



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THIAGO ANDRÉ SALGUEIRO SOARES

SÍNTESE DE NANOTUBOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE
ANODIZAÇÃO SOB A LIGA Ti-75Ta COMO FOTOCATALISADOR PARA
FOTOGERAÇÃO DE H₂

RECIFE/2017

THIAGO ANDRÉ SALGUEIRO SOARES

**SÍNTESE DE NANOTUBOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO SOB
A LIGA Ti-75Ta COMO FOTOCATALISADOR PARA FOTOGERAÇÃO DE H₂**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Catalise

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catalise

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Giovanna Machado

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

S676s Soares, Thiago André Salgueiro.
Síntese de nanotubos obtidos pelo processo de anodização sob a
liga Ti-75Ta como fotocatalisador para fotogeração de H₂ / Thiago André
Salgueiro Soares. - 2017.
105f, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências, Apêndices e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Óxido Mistos. 3. Nanotubos.
4. Anodização. 5. Liga Ti-Ta. 6. *Water Splitting* I. Almeida, Luciano Costa
(Orientador). II. Machado, Giovanna (Coorientadora). II. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2017-183

THIAGO ANDRÉ SALGUEIRO SOARES

**SÍNTESE DE NANOTUBOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO SOB
A LIGA Ti-75Ta COMO FOTOCATALISADOR PARA FOTOGERAÇÃO DE H₂**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 25 de janeiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE
(Orientador)

Profa. Dra. Giovanna Machado/CETENE
(Co-orientadora)

Prof^a. Dr^a Maria Fernanda Pimentel Avelar/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof^a. Dr^a Suzana Bottega Peripolli/DEMEC-UERJ
(Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus queridos pais, Magda e José Luiz, e a minha irmã Rita, minha eterna gratidão pelo exemplo de luta e de valores. Sem o afeto, o apoio e a confiança de vocês não seria possível concretizar mais essa etapa.

A Lígia Miranda, por seu companheirismo, carinho e conselhos oportunos. Sem o seu apoio eu não teria conseguido chegar até aqui. Ao meu filho Francisco por todo o seu amor mesmo que de maneira inconsciente.

Ao professor e orientador Dr. Luciano Costa Almeida, exemplo de competência e dedicação, pelos conhecimentos compartilhados, que contribuíram de maneira significativa para minha formação profissional. A Dr^a Giovanna Machado, por todo o conhecimento transmitido durante os últimos 2 anos.

Gratidão a todos os meus amigos. Vocês são partes imprescindíveis na realização das minhas conquistas. Não preciso nomeá-los, porque estão gravados nas mais ternas recordações. Longe ou perto, vocês sempre estiveram presentes.

Aos amigos do CETENE, por esclarecerem minhas dúvidas e estarem sempre dispostos a colaborar.

Aos membros da banca, pelas correções e contribuições dadas ao trabalho.

Também aos professores do DEQ – UFPE que contribuíram para minha formação, compartilhando seus conhecimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a síntese de nanotubos (NT) a partir da liga Ti-75Ta através do processo de anodização e a sua aplicação como fotocatalisador na foto geração de hidrogênio (H_2). Através do planejamento fatorial 2^3 completo foi possível a fabricação das nanoestruturas sob diferentes condições de potencial, tempo e temperatura e avaliar os efeitos sob o campo elétrico do sistema (densidade de corrente) e a morfologia dos nanotubos (diâmetro e comprimento) e assim obter nanotubos com elevada área superficial específica ($62 \text{ m}^2/\text{g}$). Os NT $TiO_2-Ta_2O_5$ sintetizados sob as diferentes condições experimentais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitindo mensurar os diâmetros e os comprimentos dos óxidos. As nanoestruturas quando formadas são amorfas necessitando de tratamento térmico para se obter a fase cristalina. A técnica de difração de Raios X (DRX) permitiu estudar a cinética de transformação das fases dos NT $TiO_2-Ta_2O_5$ e determinar que a temperatura de 800°C é a ideal para a obtenção das fases cristalinas sem danificar as nanoestruturas. Visando a formação de uma nova fase as amostras foram tratadas a 1000°C dando origem a um novo produto identificado como óxido misto de $TiTa_2O_7$, obtendo uma síntese simples e rápida para a fabricação deste material. A estrutura eletrônica foi avaliada através da técnica de espectroscopia de reflectância difusa, os NT $TiO_2-Ta_2O_5$ apresentaram *band gap* de $3,29\text{eV}$, ao passo que os NT $TiTa_2O_7$ apresentaram *band gap* $3,09\text{eV}$, potencializando a sua aplicação como fotocatalisador na reação de *water splitting* (WS). Desta forma, tentar combinar o processo de fotogeração de hidrogênio (WS) com a degradação de poluentes orgânicos é uma nova tendência mundial. Neste contexto, o glicerol foi utilizado como agente redutor e demonstrou ser um excelente agente de sacrifício, pois além de auxiliar na separação dos pares elétrons/buracos, apresentou longo tempo de estabilidade sem geração de CO_2 e a sua fotodegradação resultou na formação de dihidroxiacetona, como co-produto de alto valor agregado. Os nanotubos de sintetizados a 800°C apresentaram eficiência de conversão da energia solar em H_2 (STH) de $0,062\%$ enquanto que os óxidos mistos apresentam STH de $0,092\%$ resultados significativos admitindo que são estruturas simples que permitem melhorias como a adição de cocatalisadores e dopantes. Além da aplicação como fotocatalisador o $TiTa_2O_7$ pode ser aplicado como ânodo em baterias de íon de Lítio, produto de grande impacto tecnológico.

Palavras-Chave: Óxido Mistos. Nanotubos. Anodização. Liga Ti-Ta. *Water Splitting*.

ABSTRACT

In this work the synthesis of nanotubes (NT) from Ti-75Ta alloy (NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$) was studied through the anodizing process and its application as photocatalyst in the hydrogen (H_2) photogeneration. Through the 2^3 factorial design it was possible to fabricate nanostructures under different conditions of potential, time and temperature and to evaluate the effects under electric field of the system (current density) and the morphology of the nanotubes (diameter and length) to obtain nanotubes with Specific surface area ($62 \text{ m}^2 / \text{g}$). The NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ synthesized as different experimental conditions were characterized by scanning electron microscopy (SEM) allowing to measure the diameters and the lengths of the oxides. As nanostructures when formed are amorphous requiring heat treatment to obtain a crystalline phase. The X-ray diffraction (XRD) technique allowed a transformation kinetics of the NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ phases and a temperature of $800 \text{ }^\circ\text{C}$ is an ideal for obtaining crystalline phases without damaging as nanostructures. Targeting a new phase formation as samples were treated at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ to give a new product identified as TiTa_2O_7 mixed oxide, obtaining a simple and rapid synthesis for a manufacture of this material. The electronic structure was evaluated using the diffuse reflection spectroscopy technique, the NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ presented a band gap of 3.29eV , whereas the TiTa_2O_7 presented band gap 3.08eV , potentializing its application as a photocatalyst in the reaction of water splitting (WS). In this way, combining the hydrogen photogeneration (WS) process with a degradation of organic pollutants is a new world trend. Glycerol was used as a reducing agent and demonstrated to be an excellent reduction agent, besides assisting in the separation of e^-/h^+ pairs, presented long time of stability without generation of CO_2 and its photodegradation resulted in the formation of dihydroxyacetone, as coproduct of high added value. The nanotubes synthesized at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ showed the conversion of solar energy to H_2 (STH) of 0.062% since the oxides are mixed have STH of 0.092% significant results admitted that are simple structures that stand out as an addition of noble metal nanoparticles and dopants. In addition to the application as a photocatalyst TiTa_2O_7 can be applied as an anode in Lithium ion batteries.

Keywords: Mixed Oxide. Nanotubes. Anodization. Ti-Ta alloy. Water Splitting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Espectro da energia solar em função do comprimento de onda dos fótons.....	18
Figura 2- Composição da matriz energética mundial. Fonte: Autoria Própria.....	19
Figura 3- Modelo padrão da célula eletroquímica.....	22
Figura 4- Representação do processo de <i>water splitting</i> . Adaptado de: (AHMAD, KAMARUDIN, <i>et al.</i> , 2015).....	23
Figura 5- Etapas do processo de <i>Water Splitting</i> . Fonte: Autoria Própria.	24
Figura 6- Semi-reações para H ₂ em presença do agente de sacrifício. Fonte: Autoria Própria.	25
Figura 7- Mecanismos de Fotodegradação do Glicerol. Fonte:(LALITHA, SADANANDAM, <i>et al.</i> , 2010).....	26
Figura 8- Evolução da produção de biocombustíveis entre 2005 e 2015. Fonte: (BP Global, 2016).....	27
Figura 9- Grupo de metais que podem ser utilizados na <i>water splitting</i> . Fonte: (MAEDA e DOMEN, 2007).....	27
Figura 10- Energias do band gap e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE). Fonte: (GONÇALVES, 2012).	28
Figura 11- Gama de aplicações do TiO ₂ + Luz. Adaptado de: (Nakata & Fujishima, 2012)..	29
Figura 12- Diferentes dimensões dos materiais e as respectivas vantagens. Adaptado: (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).....	30
Figura 13- Diagrama esquemático da formação de NTs: (a) formação de uma camada de óxido compacta, (b) formação de buracos (pits) na camada de óxido, (c) crescimento dos pits em forma de nanoporos, (d) formação parcial dos nanotubos e) Formação completa dos nanotubos. Adaptado de: (YASUDA, MACAK, <i>et al.</i> , 2007).	32
Figura 14- Célula eletroquímica utilizada para o processo de anodização. Fonte: Autoria Própria.....	37
Figura 15- Esquema do processo de síntese dos nanotubos. Fonte: Autoria Própria.....	37
Figura 16- Unidade para o processo de <i>water splitting</i> a.1) sistema completo composto por simulador solar e fonte no interior da capela e o chiller fora da capela. a.2) Fonte de 150W da marca Newport. a.3) Sistema em operação composto pela lâmpada de Xe e o reator de quartzo.	41

Figura 17-a.1) Célula padrão de silício conectada ao multímetro, onde o valor de 407 mV equivale a potência de 0,1W/cm ² da radiação solar incidente (1 Sol) a.2) Equipamentos que permitem a determinação da radiação incidente correspondente a radiação UV-Vis.	42
Figura 18- Reator desenvolvido para o processo de water splitting. A) Cabeça do Reator composta por septo e válvula de injeção. B) Conexão para mangueiras. C) Camisa do reator.	43
Figura 19- Difratograma de raios -X para a liga Ti-75Ta.	46
Figura 20- Curvas de anodização para as diferentes condições experimentais a) 30V e 50V a 25°C b)30V e 50V a 55°C c)25°C e 55°C a 50V d)25°C e 55°C a 30V.....	47
Figura 21- Diagrama de Pareto para os efeitos sob o campo elétrico.	48
Figura 22- Gráfico em forma de quadrado para a análise dos efeitos.	49
Figura 23- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a vista lateral dos nanotubos. a.1) exp. 1: 30V, 30min, 25°C a.2) exp. 3: 50V, 60min, 25°C a.3) exp. 5: 30V, 30min, 55°C a.4) exp.7: 30V, 60min, 55°C b.1) exp. 2: 50V, 30min, 25°C b.2) exp. 4: 50V, 60min, 25°C b.3) exp. 6: 50V, 30min, 55°C b.4) exp. 8: 50V, 60min, 55°C.	51
Figura 24- Gráfico de probabilidade normal para os efeitos sobre o comprimento das nanoestruturas.	52
Figura 25- Gráfico em formato de cubo para a análise dos efeitos.	53
Figura 26- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a vista superior dos nanotubos. a.1) exp. 1: 30V, 30min, 25°C a.2) exp. 3: 50V, 60min, 25°C a.3) exp. 5: 30V, 30min, 55°C a.4) exp.7: 30V, 60min, 55°C b.1) exp. 2: 50V, 30min, 25°C b.2) exp. 4: 50V, 60min, 25°C b.3) exp. 6: 50V, 30min, 55°C b.4) exp. 8: 50V, 60min, 55°C.	56
Figura 27- Gráfico de distribuição normal para os efeitos sobre o diâmetro.	58
Figura 28- Difratogramas de raios X para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. a) 750°C b) 800°C c) 850°C d)1000°C.	61
Figura 29- Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de NT TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ a) 800°C e b) 850°C.....	63
Figura 30- Imagens HAADF a1) como formado b1) 800°C c2)1000°C Mapeamento por EDS dos átomos de Ti e Ta a2,a3,a4) como formado b2,b3,b4) 800°C c2,c3,c4) 1000°C.....	64
Figura 31- Espectros de XPS dos NTs sintetizados de acordo com o a) exp. 1 b)exp. 2c)exp. 5 d) exp. 6 tratados a 800°C	66
Figura 32- Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os NT sintetizados nas condições ótimas.	68
Figura 33- Espectros de F(R) em função do comprimento de onda absorvido.	71

