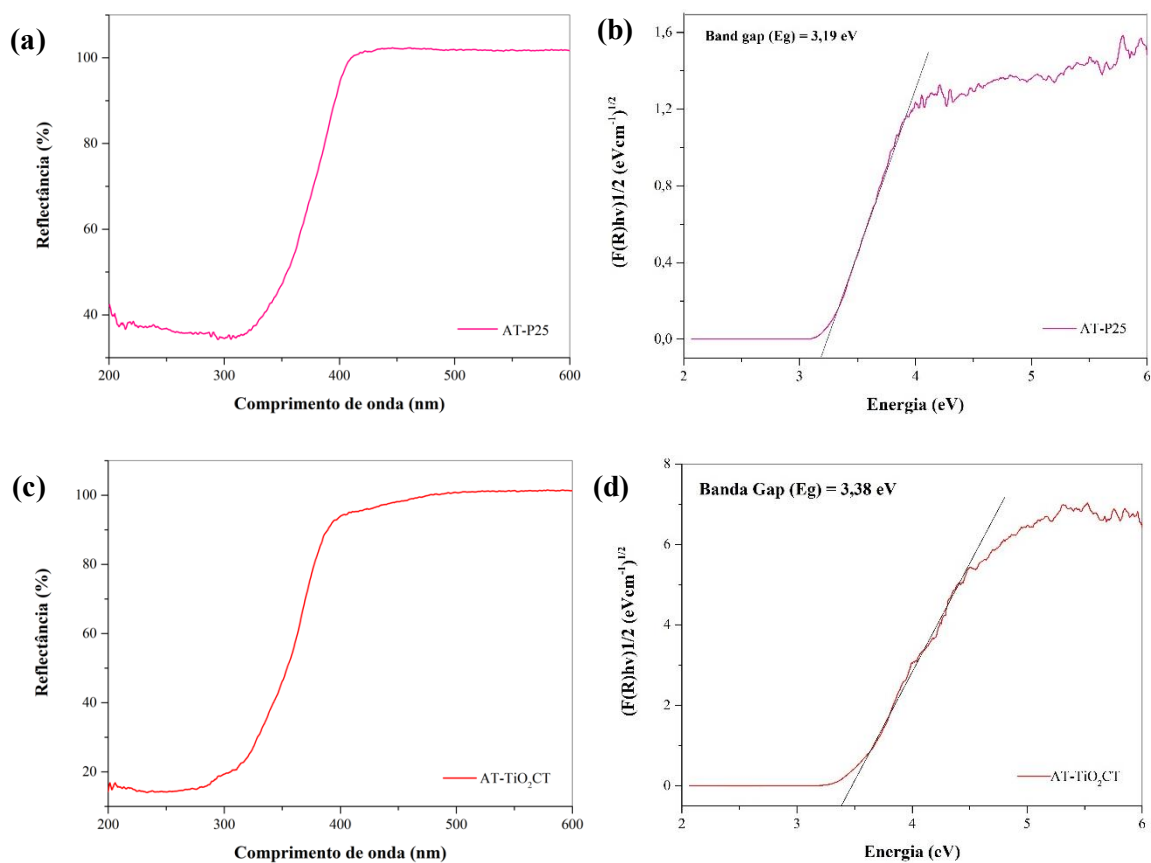
## APÊNDICE A - Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio ativadas (AT-P25 e AT-TiO<sub>2</sub>CT)



**Figura 72.** Espectro de EDS para as amostras de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (AT-P25 e AT-TiO<sub>2</sub>CT) obtidas após ativação com NaOH.

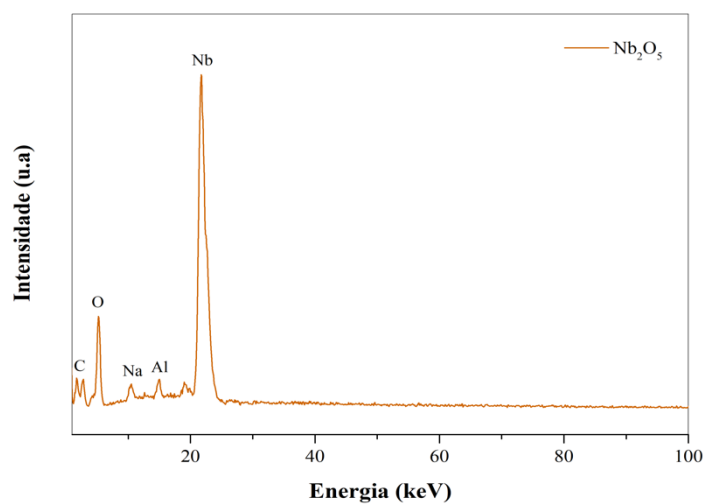


**Figura 73.** Espectros Raman (532 nm) das amostras de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) ativadas (AT-P25 e AT-TiO<sub>2</sub>CT).

