



Funcionalização superficial do dióxido de titânio com 3-aminopropiltriethoxissilano: estratégia de proteção do grupo amina do silano para obtenção de uma monocamada

Alessandra N. S. Batista (PG)^{1*}, Vinícius L. S. Oliveira (G)¹, Marcelo M. Viana (PQ)^{1**} e Dayse C. S. Martins (PQ)¹

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEx). Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Belo Horizonte, Brasil.

*alenayra.silva@gmail.com; **marcelo.viana@ctnano.org

RESUMO (Times New Roman, tam 12)

A funcionalização superficial de nanopartículas de dióxido de titânio TiO_2 com 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) tem sido amplamente estudada para contornar limitações envolvendo a estabilidade de fotocatalisadores híbridos formados a partir da fotossensibilização do dióxido de titânio com porfirinas. Entretanto, a ocorrência de polimerização vertical do organossilano na superfície do semicondutor pode comprometer a sua fotoativação e diminuir a eficiência do híbrido. Propõe-se, portanto, a funcionalização do P25 (TiO_2 comercial) com APTES previamente protegido na porção amina com o grupo protetor bicarbonato di-terc-butilico (BOC), visando obter uma monocamada do organossilano na superfície do semicondutor. Neste trabalho, as nanopartículas de P25 foram modificadas com APTES e APTES(P). A funcionalização superficial e a proteção do APTES foram confirmadas por meio das técnicas de IV, EDS, Raman e XPS. Entretanto, a formação da monocamada será melhor investigada por técnicas que permitam a identificação da monocamada na superfície do semicondutor e a determinação de sua espessura.

Palavras-chave: ponte molecular; fotossensibilização; funcionalização superficial; semicondutores.

Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor que se destaca na fotocatalise heterogênea devido ao seu baixo custo, boa estabilidade, propriedades redox e não toxicidade. Porém, em razão de seu alto band gap, observa-se, por exemplo, a restrição da sua atividade fotocatalítica à região do ultravioleta (UV), o que limita sua aplicação. Processos como a fotossensibilização do semicondutor com corantes — por exemplo, as porfirinas — têm sido empregados com o objetivo de expandir a absorção destes materiais para a região do visível e ampliar sua gama de aplicações. Entretanto, sistemas híbridos de TiO_2 @porfirina apresentam baixa estabilidade sob variações de pH, o que pode resultar em perda do fotocatalisador durante o processo catalítico.^{1,2,3}

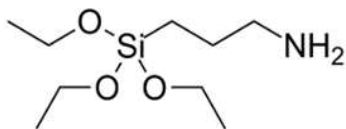


Figura 1. Estrutura da molécula de 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES)

Nesse sentido, visando aumentar a estabilidade desses híbridos, uma alternativa empregada tem sido a funcionalização superficial do óxido metálico com organossilanos, como o 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) (Figura 1), que são moléculas à base de silício, que possuem um grupo alcóxi hidrolisável capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxila ($-\text{OH}$) do

óxido metálico, e um grupo organofuncional livre para interagir com a porfirina de interesse.^{3,4}

Embora o processo de funcionalização seja promissor, aspectos como o modo de ancoragem das moléculas de organossilano ao semicondutor e o processo de polimerização vertical — que pode resultar na formação de uma camada espessa do organossilano em torno das nanopartículas — podem limitar a transferência de elétrons entre o semicondutor e a porfirina, reduzindo a eficiência do fotocatalisador e até mesmo impedindo sua fotoativação. Por isso, o controle dos parâmetros experimentais relacionados ao processo de funcionalização e a adoção de estratégias para evitar a polimerização vertical na superfície do semicondutor, como a estratégia de proteção do grupo amino terminal pelo qual ocorre o processo de polimerização, tornam-se essenciais para garantir a eficiência do fotocatalisador híbrido.⁴

Diante desses desafios apresentados, o objetivo principal deste trabalho foi explorar e investigar o potencial da funcionalização superficial de nanopartículas de TiO_2 com moléculas de APTES cuja porção amina terminal estivesse protegida, como estratégia para a obtenção de uma monocamada do organossilano de interesse, impedindo a polimerização vertical e que o APTES se ligasse à superfície diretamente pelo grupo amina.

Experimental

Proteção da molécula de APTES e Funcionalização Superficial



das Nanopartículas de TiO_2

Inicialmente, as nanopartículas de dióxido de titânio comercial (P25) foram ativadas com NaOH (pH~11) e, posteriormente, parte do material foi funcionalizado com o APTES desprotegido e parte com o APTES protegido com a molécula de bicarbonato di-terc-butilíco (anidrido de BOC), sendo chamado então por APTES-P. A metodologia de proteção do APTES foi adaptada de Subra.*et al*⁵, e a funcionalização superficial das nanopartículas de TiO_2 com as moléculas de APTES protegidas (APTES(P)) e não protegidas (APTES), foi desenvolvida conforme a metodologia descrita por Batista³, em que o volume de APTES(P) adicionado ao meio reacional foi proporcional ao volume de APTES desprotegido descrito na metodologia original.