Figura 34- Representação das transições eletrônicas ocorrentes nos NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e no óxido misto TiTa_2O_7	71
Figura 35- Construção da reta tangente a curva $F(R)$ vs E	72
Figura 36- Esquema representativo do processo de fotoxidação.	74
Figura 37- Evolução do Hidrogênio produzido em função do tempo.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Poder Calorífico de diferentes combustíveis. Fonte:(LINSTROM, 2001).....	20
Tabela 2- Compostos orgânicos utilizados como agentes de sacrifício na reação de WS.	25
Tabela 3- Ligas de Ti utilizadas como substrato no processo de anodização.	34
Tabela 4- Fatores e níveis para o planejamento experimental 2 ³	38
Tabela 5- Matriz de planejamento do processo de anodização.	38
Tabela 6- Composição da liga Ta-Ti obtida por FRX.	45
Tabela 7- Comprimento médio obtido para os nanotubos sintetizados nas diferentes condições experimentais.....	51
Tabela 8- Diâmetro médio obtido para os nanotubos sintetizados nas diferentes condições experimentais.....	57
Tabela 9- Tamanho do cristalito obtido para a correspondente temperatura estudada.....	61
Tabela 10- Resultado da quantificação dos átomos presentes na superfície química obtido pela técnica de XPS.	66
Tabela 11- Quantificação das porcentagens dos óxidos presentes nas amostras.....	67
Tabela 12- Comparativo entre a área superficial dos NT TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ com valores da literatura.....	69
Tabela 13- Valores obtidos para os band gap dos fotocatalisadores estudados.	73
Tabela 14- Resultados de STH para as amostras estudadas.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Anatase

HAADF – *High Angle Annular Dark Field*

Ar – Argônio

bbc – Cubica de Corpo Centrado

BET – Isotermas de Brunauer, Emmett e Teller

C₂H₄ – Eteno

C₂H₆ – Etano

CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.

CG - Cromatografia Gasosa

CH₄ – Metano

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CO – Monóxido de Carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

D – Diâmetro

DRX – Difração de Raio-X

E – Campo Elétrico

EDAX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Exp. – Experimento

g – Gramas

H – Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

hcp – hexagonal empacotada

HF – Ácido Fluorídrico

L – Comprimento

LMNano – Laboratório de Materiais Nanoestruturados.

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

M – Metal

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MF – Mistura Física

min – Minutos

nm – Nanômetro

NHE – Eléctrodo padrão de Hidrogênio

NPs – Nanopartículas

NTs – Nanotubos

NT TiO₂-Ta₂O₅ – Amostra otimizada

O – Oxigênio

R – Rutilo

T – Tântalo Cristalino

Ta – Tântalo

Ta₂O₅ – Pentóxido de Tântalo

Ti – Titânio

TiO₂ – Dióxido de Titânio

TT – Tratamento Térmico

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

UV-Vis – Espectroscopia Ultravioleta Visível

V – Volts

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

μm – Micrometro

e^- - Elétron

h^+ - Buraco

α – Fase hexagonal empacotada do Ti

β – Ta_2O_5 cristalino

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA	18
2.1 O SOL COMO FONTE DE ENERGIA	18
2.2 O HIDROGÊNIO: OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO.....	19
2.3 FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA <i>WATER SPLITTING</i>	23
2.3.1 Agentes de Sacrifício.	24
2.3.2 Fotocatalisadores para fotogeração de H₂	27
2.4 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS VIA ANODIZAÇÃO.....	30
3 METODOLOGIA	36
3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	36
3.2 SÍNTESE DOS NANOTUBOS	36
3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS	39
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NT's	39
3.5 FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 MORFOLOGIA	45
4.1.1 Caracterização do Substrato	45
4.1.2 Síntese dos Nanotubos: Efeito sob o campo elétrico	46
4.1.3 Síntese dos Nanotubos: Efeito sob o Comprimento	50
4.1.4 Síntese dos Nanotubos: Efeito sob o Diâmetro.	54
4.2. ESTRUTURA CRISTALINA.....	60
4.3 ANALISE TEXTURAL.....	65
4.3.1 Análise Textural: Superfície Química por XPS	65
4.3.2 Análise Textural: Área Superficial Específica	67
4.4 ESTRUTURA ELETRÔNICA.....	69

4.5 FOTOGERAÇÃO DE H ₂	73
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	78
REFERÊNCIAS	80
APÊNDICE A – RESULTADOS ESTATÍSTICOS.....	88
APÊNDICE B – RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS.....	91
APÊNDICE C – RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	93
APÊNDICE D – RESULTADOS NÚMERO DE CICLOS.....	95
ANEXOS – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES.....	98

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia alternativas tem tido espaço crescente nas últimas décadas, devido ao alto consumo de combustíveis fósseis e o impacto ambiental a eles associado. O sol é uma gigantesca fonte de energia, incidindo diariamente na terra cerca de 1000 W/m^2 , por esse motivo a energia solar é uma promissora fonte de energia alternativa por ser limpa, renovável e segura (FALCÃO, 2005). Neste segmento, a produção de Hidrogênio tem merecido destaque por ser um combustível eficiente, livre de poluentes e de fácil armazenamento (AHMAD, KAMARUDIN, *et al.*, 2015).

O hidrogênio é classicamente obtido pelos processos de reforma do metano (seca e a vapor), porém, em ambos os processos há uma grande formação de dióxido de carbono (CO_2), além de serem necessárias elevadas pressões e temperaturas. Outra forma de produzir H_2 é pela eletrólise da água, porém esse processo necessita de uma grande fonte externa de energia elétrica o que faz com que apenas 4% do hidrogênio mundial seja produzido dessa maneira (AHMAD, KAMARUDIN, *et al.*, 2015). Fujishima & Honda, 1972, observaram que é possível realizar a eletrólise da água utilizando luz solar e um fotocatalisador composto por um óxido metálico semiconductor, este processo é conhecido como quebra da molécula de água ou *water splitting*. Desde então é crescente o interesse na obtenção de óxidos metálicos com maior eficiência para esta reação.

Fotocatalisadores semicondutores com nanoestruturas 1D (nanotubos, nanorods, nanofibras) possuem uma melhor eficiência na reação de fotólise da água (LEE e JANG, 2014). Zwillling, *et al.*, 1999, reportaram a auto formação de nanotubos de TiO_2 através do processo de anodização. Esses nanotubos podem ser sintetizados sob diferentes condições eletroquímicas (diferentes potenciais aplicados, tempo de processo, temperatura do meio e etc) em soluções eletrolíticas que contenham o íon fluoreto (F^-).

Além da nanoestrutura, as propriedades eletrônicas dos semicondutores são fundamentais para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, que por sua vez, podem ser melhoradas mediante o uso de diversas técnicas. Essas técnicas são conhecidas como refinamentos de *band gap* que consistem em técnicas para aproximar as bandas de energia aumentando o comprimento de onda absorvido. Essas técnicas podem ser divididas em utilização de co-catalisadores metálicos (Pt, Au, Ag), sulfetos metálicos (CdS, PbS), esquema Z e a inserção de compostos dopantes (ISMAIL e BAHNEMANN, 2014).

Apesar do fotocatalisador ser fundamental para a *water splitting*, outros fatores podem ser otimizados visando a melhoria do processo. Dentre eles está a solução de sacrifício, que atua como um agente oxidante, auxiliando nas reações de oxirredução que ocorrem na superfície do semicondutor (KUDO e MISEKI, 2009). É de fundamental importância escolher um agente doador de OH^- que possibilite a formação de coprodutos e que possua grande demanda. Dentre estes, encontra-se o glicerol, um coproduto da fabricação do biodiesel, que pode ser utilizado como líquido de sacrifício, e também gerar produtos de alto valor agregado como triacetina, glicóis, acroleína, di-hidroxiacetona entre outros (CLARIZIA, SPASIANO, *et al.*, 2014).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um novo fotocatalisador nanoestruturado para a reação de *water splitting*. Mais especificamente, será utilizado uma liga homogênea de Ta-Ti (75-25%) como substrato para a formação de óxidos nanotubulares mistos de TiO_2 - Ta_2O_5 e do TiTa_2O_7 , visando obter um *band gap* próximo ao TiO_2 e organização nanoestrutural próxima ao Ta_2O_5 . Dessa forma, diferentes condições de anodização foram avaliadas para desenvolver um fotocatalisador com as melhores propriedades estruturais e eletrônicas para a reação de *water splitting*. Os fotocatalisadores foram testados na reação de fotogeração de H_2 .

2 FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA

2.1 O SOL COMO FONTE DE ENERGIA

O sol é responsável por incidir na terra cerca de 1×10^8 kWh/ano. Toda essa energia é fonte de vida na terra, sendo responsável por diversos fenômenos naturais como a fotossíntese e o ciclo da água. Essa radiação é gerada pelo processo de fusão que ocorre no centro do astro rei convertendo os núcleos de Hélio em núcleos de Hidrogênio. Durante esse processo parte da massa é convertida em energia tornando o sol um gigantesco reator de fusão. Apesar da enorme distância entre o sol e a terra, a quantidade de radiação solar incidente sobre a Terra é cerca de dez mil vezes a procura global de energia (ALTENER, 2004).

Como pode ser observado na Figura 1, a radiação solar chega a terra com diferentes comprimentos de onda. Aproximadamente 43% da energia emitida pelo sol é luz visível, 5% de radiação ultravioleta (UV) e o restante seria referente a radiação infravermelho.

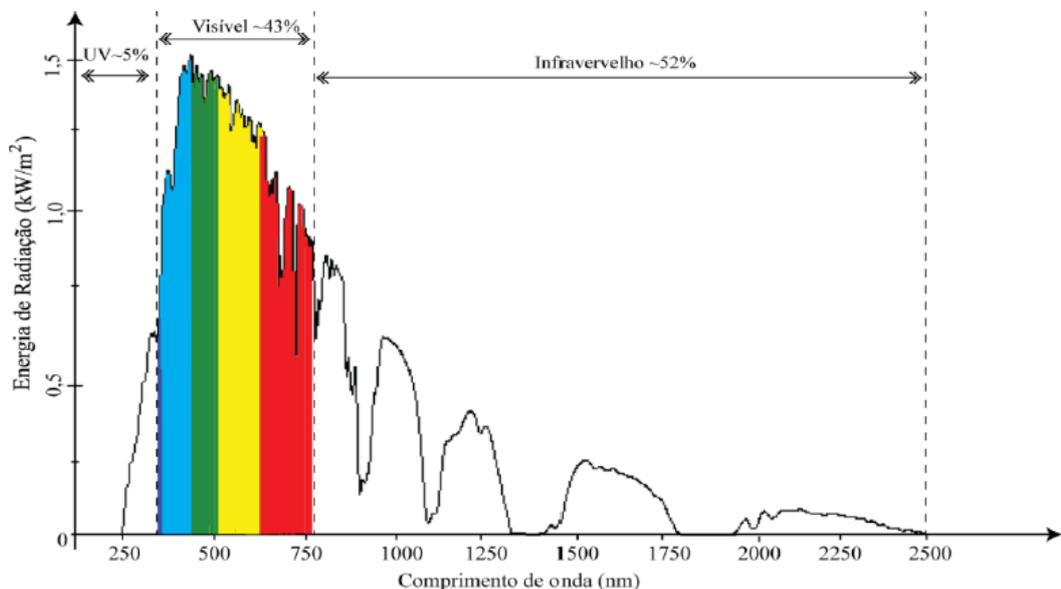


Figura 1- Espectro da energia solar em função do comprimento de onda dos fótons.
Fonte: (GONÇALVES, 2012).