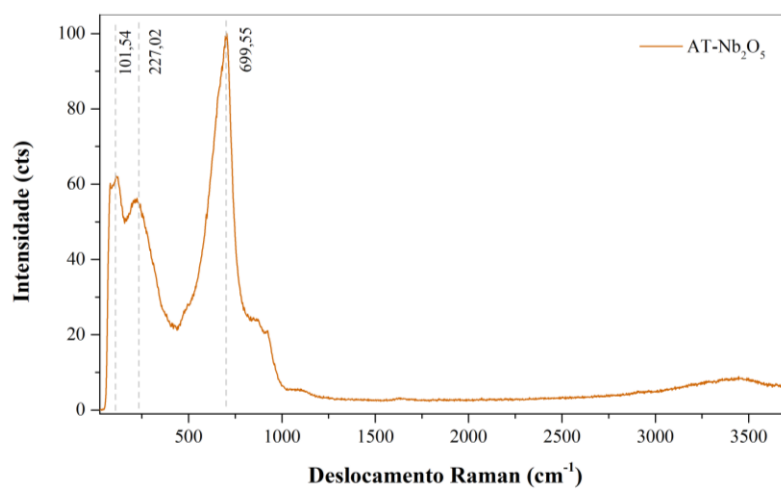


**Figura 74.** Espectro de refletância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para as amostras (a) AT-P25 e (c) AT-TiO<sub>2</sub>CT; e espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para as amostras (b) AT-P25, (d) AT-TiO<sub>2</sub>CT

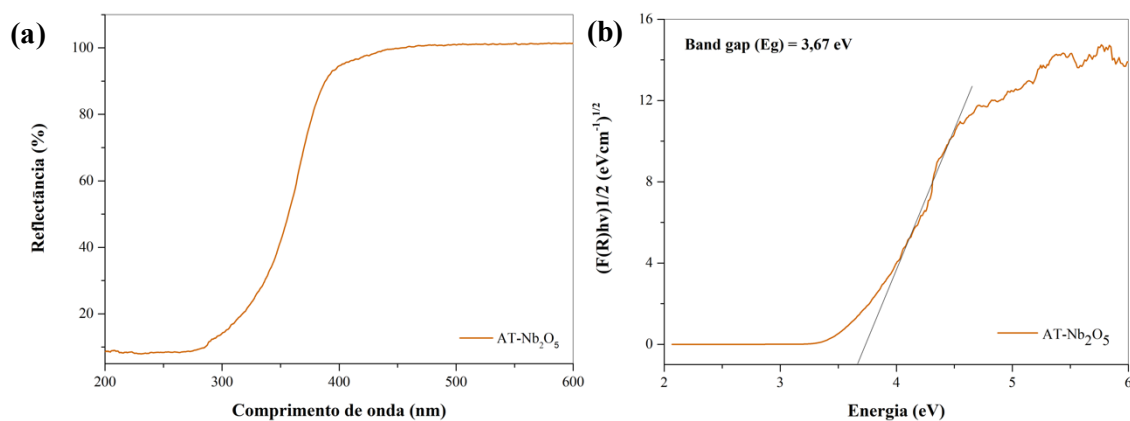
## APÊNDICE B - Caracterização das nanoestruturas de pentóxido de nióbio ativadas (AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)



**Figura 75.** Espectro de EDS para as amostras de para a amostra de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), obtidas após ativação com NaOH.



**Figura 76.** Espectro Raman (532 nm) da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ativada com hidróxido de sódio.



**Figura 77.** (a) Espectro de reflectância (DRS) na faixa de 200 a 800 nm para a amostra AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) espectro de absorção em função da energia do fóton (eV) obtido pela equação de Kubelka-Munk para a amostra AT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>