Caracterização físico-química

As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS). Estão sendo realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e o Teste de Kaiser, que serão essenciais para a caracterização morfológica das amostras, confirmação qualitativa do processo de proteção das moléculas de APTES e a investigação da formação da monocamada do organossilano na superfície do semicondutor.

Resultados e Discussão

A inserção do APTES e do APTES(P) à superfície do TiO_2 foi confirmada pelas técnicas de IV, Raman, EDS e XPS. A técnica de XPS permitiu investigar também a proteção da molécula de APTES e a possível formação da monocamada do organossilano na superfície das nanopartículas de P25, respectivamente, por meio das energias de ligação características das ligações Ti-Si, C=O, C-O, N-H e N-O, e pela composição química dos materiais analisados. Após a proteção do APTES com anidrido de BOC, teve-se a formação do grupo amida que deveria impedir a polimerização vertical deste organossilano. A formação da amida foi evidenciada pela técnica de XPS.

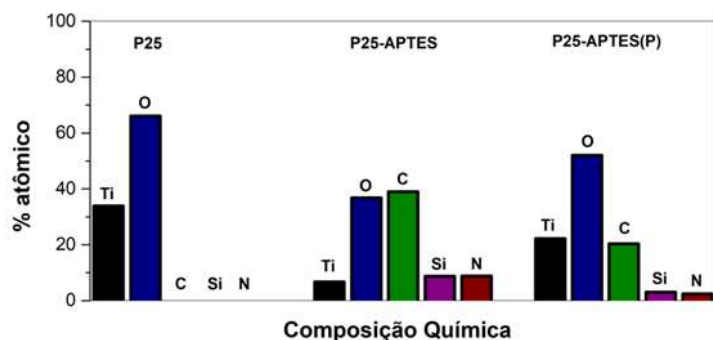


Figura 2. Gráfico dos percentuais atômicos de titânio, oxigênio, carbono, silício e nitrogênio nas amostras P25, P25-APTES e P25-APTES(P) obtidos por meio da análise de XPS.

A composição química das amostras P25-APTES e P25-APTES(P) evidenciaram o sucesso da funcionalização superficial das

nanopartículas de P25 em ambos os casos (Figura 2). O menor percentual atômico de silício (Si) e nitrogênio (N) para a amostra P25-APTES(P) pode indicar que há uma menor concentração de APTES na superfície do TiO_2 , o que está de acordo com o objetivo do processo de proteção do APTES. Na região de 1500-1680 cm^{-1} do IV observam-se bandas referentes às ligações C=O e N-H. O maior valor do percentual atômico de titânio (Ti) para a amostra P25-APTES(P), comparado ao P25-APTES, pode indicar a formação de uma camada mais fina do APTES na superfície das nanopartículas, o que indica uma possível supressão do processo de polimerização vertical do APTES devido a proteção do grupo amina no P25-APTES(P).

Nos espectros de IV das amostras P25-APTES e P25-APTES(P) foi possível observar o aparecimento de bandas referentes às ligações Ti-O-Si, Si-O-Si e C-N, na região de 800-1300 cm^{-1} , que são indicativos da formação da ligação covalente entre o P25 e o organossilano.

Conclusões

A proteção da molécula de APTES com anidrido de BOC e a funcionalização superficial do P25 com as moléculas de APTES e APTES(P) foram confirmadas pelas técnicas de caracterização empregadas neste trabalho. Os resultados demonstram o potencial da estratégia abordada para a otimização da etapa de funcionalização do semicondutor, visando processos eficientes de fotossensibilização. Embora a formação de uma camada de organossilano mais fina na superfície do semicondutor tenha sido evidenciada neste trabalho, a formação da monocamada está sendo investigada por meio de outras técnicas de caracterização que permitam medir a sua espessura.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG, UFMG, LCPNano, INCT-CiMol, NEPS/UFMG, CEI/UFMG, PRPq/UFMG, PPG Química UFMG.

Referências

- LI, Z. *et al. Materials Chemistry and Physics* 252 (2020) 123228 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123228>
- YOUSEEF, Z. *et al. Dyes and Pigments* 159 (2018) 49–71. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.002>
- BATISTA, A. N. S. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2024.
- SYPAJEKOVA, M. *et al. Biosensors* 2023, 13 (1), 36. <https://doi.org/10.3390/bios13010036>.
- SUBRA, G. *et al. Journal of Material Chemistry* 2011, 21, 6321–6326. <https://doi.org/10.1039/c0jm04492j>