Mesmo com toda essa capacidade, o sol não é a principal fonte de energia elétrica mundial. De acordo com os dados da 65ª edição da revisão estatística anual da energia mundial realizada pela BP Global, em junho de 2016, cerca de 87% da matriz energética mundial é composta por combustíveis fósseis, enquanto apenas 2% estão relacionados a

energias renováveis, a qual, engloba energia solar, eólica, provinda das marés dentre outras (Figura 2).

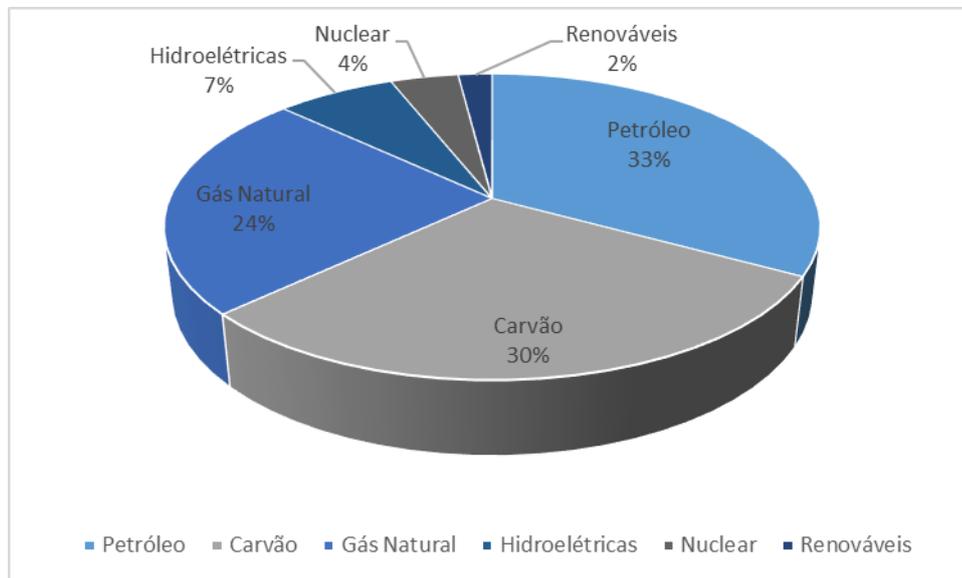


Figura 2- Composição da matriz energética mundial. Fonte: Autoria Própria.

As fontes fósseis são as responsáveis por diversos problemas ambientais, tais como o aumento do efeito estufa, a poluição dos solos e da água. Sendo assim, o desenvolvimento de novas fontes de energias renováveis é cada vez mais necessário e o sol aparece como uma excelente alternativa.

Atualmente o aproveitamento da energia solar acontece principalmente através dos painéis fotovoltaicos, aquecimento de água, hipotérmicas, células solares e a produção de H_2 pelo processo de *water splitting* (GONÇALVES, 2012). Nos últimos anos o consumo de hidrogênio tem crescido porque além de ser uma promissora fonte de energia há necessidade de se produzir derivados do petróleo com menor teor de enxofre.

2.2 O HIDROGÊNIO: OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO.

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes no universo, no entanto, somente é encontrado em nosso planeta em combinação com outros elementos, como água ou combustíveis fósseis, ou em pequena concentração na atmosfera. É considerado a fonte de energia ideal, pois pode ser produzido e convertido em eletricidade com eficiência relativamente alta, sendo a água uma das suas fontes de geração, o H_2 é um combustível

renovável, pode ser armazenado no estado gasoso, líquido ou na forma de hidretos metálicos, pode ser transportado por longas distâncias através de tubulações ou tanques e, por fim, pode ser convertido em energia por diferentes métodos e com mais eficiência que qualquer outro combustível (GRIMES, VARGHESE e RANJAN, 2008).

A combustão do hidrogênio libera aproximadamente 3 vezes mais energia que a queima de combustíveis a base de carbono como gasolina, diesel, metano e propano. Isto é devido ao fato do hidrogênio ser o elemento mais leve, tornando-o o elemento de maior poder calorífico por unidade de massa (Tabela 1). Porém sua utilização ainda sofre com o alto custo para a sua geração e a dependência mundial dos combustíveis fósseis.

Tabela 1- Poder Calorífico superior de diferentes combustíveis. Fonte: (LINSTROM, 2001).

Combustível	Poder Calorífico (25°C, 1atm)
Hidrogênio	141 kJ/g
Gasolina	47 kJ/g
Diesel	45 kJ/g
Metano	56 kJ/g
Propano	51 kJ/g
Metanol	20 kJ/g
Etanol	26 kJ/g

Atualmente, o hidrogênio é um importante reagente para a indústria química e do petróleo, 50% da produção total é utilizada na fabricação de amônia pela indústria de fertilizantes, enquanto que cerca de 40% é utilizada no refino do petróleo. A produção do gás hidrogênio possui um significativo impacto na economia mundial, por ano são produzidos cerca de 700 bilhões Nm³ sendo o gás natural a sua principal fonte (BALL e WEEDA, 2015).

Entre os vários processos de obtenção do H₂, podemos citar o processo de reforma do metano que corresponde à cerca de 85% do volume de hidrogênio mundial. A reforma do metano pode acontecer em duas vias: vapor (SMR) ou seca (DMR), que ocorrem de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente.



Ambas as reações são extremamente endotérmicas o que torna necessário a utilização de temperaturas entre 800 e 1000 °C, o que demanda uma grande quantidade de energia. No caso da reforma a vapor, ainda é necessário vaporizar à água a temperatura de reação o que demanda ainda mais energia. Os processos são catalíticos, portanto, existe o custo para o desenvolvimento de novos catalisadores de menor valor e com características de maior seletividade a H₂ e menores temperaturas de reação (AGRAFIOTIS, STORCH, *et al.*, 2014) (LIM, YONG e CHAI, 2014). Em ambos os casos, há uma grande quantidade de CO formado o que torna necessário o processo de *water gas shift* (WGS) para converter o monóxido em dióxido de carbono e formar mais hidrogênio (equação 3).

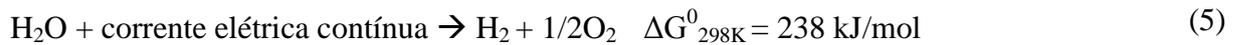


Visando uma maior seletividade à H₂, o processo de *water gas shift* é dividido em duas etapas: o de altas temperaturas (entre 350 e 450 °C, HTS) e o de baixas temperaturas (190 e 250°C, LTS). A WGS também é bem utilizada durante o processo de produção da amônia, conhecido como processo Haber. Neste processo, o hidrogênio necessário é produzido pelo processo de gaseificação do carvão (equação 4), o qual se resume à aplicação de água sobre carvão incandescente (por volta de 1000°C), gerando CO₂ e H₂ (RATNASAMY e WAGNER, 2009).



Todos estes processos para a obtenção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis como matéria-prima produzem uma elevada quantidade de CO₂ como coproduto, o que vai contra as atuais normas ambientais e tornam os processos danosos ao meio ambiente. Portanto, é cada vez mais importante o desenvolvimento de novas matérias-primas para a produção de hidrogênio que sejam ambientalmente corretas e a água se apresenta como melhor opção.

Neste contexto, destaca-se a eletrólise da água como um dos métodos mais utilizados para produção de hidrogênio, em escala industrial. No entanto, apenas 4% do hidrogênio mundial é obtido dessa maneira. O processo de eletrólise da água consiste em quebrar a molécula de H₂O formando H₂ e O₂ aplicando energia elétrica (equação 5).



A célula eletroquímica é composta por dois eletrodos metálicos conectados em paralelo separados por uma membrana polimérica e submersos em uma solução alcalina aquosa (Figura 3). O hidrogênio e o oxigênio são gerados, purificados, comprimidos e armazenado. Na maioria dos casos o O_2 é purificado e liberado na atmosfera (BHANDA, 2013).

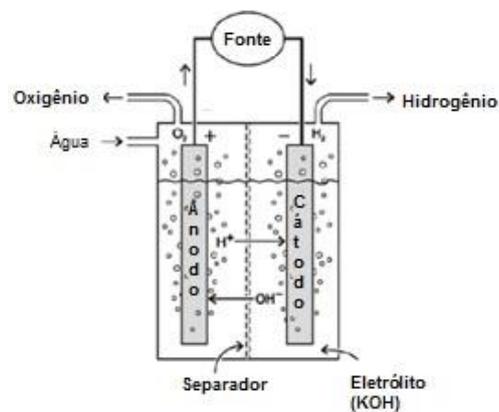


Figura 3- Modelo padrão da célula eletroquímica.
Adaptado de: (BHANDARI, 2013).

Diferente das matérias-primas fósseis, a água utilizada para produzir H_2 não gera monóxido ou dióxido de carbono o que torna esse processo ambientalmente correto. Porém, há necessidade de uma fonte de energia elétrica (1,23 V) o que eleva o custo do processo e, como visto na Figura 2, os combustíveis fósseis são as principais fontes de energia elétrica, o que torna esse processo indiretamente ambientalmente desfavorável.

Desta forma, o grande impasse para a utilização da eletrolise da água em maior quantidade é a fonte e os custos com a energia elétrica, entretanto, o mundo já possui uma fonte de energia abundante, renovável e sem custo, o sol.

2.3 FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA *WATER SPLITTING*.

Foi neste contexto que Fujishima e Honda propuseram a quebra da molécula da água utilizando a energia do sol. Dentro desta realidade, podemos destacar o processo de *water splitting* o qual é baseado no efeito fotoelétrico, que consiste na irradiação de um semiconductor com energia maior ou igual a energia do seu *band gap*. Os elétrons da banda de valência (BV) são excitados e deslocam-se para a banda de condução (BC), gerando vacâncias na BV, ocasionando a formação dos pares elétrons/buracos e^-/h^+ (Figura 4). Essa fotogeração de elétrons provoca reações de oxirredução, onde a redução ocorre na banda de condução e a oxidação na banda de valência.

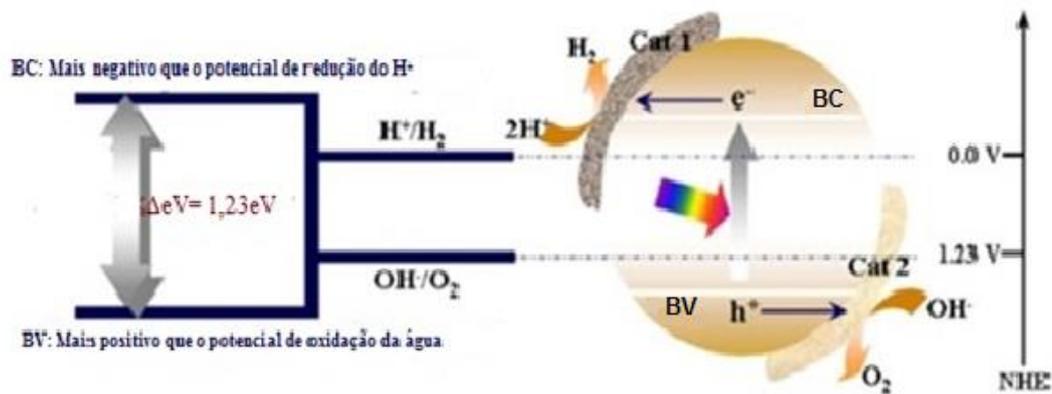


Figura 4- Representação do processo de *water splitting*. Adaptado de: (AHMAD, KAMARUDIN, *et al.*, 2015).

Como pode ser observado na Figura 4, para que a quebra da molécula de H_2O ocorra é necessário que o nível de energia da banda de condução esteja posicionado a um potencial de redução mais negativo que o potencial de redução para converter H^+ em H_2 (0V, utilizando o eletrodo padrão de H_2 como referência), por sua vez, o nível de energia da banda de valência deve estar posicionado a um potencial de oxidação mais positivo que o necessário para converter H_2O em O_2 (1,23V vs NHE a pH 0), ou seja, o semiconductor deve possuir *band gap* igual ou superior a 1,23 eV (MAEDA e DOMEN, 2007). Como pode ser visto na Figura 5, o processo de *water splitting* apresenta três principais etapas:

- i. O fotocatalisador absorve a luz com energia maior que o seu *band gap* gerando os pares elétrons-buraco;
- ii. As cargas geradas difundem para a superfície do material sem se recombinar;
- iii. Na superfície do material ocorrem as reações de oxi-redução.

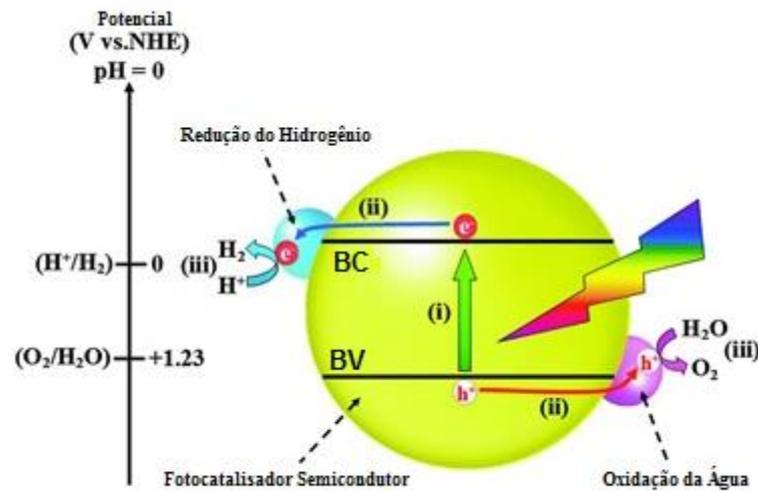


Figura 5- Etapas do processo de *Water Splitting*. Fonte: Autoria Própria.

As duas primeiras etapas dependem respectivamente das propriedades eletrônicas e da estrutura do fotocatalisador, por sua vez, a terceira etapa depende de fatores externos como a solução de sacrifício e a presença de um co-catalisador. O processo de *water splitting*, quase sempre, acontece em presença de um agente oxidante, denominado solução de sacrifício. Esse reagente atua como um limpador das cargas positivas existentes na superfície do material, por possuir um alto potencial de oxidação a solução de sacrifício oxida em detrimento da água. Este processo se faz necessário para diminuir a recombinação das cargas e^-/h^+ e aumentar a eficiência fotocatalítica. A seguir será discutido os diferentes tipos de soluções de sacrifício e como elas atuam no processo de fotólise da água.

2.3.1 Agentes de Sacrifício.

Para um composto ser utilizado como solução de sacrifício é necessário possuir um potencial de oxidação superior a semi-reação de oxidação da água ($1,23\text{eV}$, E^0 pH=0 vs NHE), pois, o agente será responsável por captar as cargas positivas (vacâncias) fotogeradas impedindo a recombinação dos pares e^-/h^+ (BERR, WAGNER, *et al.*, 2012). Deste modo, o agente redutor é oxidado ao invés da água, assim, aumentando a seletividade a H_2 no processo. De modo geral, esses agentes possuem cargas negativas em suas extremidades, como exemplo, compostos orgânicos que possuam hidroxilas como álcoois, aldeídos e ácidos

carboxílicos. A Figura 6 demonstra a evolução do processo *water splitting* sob a atuação de um agente de sacrifício.

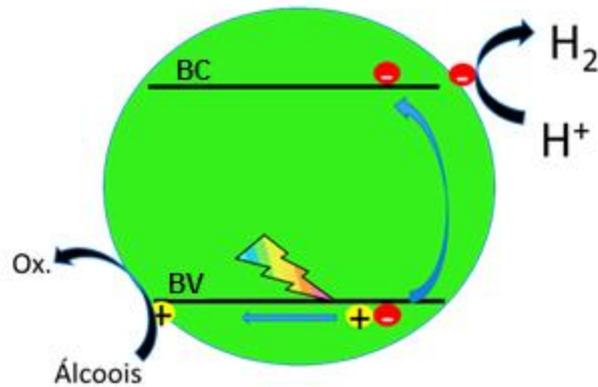


Figura 6-Semi-reações para H₂ em presença do agente de sacrifício. Fonte: Autoria Própria.

Nos últimos anos a ideia de utilizar compostos orgânicos como agente de sacrifício tem recebido bastante espaço nas pesquisas. Seguindo esse caminho, combinar a fotogeração de H₂ com o tratamento de água torna-se possível. Diversos autores relatam a degradação de compostos orgânicos a partir dos h⁺ gerados durante a *water splitting*, como exemplo a Tabela 2 apresenta alguns compostos utilizados e os seus respectivos produtos gerados.

Tabela 2- Compostos orgânicos utilizados como agentes de sacrifício na reação de WS.

Agente de Sacrifício	Produtos Formados	Autores
Ácido Acético	Metano e CO ₂	Heciak, et al., 2013
Etanol	Acetaldeído e CO ₂	Chen, et al., 2013
Metanol	Ácido Fórmico e CO ₂	Miwa , et al., 2010
Glicerol	Ácido Glicérico e Dihidroxiacetona	Montini, et al., 2011

Dos compostos listados o glicerol surge como excelente alternativa por gerar coprodutos de interesse comercial como o ácido glicérico, dihidroxiacetona e ácido glicólico. Por ser um composto orgânico a tendência natural é que o glicerol se degrade até formar CO₂, porém o fato de possuir três carbonos faz com que a formação do CO₂ ocorra apenas nas etapas finais do mecanismo reacional (Figura 7) sendo assim, a utilização de catalisadores mais seletivos possibilita um longo período de reação sem a formação de CO₂.

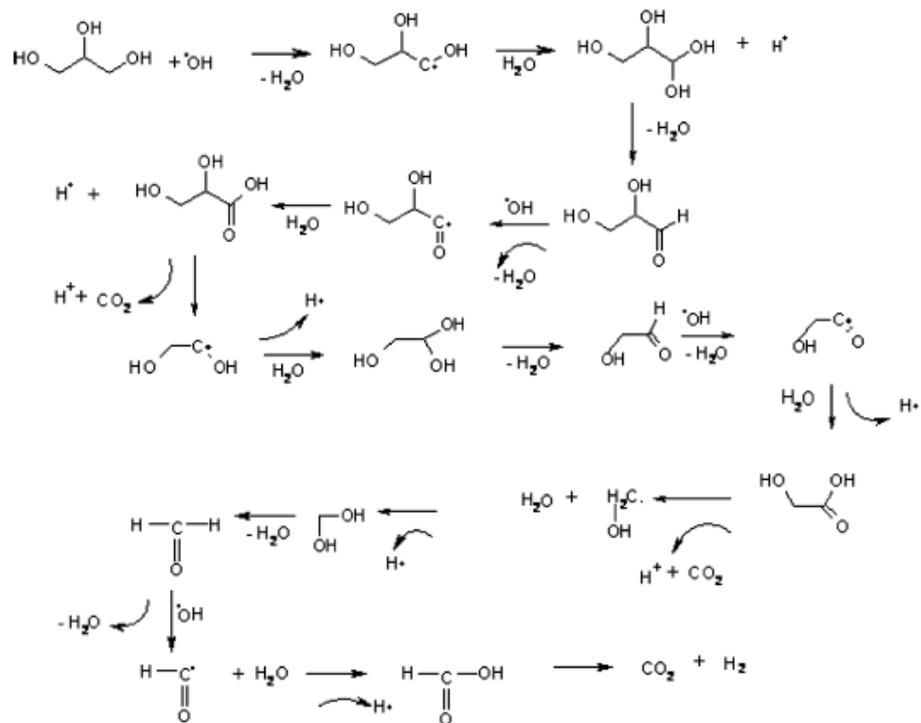


Figura 7- Mecanismos de Fotodegradação do Glicerol.
 Fonte: (LALITHA, SADANANDAM, *et al.*, 2010).

Como apresentado na Figura 8, a produção de biocombustíveis é marcada por um crescimento de 380% na última década, etanol e biodiesel são os principais responsáveis por este fato. O glicerol é o principal coproduto do processo de transesterificação do óleo vegetal para a produção do biodiesel, conseqüentemente é crescente o aumento na produção de glicerol, que passa a superior a demanda do mercado mundial, de modo que encontrar alternativas para sua aplicação tornou-se um desafio global (TAYLOR *et al.* 2014). Nesse contexto, produzir H_2 utilizando glicerol surge como uma excelente alternativa para a produção de um biocombustível limpo e renovável e ainda possibilita a geração de coprodutos de elevado valor comercial.

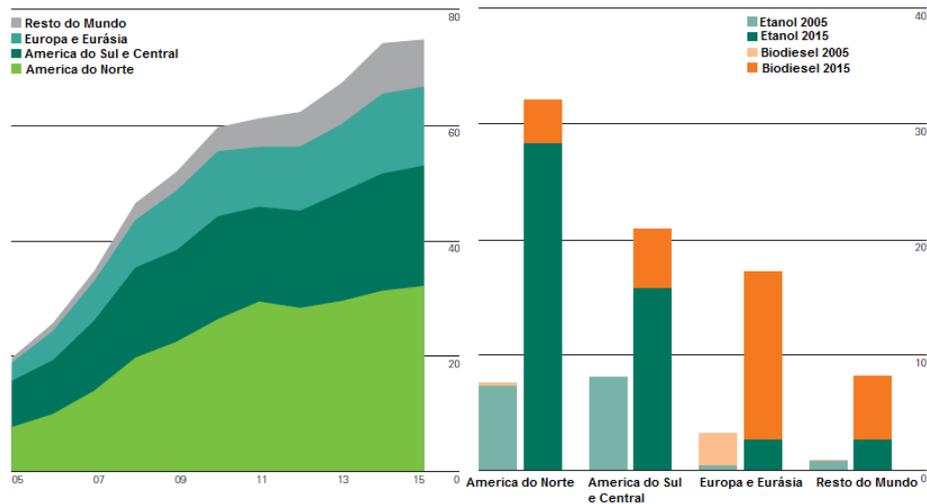


Figura 8- Evolução da produção de biocombustíveis entre 2005 e 2015. Fonte: (BP Global, 2016).

2.3.2 Fotocatalisadores para fotogeração de H_2

Até meados da década de 80 o processo de *water splitting* foi bem desenvolvido para o TiO_2 e o $SrTiO_3$ (DOMEN, NAITO, *et al.*, 1980). Nas décadas seguintes diversos compostos a base de Tântalo (Ta) e Nióbio (Nb) apresentaram excelente atividade catalítica para a fotogeração de H_2 (KATO e KUDO, 1999). Sato, *et al.*, 2004, relataram atividade catalítica em óxidos metálicos com o orbital d^{10} . Deste modo, a Figura 9 apresenta os grupos de metais que podem formar óxidos metálicos com o *band gap* ideal para a *water splitting*.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	An															

Grupo d^0
Grupo d^{10}

Ln:	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
An:	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 9- Grupo de metais que podem ser utilizados na *water splitting*.
Fonte: (MAEDA e DOMEN, 2007).

Em todos os casos os estados de oxidação do grupo destacado na cor vermelha Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} e W^{6+} são maiores que os apresentados pelo grupo na cor verde Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} e Sb^{5+} . Os cátions do grupo vermelho se caracterizam por possuir o orbital d vazio (configuração d^0) enquanto que o grupo verde possui o orbital d completo (configuração d^{10}).

Os óxidos formados por ambos os grupos se caracterizam por possuir como banda de valência o orbital O 2p, do oxigênio, que está localizado a +3 V ou mais (vs NHE) de potencial de redução enquanto que a banda de condução (ex. orbital Ti 3d, Ta 5d) está posicionada em um potencial de redução mais negativo que o potencial de redução do H₂O (0 eV vs NHE), configurando um *band gap* maior que 3eV o que faz com que esses óxidos absorvam apenas o espectro ultravioleta, como mostra a Figura 10.

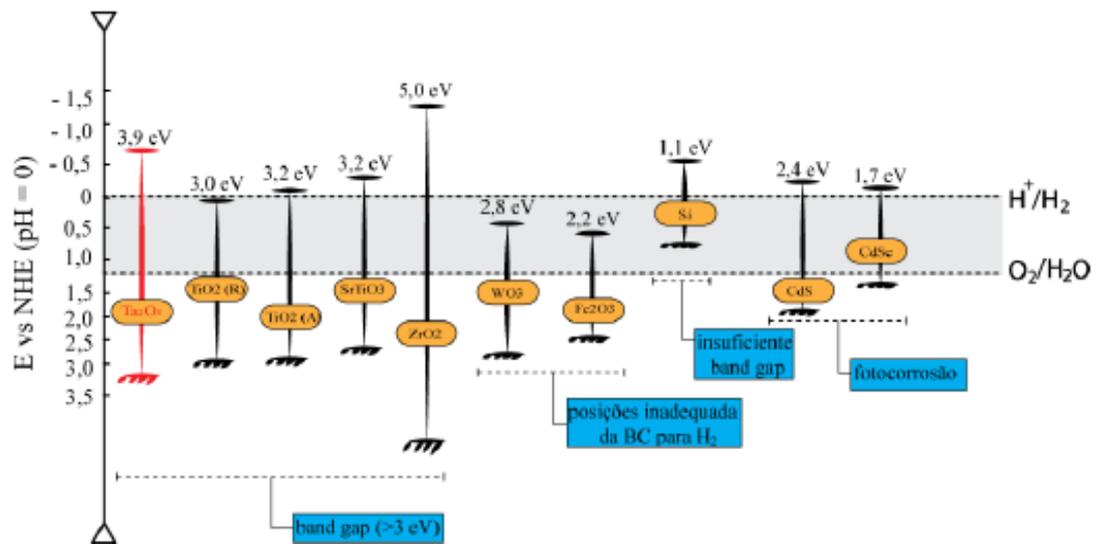


Figura 10-Energias do band gap e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE). Fonte: (GONÇALVES, 2012).

Dentre os óxidos apresentados na Figura 10, o TiO₂ é o mais utilizado, por possuir *band gap* relativamente baixo, ser de fácil obtenção e ser de baixo custo. Esses fatores fornecem ao TiO₂ uma infinita gama de aplicações, como mostra a Figura 11.

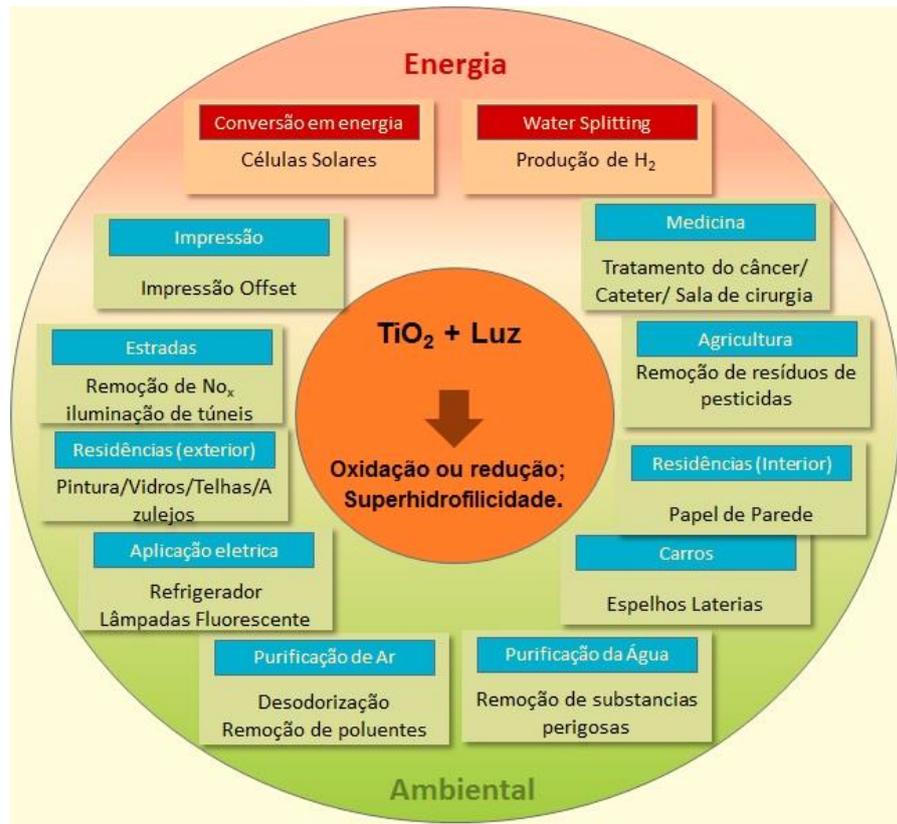


Figura 11-Gama de aplicações do $\text{TiO}_2 + \text{Luz}$. Adaptado de: (Nakata & Fujishima, 2012).

Nos últimos anos a utilização do Ta_2O_5 tem aumentado consideravelmente. Isto se deve em parte ao posicionamento do orbital Ta 5d (-0,7 V vs NHE) que é mais negativo que o do orbital Ti 3d, o que faz com que o Ta_2O_5 possua mais energia para reduzir a água no processo de fotogeração de H_2 . No entanto, o alto custo do Tântalo associado ao elevado *band gap* (3,9eV) limitam a sua aplicação. Deste modo, combinar as propriedades desses óxidos surge como alternativa para o desenvolvimento um novo fotocatalisador (WEI, MACAK e SCHMUKI, 2008).

Além da estrutura eletrônica, vários fatores como tamanho, área superficial específica, volume de poros, estrutura dos poros e fase cristalina exercem influência no desempenho dos fotocatalisadores. A dimensão dos fotocatalisadores é um fator importante na performance, pois diferentes dimensões podem proporcionar novas propriedades aos óxidos. A Figura 12 apresenta as diferentes dimensões dos materiais. De modo geral, as estruturas 0D apresentam grande área superficial o que propicia elevadas taxas de reação, estruturas 1D permitem uma melhor absorção dos fótons, devido à sua organização há uma diminuição na distância percorrida pelos *éxcitons* o que produz uma queda significativa na recombinação das cargas. Estruturas 2D permitem a fabricação de superfícies lisas e aumenta a adesão de partículas

enquanto que as estruturas 3D têm como principal característica as interconecções o que facilita a mobilidade das cargas (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

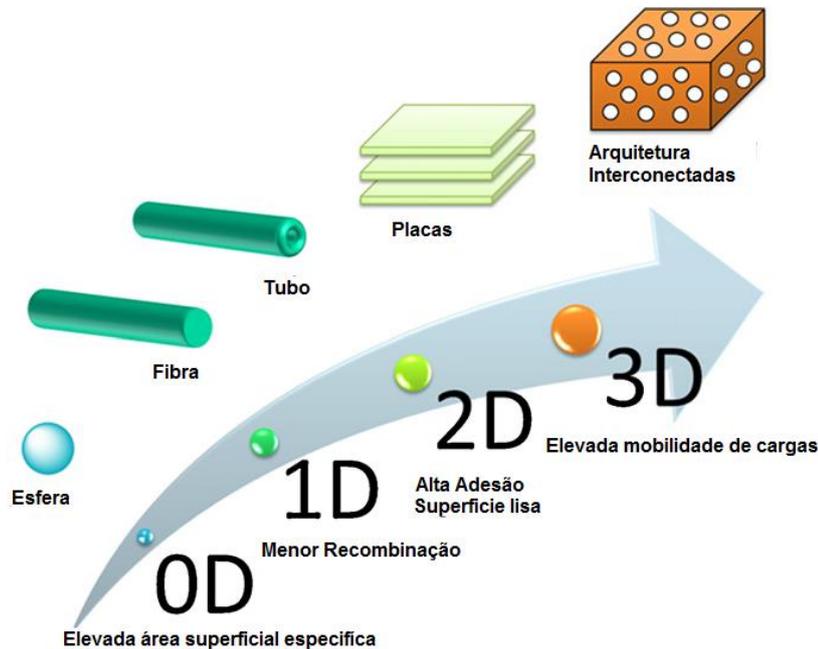


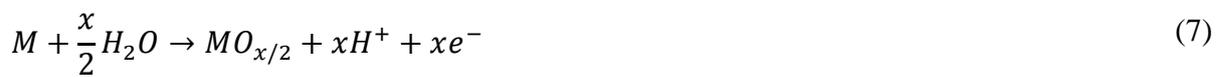
Figura 12- Diferentes dimensões dos materiais e as respectivas vantagens. Adaptado: (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

De maneira geral, quanto menor a dimensão estrutural das partículas do semicondutor maior a recombinação das cargas. Desta forma, os óxidos com nanoestruturas 1D (nanotubos, nanorods, nanofios) tem merecido destaque especial por apresentarem um caminho direcionado que contribui significativamente na diminuição da recombinação dos elétrons, além de possuírem grandes áreas superficiais e serem fáceis de fabricar (HORWOOD, *et al.* 2014).

2.4 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS VIA ANODIZAÇÃO

Como citado anteriormente óxidos nanoestruturados 1D possuem ótimo desempenho na *water splitting*. As nanoestruturas podem ser sintetizadas de várias maneiras, como por exemplo: síntese sol-gel, métodos hidrotermais e anodização são alguns deles (Roy, *et al.* 2010). Dentre estes métodos podemos destacar o processo de oxidação anódica, o qual permite o controle da morfologia dos nanotubos através de mudanças nos parâmetros da síntese, essa vantagem torna a anodização o processo mais utilizado.

A anodização, consiste em criar uma camada de óxido protetor através de um processo eletroquímico. O processo de oxidação anódica é realizado com um sistema com dois eletrodos metálicos (cátodo e anodo) submersos em uma solução eletrolítica na presença de um potencial elétrico. Nesse sistema, existem duas reações simultâneas, oxidação no ânodo e redução no cátodo. Devido ao potencial elétrico, existe um intenso campo elétrico entre os eletrodos fazendo com que os íons de oxigênio do eletrólito (O^{2-}) migrem para a superfície metálica polarizada do ânodo (M^{x+}), levando conseqüentemente ao crescimento de um óxido (DA SILVA, 2013). A formação da camada de óxido pode ser descrita pelo seguinte mecanismo reacional.



A obtenção dos nanotubos via oxidação anódica ocorre através as reações simultâneas de oxidação (Eq. 6-9) e dissolução (Eq. 10). O eletrólito utilizado necessita a presença de fluoreto (F^{-}) em sua composição, o qual será atraído pelo campo elétrico dissolvendo a camada de óxido formada (ROY, *et al.* 2011).



De uma maneira geral, o processo de anodização pode ser resumido em cinco etapas, como mostra a Figura 13. Inicialmente ocorre a formação do óxido de barreira descrita pelas equações 6-9 (Figura 13a). Em seguida, atraídos pelo campo elétrico os íons F^{-} dissolvem a camada de óxido inicial formando pequenos *pits* (Figura 13b). Os *pits* criam vazios nas camadas de óxido o que intensifica o campo elétrico no interior dos poros formando estruturas desordenadas identificadas como *worm structure* (Figura 13c).

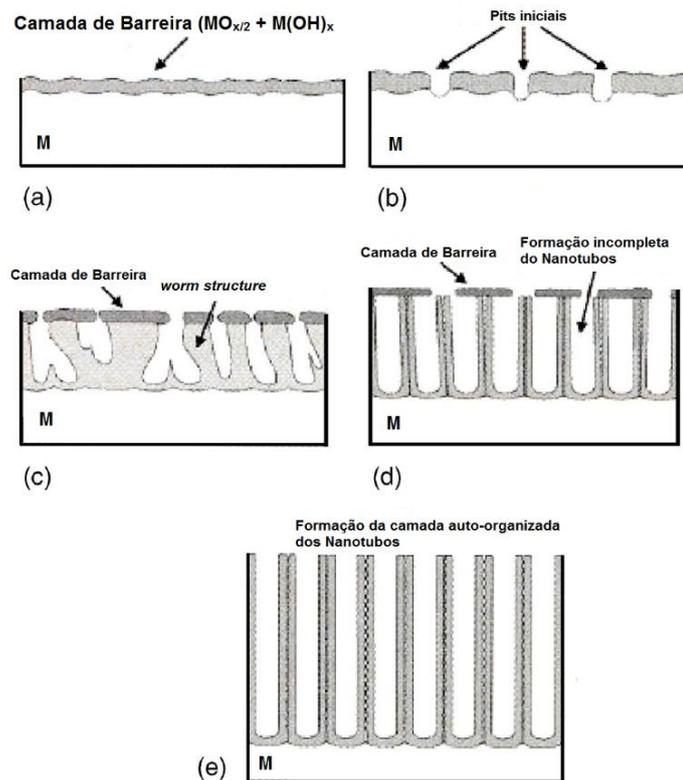


Figura 13-Diagrama esquemático da formação de NTs: (a) formação de uma camada de óxido compacta, (b) formação de buracos (pits) na camada de óxido, (c) crescimento dos pits em forma de nanoporos, (d) formação parcial dos nanotubos e) Formação completa dos nanotubos. Adaptado de: (YASUDA, MACAK, et al., 2007).

O processo de oxidação gera H^+ que catalisa a reação de dissolução (equação 10), deste modo, os poros mais profundos possuem uma maior quantidade de H^+ em seu interior o que gera uma diferença de pH entre o fundo e a borda dos poros. Esse fenômeno provoca uma seleção natural dos poros porque devido a diferença de pH o campo elétrico se intensifica nos poros mais profundos (Figura 13d). Por fim, os F^- difundem através dos poros mais profundos em direção ao substrato, dando aos poros a morfologia de tubos (Figura 13e). Dependendo do tempo de anodização a camada de barreira e a *worm structure* são totalmente dissolvidas pelo eletrólito e a configuração auto-organizada é alcançada (YASUDA, MACAK, et al., 2007).

A grande vantagem de se produzir nanotubos via anodização é a facilidade e a possibilidade do controle dos parâmetros. Roy, et al., 2010, observaram o efeito de diferentes parâmetros da anodização sob a morfologia dos nanotubos. De maneira geral, o diâmetro depende apenas do potencial aplicado durante o processo, já o comprimento dos tubos depende de diferentes fatores como o potencial, o tempo do processo, a temperatura e a solução eletrolítica utilizada. Contudo, o tempo exerce um efeito associado a outros fatores já que o mesmo influencia até o momento em que a reação chega no equilíbrio. Por sua vez, a

temperatura favorece a formação do óxido de barreira (Figura 13a) o que ocasiona um significativo ganho de massa na produção dos tubos.

A solução eletrolítica é fundamental para a morfologia. A utilização de soluções a base de ácidos ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$) são bastante agressivas e tendem a formar tubos desorganizados, porém alguns metais como o Ta são muito resistentes a corrosão e necessitam dessas soluções para serem anodizados. Soluções com sais de flúor (ex.: NaF) e ácidos fracos (ex.: H_3PO_4) tendem a formar caminho mais organizados e são ideais para metais como o Nb. Já as soluções orgânicas (etileno glicol) em presença de NH_4F formam nanotubos extremamente organizados, esse tipo de solução é bastante utilizado para anodizar o Ti (MINAGAR, BERNDT, *et al.*, 2012).

Como descrito, o processo de oxidação ocorre sobre a superfície de um substrato metálico. Devido à gama de aplicações, o grupo de metais composto por Ti, Zr, Nb e Ta vem sendo amplamente estudados. Os metais citados possuem a capacidade de formar ligas entre si, o que possibilita a anodização a partir dessas ligas dando origem a nanotubos compostos por mistura dos seus respectivos óxidos passivos (TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5).

Cada óxido metálico possui uma característica própria, por exemplo, o Ta_2O_5 é mais resistente a corrosão que o TiO_2 , o que o torna mais biocompatível. Deste modo, Capellato, *et al.* (2012) observaram que nanotubos formados a partir da liga Ti-30Ta possuem melhor adesão celular que os nanotubos de TiO_2 . As ligas de Titânio são amplamente utilizadas em procedimentos clínicos, sendo assim, existem diversas ligas disponíveis no mercado. Deste modo, como observado por Capellato *et al.*, 2012, diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de sintetizar nanotubos sobre as ligas de Ti (Tabela 3).

Boa parte dos trabalhos citados tiveram a aplicação em implantes dentários como maior foco, devido à boa biocompatibilidade que as ligas utilizadas apresentam. Os nanotubos formados na superfície das ligas diminuem o tempo de recalcificação, pois fornecem ao substrato uma superfície semelhante as células do tecido ósseo (MINAGAR, BERNDT, *et al.*, 2012).

Tabela 3- Ligas de Ti utilizadas como substrato no processo de anodização.

Ligas	Autores
Ti-30Ta	(CAPELLATO, SMITH, <i>et al.</i> , 2012)
Ti-35Ta	(WEI, BERGER, <i>et al.</i> , 2010)
Ti-xTa	(TSUCHIYA, AKAKI, <i>et al.</i> , 2009)
Ti-50Zr	(TSUCHIYA, AKAKI, <i>et al.</i> , 2009)
Ti-xZr	(CHOE, 2011)
Ti-30Ta-xZr	
Ti-30Nb-xZr	(JEONG, KIM, <i>et al.</i> , 2014)
Ti-xNb	(JANG, CHOE, <i>et al.</i> , 2009)
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	(TSUCHIYA, MACAK, <i>et al.</i> , 2006)
Ta-xW	(NASHED, SZYMANSKI, <i>et al.</i> , 2014)
Ti-30Nb-xTa	(KIM, JEONG, <i>et al.</i> , 2013)
Ti-35Nb-5Zr	(ALLAM, ALAMGIR e EL-SAYED, 2010)
Ti-xZr	(YASUDA e SCHMUKI, 2007)
Ti-6Al-4V	(MACAK, TSUCHIYA, <i>et al.</i> , 2005)
Ti-6Al-7Nb	

Além da boa resistência química e biocompatibilidade citada, outros ganhos foram observados nos óxidos nanotubulares formados sob ligas. Altomare, *et al.*, 2013, observaram que a adição de íons Ta⁵⁺ ao TiO₂ aumenta os valores de densidade de corrente gerados por células solares sensibilizadas por corantes o que aumentou em 25% a eficiência dos dispositivos. Pesquisas recentes mostram que nanotubos de óxidos mistos, como o TiNb₂O₇, apresentam excelentes valores de condutividade, suportam longos ciclos de trabalho e possuem excepcional tempo de resposta no processo de carga e descarga, o que torna esse tipo de material um promissor ânodo para as baterias de íon Li (GUO, YU, *et al.*, 2014).

Todas as propriedades citadas são de fundamental importância para o desenvolvimento de um fotocatalisador promissor. Grewe, *et al.*, 2016, compara os fotocatalisadores a uma charrete movida por quatro cavalos: morfologia e propriedades texturais, estrutura eletrônica,

estrutura cristalina e estabilidade. Ou seja, para o funcionamento ideal do fotocatalisador é fundamental que os quatro elementos descritos funcionem de forma conjunta e com bom desempenho.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Através da parceria com o professor Massimiliano Bestetti da Politecnico Milano, foi obtida a liga homogênea de tântalo e titânio fabricada pelo processo de *arc melting*, processo conhecido por produzir ligas com elevado grau de homogeneidade. A liga possui as proporções de 75% em massa de Ta e 25% em massa de Ti porcentagem conferida através da técnica de fluorescência de Raios X.

A amostra possui uma área de aproximadamente 18cm², e cerca de 1mm de espessura. O substrato foi submetido a um lixamento mecânico utilizando a politriz, existente no laboratório de preparação de amostras do setor de microscopia do CETENE. O lixamento é realizado pelo uso sucessivo de lixas com granulação de 220, 360 e 600. Este procedimento é efetuado utilizando lixa d'água com lubrificação de água corrente, que age também no sentido de remover detritos e abrasivos minimizando a tendência de introduzir partículas na matriz da amostra. A direção do lixamento deve ser alternada entre cada lixa, girando a amostra em 90°, para garantir que todas as marcas da etapa anterior tenham sido eliminadas. Após o lixamento, a liga foi lavada com uma solução de acetona em ultrassom pelo período de trinta minutos e então enxaguado com água destilada e realizada a secagem a temperatura ambiente.

3.2 SÍNTESE DOS NANOTUBOS

A síntese dos nanotubos foi realizada numa célula eletroquímica de Teflon, como mostrado na Figura 14. Como ânodo (A), a liga de Ta-Ti e no cátodo (B) o contra eletrodo de Cu, com relação de área superior à do 18cm² para cobrir todo o substrato.



Figura 14- Célula eletroquímica utilizada para o processo de anodização.
Fonte: Autoria Própria.

A anodização foi realizada num sistema composto por reator eletroquímico, fonte de tensão, multímetro, computador e um *software* para controlar a tensão aplicada e armazenar os dados durante o processo de anodização (Figura 14). O *software* permitiu monitorar em tempo real a curva corrente *vs* tempo, bem como controlar uma rampa de tensão aplicada quando necessário. Como eletrólito de anodização foi utilizado uma solução contendo 87,0 % em volume de H_2SO_4 , 0,4 % HF e 12,9 % de água deionizada. Durante todo o processo de anodização o eletrólito foi mantido num banho termostático com controle de temperatura. Imediatamente após anodização, os NTs formados foram cuidadosamente imersos em água destilada para remover o excesso de HF e H_2SO_4 , durante este processo os nanotubos foram facilmente removidos do substrato. A Figura 15 apresenta o esquema do processo de síntese das nanoestruturas.

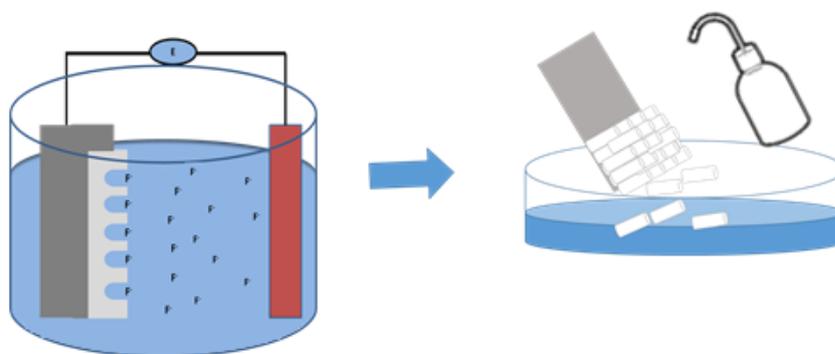


Figura 15- Esquema do processo de síntese dos nanotubos. Fonte: Autoria Própria.

Para avaliar os efeitos da temperatura, da voltagem e do tempo sobre o processo de anodização foi proposto um planejamento fatorial completo 2^3 , sem ponto central. Baseados

nos resultados encontrados na literatura foram definidos os níveis para cada fator como apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Fatores e níveis para o planejamento experimental 2³.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
Voltagem (V)	30	50
Tempo (min)	30	60
Temperatura (°C)	25	55

Visando a combinação de todos os níveis dos fatores expostos na Tabela 4, foi montada a Tabela 5, que consiste na chamada matriz de planejamento o qual possui todas as combinações dos níveis propostos. Os experimentos foram executados de forma aleatória. Devido à necessidade de desprender os nanotubos do substrato e o rendimento por anodização ser baixo (~5mg), os experimentos foram repetidos diversas vezes a fim de obter quantidade de amostra necessária para as diferentes caracterizações. As respostas avaliadas foram a intensidade do campo elétrico (densidade de corrente), comprimento e o diâmetro dos nanotubos formados. Para avaliar os efeitos sobre as respostas foi utilizado o *software* STATISTICA 8.0

Tabela 5-Matriz de planejamento do processo de anodização.

Experimento	Voltagem (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	30 (-1)	30 (-1)	25 (-1)
2	50 (+1)	30 (-1)	25 (-1)
3	30 (-1)	60 (+1)	25 (-1)
4	50 (+1)	60 (+1)	25 (-1)
5	30 (-1)	30 (-1)	55 (+1)
6	50 (+1)	30 (-1)	55 (+1)
7	30 (-1)	60 (+1)	55 (+1)
8	50 (+1)	60 (+1)	55 (+1)

3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os efeitos do tratamento térmico sobre a formação das fases cristalinas foram cuidadosamente estudados. Os nanotubos desprendidos do substrato foram tratados a diferentes temperaturas em uma mufla da marca EDG Equipamentos modelo EDG10P-S. As temperaturas utilizadas foram de 500, 600, 700, 750, 800, 850 e 1000°C por um período de 5 horas a uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NT's

A caracterização morfológica dos NT's foi primeiramente realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio do fabricante FEI modelo Quanta 200 FEG, com tensão de aceleração de 30 kV, disponível no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). A preparação das amostras foi realizada utilizando, pouca quantidade de material (~1 mg) disperso numa fita carbono. A partir das imagens obtidas e com o auxílio do *software* ImageJ, foi possível realizar medidas do comprimento e do diâmetro dos NT's.

A caracterização morfológica nanoestrutural das amostras foram realizadas pela técnica de *high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy* (HAADF-STEM), essa técnica permite a identificação dos elementos químicos através da diferença de contraste entre os elementos de diferentes número atômico. As imagens de HAADF-STEM foram registradas pelo pesquisador Dr. Érico Teixeira em um microscópio do fabricante JEOL 3010 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), a tensão de aceleração foi de 300 kV. Em conjunto com está a EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios X) que é uma técnica de microanálise química utilizada para caracterizar a superfície química dos materiais. Através do EDS foi realizado o mapeamento da composição química dos nanotubos.

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar os efeitos do tratamento térmico sobre a formação das fases cristalinas. Para tanto, foi utilizado um difratometro Bruker ADVANCE 8, disponível no CETENE, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e 2θ variando entre 20 e 80 ° com um passo de 0,02 ° a uma velocidade de varredura de 1

θ /min. Para avaliação do tamanho do cristalito foi utilizada a equação de scherrer (eq. 11) e o *software* OriginPro 8.0.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

τ é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda correspondente a radiação utilizada pelo equipamento, K é o fator de forma adimensional, normalmente é atribuído valor de 0,9. β é a altura meia altura do pico de maior intensidade do difratograma (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg.

A determinação da área superficial dos fotocatalisadores foi realizada através da adsorção e dessorção de N₂. As amostras foram analisadas de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ com um equipamento *Automated Surface Area and Pore Size Analyzer*, série E, da Quantachrome. Para tratamento dos dados foi utilizado o software Nova Win2 disponível no LPC.

A composição química da superfície dos nanotubos foi determinada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS). As análises de XPS foram realizadas pelo Dr. Renato Gonçalves, em um equipamento convencional equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho de energia SPECSLAB II (Phoibos-Hs 3500 150 analisador, SPECS, 9 canais) e uma radiação não-monocromática de Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de excitação, equipamento pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para o tratamento dos espectros adquiridos foram utilizados os pacotes de software CasaXPS.

A fim de determinar o *band gap* as amostras foram submetidas a análises de reflectância difusa utilizando a espectroscopia na região UV-Vis. Para tal, foi necessário a utilização de uma esfera integradora no modo reflectância difusa, As medidas foram realizadas no equipamento Cary 300 UV-Vis da marca Agilent.

3.5 FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A atividade fotocatalítica dos nanotubos sintetizados foi avaliada pela fotogeração de hidrogênio a partir da fotólise da água numa solução aquosa de glicerol, seguindo a metodologia proposta por Lalitha, et al., 2010, que identificou a concentração de 5%, em

volume, de glicerol em água era a ideal para a atividade máxima do fotocatalisador. Para a realização dos experimentos foram utilizadas as estruturas do laboratório LMNano 2 coordenado pela pesquisadora Dr^a Giovanna Machado no CETENE.

O sistema utilizado foi composto por simulador solar, reator fotoquímico, agitador magnético, mangueiras e um *chiller* para o controle da temperatura do reator. A Figura 16 mostra o sistema montado.

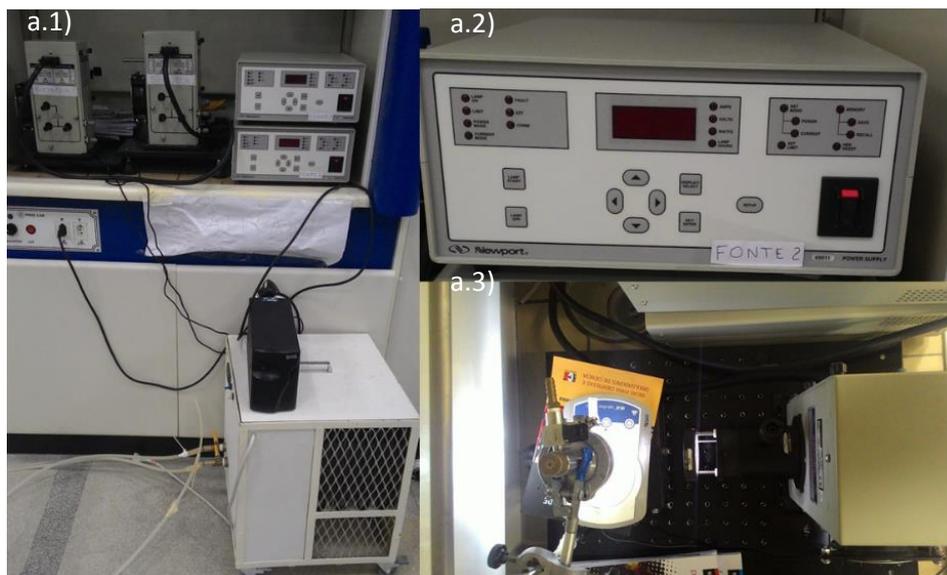


Figura 16- Unidade para o processo de *water splitting* a.1) sistema completo composto por simulador solar e fonte no interior da capela e o *chiller* fora da capela. a.2) Fonte de 150W da marca *Newport*. a.3) Sistema em operação composto pela lâmpada de Xe e o reator de quartzo.

O simulador solar utilizado foi o *Power Supply 69911* da marca *Newport* com potência máxima de 600W. Como fonte de iluminação foi utilizada uma lâmpada Xe de 150 W de potência do fabricante *Ushio*. Antes das simulações o sistema foi calibrado para simular um sol, através de uma célula padrão de silício cristalino e medidores de radiação UV-Vis (Figura 17).



Figura 17-a.1) Célula padrão de silício conectada ao multímetro, onde o valor de 407 mV equivale a potência de $0,1\text{W}/\text{cm}^2$ da radiação solar incidente (1 Sol) a.2) Equipamentos que permitem a determinação da radiação incidente correspondente a radiação UV-Vis.

O sistema de calibração, bem como o reator utilizado (Figura 18) foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa da professora Giovanna Machado (CETENE). O volume máximo do reator é de 35 mL. As partes indicadas pelas setas A e B são válvula com septo e engate rápido para água, respectivamente. Todo o reator é fabricado em quartzo e tem paredes duplas (C, camisa), por onde circula-se água com finalidade de controlar a temperatura da solução fotocatalítica durante os experimentos, além de agir como filtro para a radiação infravermelho. Para o controle de temperatura, fixada em 25°C , é utilizado um *chiller*.

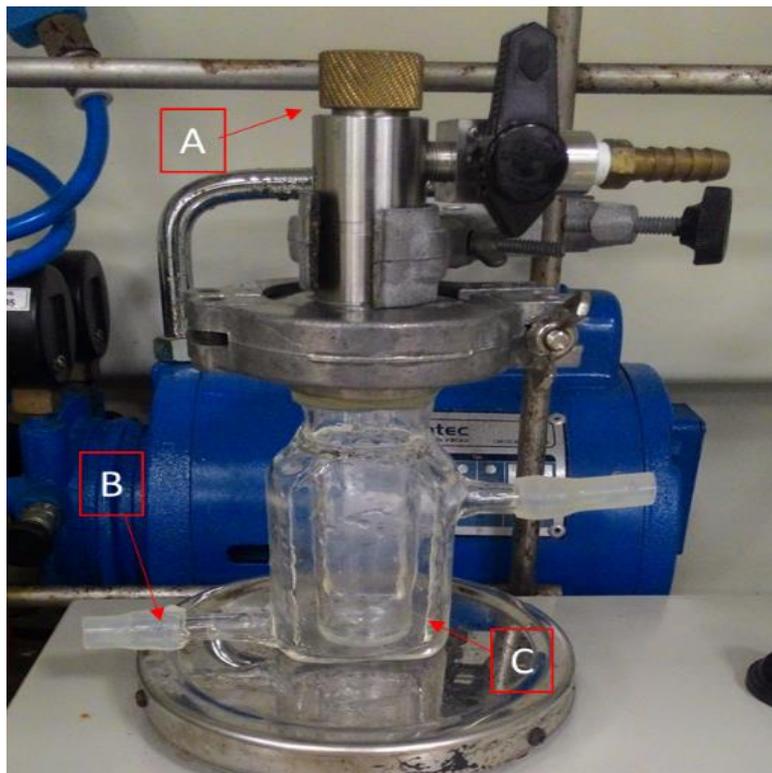


Figura 18-Reator desenvolvido para o processo de *water splitting*. A) Cabeça do Reator composta por septo e válvula de injeção. B) Conexão para mangueiras. C) Camisa do reator.

A reação fotocatalítica foi conduzida no reator de quartzo contendo o fotocatalisador ótimo definido pelas caracterizações informadas no item 3.4. Como agente de sacrifício foi utilizado 15mL da solução 5v% de glicerol em água destilada, como descrito por Lalitha, *et al.*, 2010. Os nanotubos removidos do substrato foram utilizados em uma relação de 1mg de catalisador para 1mL de solução de glicerol. A solução foi homogeneizada em ultrassom por 10 min antes das reações. Após essa etapa, foi borbuhlado argônio na solução por 10 min com o objetivo de remover qualquer tipo de gás dissolvido na solução.

Os produtos gasosos da reação fotocatalítica foram quantificados por cromatografia em fase gasosa à temperatura ambiente em um cromatógrafo para gases do fabricante Agilent, modelo 7820A, com colunas HP-PLOT/Q 30 M, HP-MOLESIEVE 30 M. Os gases gerados foram analisados simultaneamente com um detector de condutividade térmica (TCD). O Argônio foi utilizado como gás de arraste no cromatógrafo. A temperatura da coluna fixa em 40°C até 10 min onde iniciou-se uma rampa de aquecimento até a temperatura de 170°C para o condicionamento da coluna, foram mantidos fixos a pressão, 19psi, e fluxo do gás de arraste (Argônio),9mL/min. Devido a umidade das amostras a temperatura do injetor foi mantida em 150°C.

Uma curva analítica foi realizada para a calibração do cromatógrafo através da injeção de uma quantidade conhecida de cada gás desejado (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6). A partir da integral da área correspondente ao sinal característico gerado de cada gás, foi construída uma curva concentração vs volume, onde será obtida as informações da calibração. A curva foi definida como padrão interno do CG e utilizado para quantificar os gases gerados. Para a calibração dos gases gerados, foram utilizados padrões adquiridos da empresa Linde gases (APÊNDICE B1).

Os gases gerados foram medidos num intervalo de tempo de 30 min. Utilizando uma seringa com válvula modelo *Sample Lock Syringe* Hamilton, de volume máximo de 500 μL , para cada ponto foi coletado alíquota de 450 μL do *headspace* do reator. O reator possui volume total de 35mL e foram utilizados 15mL de solução desse modo o volume do *headspace* foi de 20mL.

A análise da fase líquida foi realizada utilizando o método definido por Brainer, et al., 2014, através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), aliada a uma interface (modelo 350) e um detector de índice de refração. O método aplicado utilizou a coluna do tipo AMINEX HPX-87H, adequada para a separação dos ácidos. Como fase móvel foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,005 mol.L⁻¹ com vazão de 0,6 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a 50°C, por meio do forno termicamente controlado. Para poder determinar as concentrações dos produtos e do reagente foi utilizado o método de padronização externa, onde são injetadas soluções de concentrações conhecidas e assim obtidas suas respectivas áreas. A relação entre área e concentração, gerou a curva analítica. As curvas foram obtidas para o ácido láctico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartrônico, ácido oxálico, 1,2-propanodiol, 1,2-etanodiol e para o glicerol, como mostrado no Anexo 1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os aspectos e a engenharia de catalisadores para a reação de *water splitting* tem sido intensamente investigados com o objetivo de determinar importantes parâmetros para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Conforme mencionado, as propriedades fundamentais para a obtenção de um excelente fotocatalisador podem ser agrupadas em 4 grandes grupos: Morfologia, Estrutura Cristalina, Estrutura Eletrônica e Estabilidade.

4.1 MORFOLOGIA

4.1.1 Caracterização do Substrato

A liga homogênea de Tântalo e Titânio foi fabricada pelo processo de *arc melting*, processo conhecido por produzir ligas com elevado grau de homogeneidade. A composição, em massa, da liga foi determinada pela técnica de fluorescência de raio X (Tabela 6).

Tabela 6-Composição da liga Ta-Ti obtida por FRX.

Posição	Nb(%)	Cr(%)	Ti(%)	Ta(%)
Esquerda	0,01	0,10	25,01	74,72
Centro	0,01	0,19	24,06	75,65
Direita	0,01	0,08	25,86	73,92

Como pode ser observado na Tabela 6, a liga apresenta concentração média de 74,76% de tântalo e 24,98% de titânio em massa. Como já comentado anteriormente, a composição, em massa, da liga foi determinada pela técnica de fluorescência de raio X. Os resultados obtidos neste trabalho foram realizados em uma liga cuja composição garante que o substrato possua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (bcc), ou seja, fase β . A presença da fase β na liga foi comprovada por meio da técnica de difração de raios-X (figura 19).

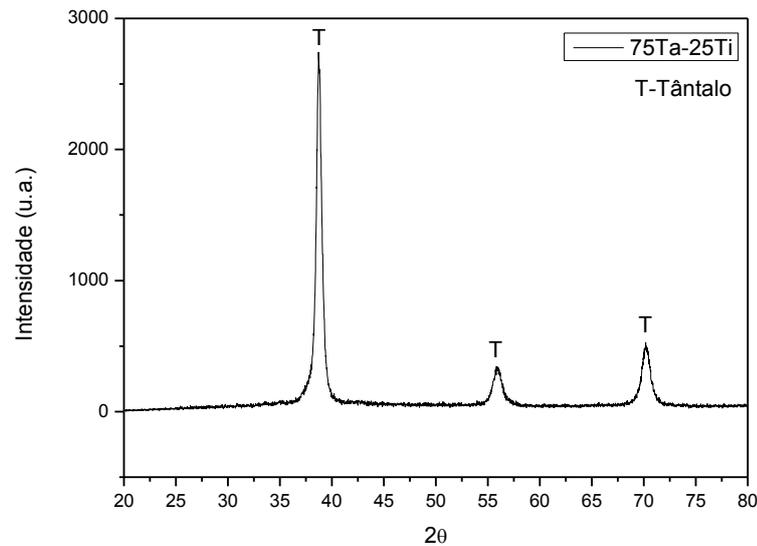


Figura 19-Difratograma de raios -X para a liga Ti-75Ta.

A Figura 19, está de acordo com a ficha Crystallographica Search-Match 4-788 (Anexo 2). Apenas as reflexões características das ordens de longo alcance da célula cristalina do Ta foram identificadas. O Tântalo possui estrutura cristalina bcc, deste modo, a difração de raios-x prova que a substituição dos átomos de Ti na estrutura do Ta foi completa, garantindo que o substrato é composto apenas pela fase β . A partir desta informação a liga Ti-75Ta foi lixada e posteriormente utilizada como anodo no processo de síntese dos nanotubos seguindo o planejamento fatorial proposto.

4.1.2 Síntese dos Nanotubos: Efeito sob o campo elétrico

O processo de anodização consiste em polarizar positivamente a superfície do ânodo (liga Ti-75Ta), de modo a atrair as espécies de cargas negativas (O^{2-} e F^-) presentes no eletrólito. Esse fenômeno gera um campo elétrico no meio reacional, o qual, pode ser identificado e avaliado através da variação da densidade de corrente (J) em função do tempo (t). A Figura 20, apresenta as curvas de J vs t, para as diferentes condições experimentais. Todas as curvas apresentam o comportamento padrão para o sistema de anodização.

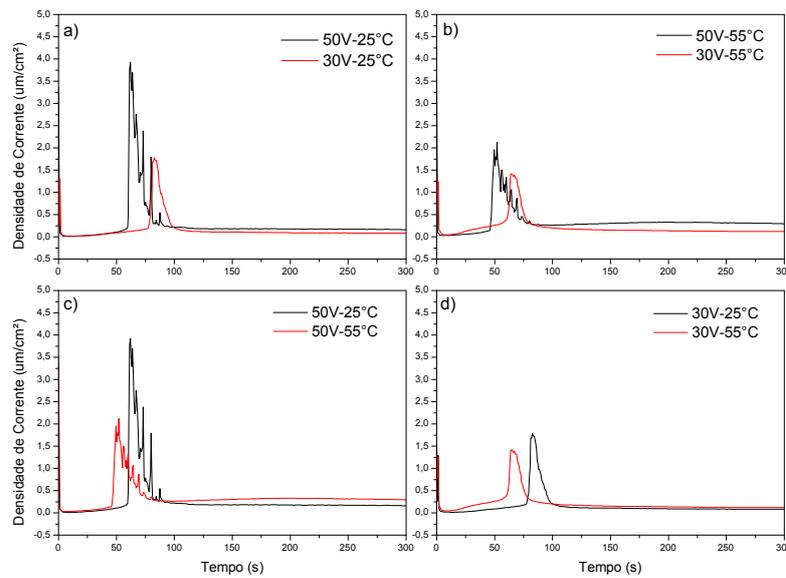
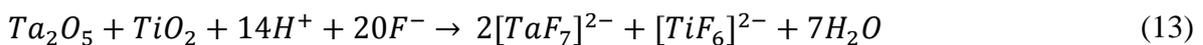
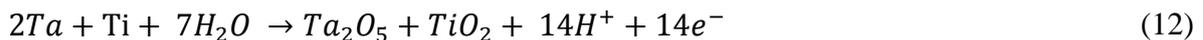


Figura 20- Curvas de anodização para as diferentes condições experimentais a) 30V e 50V a 25°C b)30V e 50V a 55°C c)25°C e 55°C a 50V d)25°C e 55°C a 30V

Em todos os gráficos observa-se inicialmente o decaimento brusco nos valores de corrente do sistema, comportamento característico do processo de formação da camada compacta de óxido. No sistema experimental essa etapa pode ser descrita pelo seguinte mecanismo reacional proposto:



Posteriormente os valores de corrente sobem significativamente até alcançar um ponto de máximo, essa etapa caracteriza a dissolução do *bulk* como descrita pela equação 13. O ponto de máximo indica a formação dos pits iniciais que darão origem aos nanotubos. Por fim, nota-se um decaimento gradativo nos valores de corrente até que o sistema se estabilize e os valores de corrente se tornem constantes. Durante essa etapa os íons fluoreto “cavam” a camada de óxido atraídos pelo campo elétrico dando a forma tubular as nanoestruturas.

O planejamento experimental proposto permitiu realizar o estudo estatístico dos efeitos dos parâmetros (potencial, tempo e temperatura) sob o ponto máximo de densidade de corrente do sistema. A Figura 21, apresenta o gráfico de probabilidade normal os efeitos principais e os efeitos de interação. Os efeitos foram determinados através do *software*

STATISTICA8.0. Os cálculos para a determinação dos efeitos e os valores obtidos estão dispostos no APÊNDICE A2.

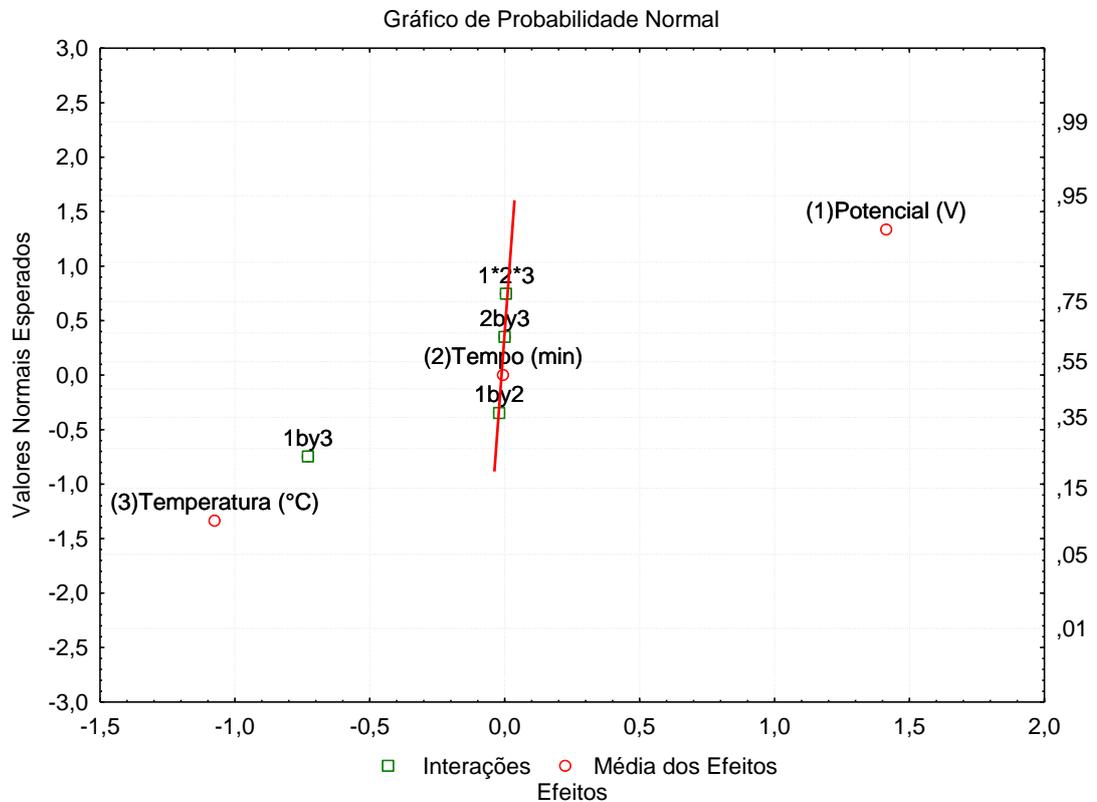


Figura 21- Diagrama de Pareto para os efeitos sob o campo elétrico.

O gráfico de probabilidade normal demonstra que o potencial, a temperatura e a interação potencial-temperatura exercem efeito significativo sobre a densidade de corrente do sistema. Deste modo, os efeitos associados ao tempo podem ser desprezados permitindo a análise dos efeitos a partir do diagrama da Figura 21 foi possível realizar a análise do quadrado Figura 22.

Nota-se que o aumento do potencial aplicado sempre aumenta o valor de densidade de corrente do sistema, enquanto que o aumento da temperatura diminui os valores da densidade de corrente. Deste modo, a interação potencial-temperatura resulta na diminuição da corrente.

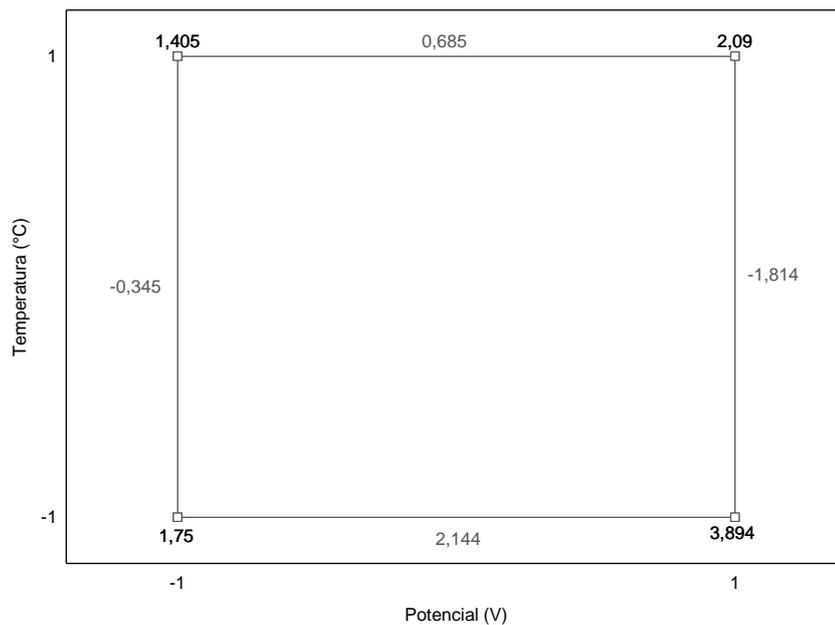


Figura 22-Gráfico em forma de quadrado para a análise dos efeitos.

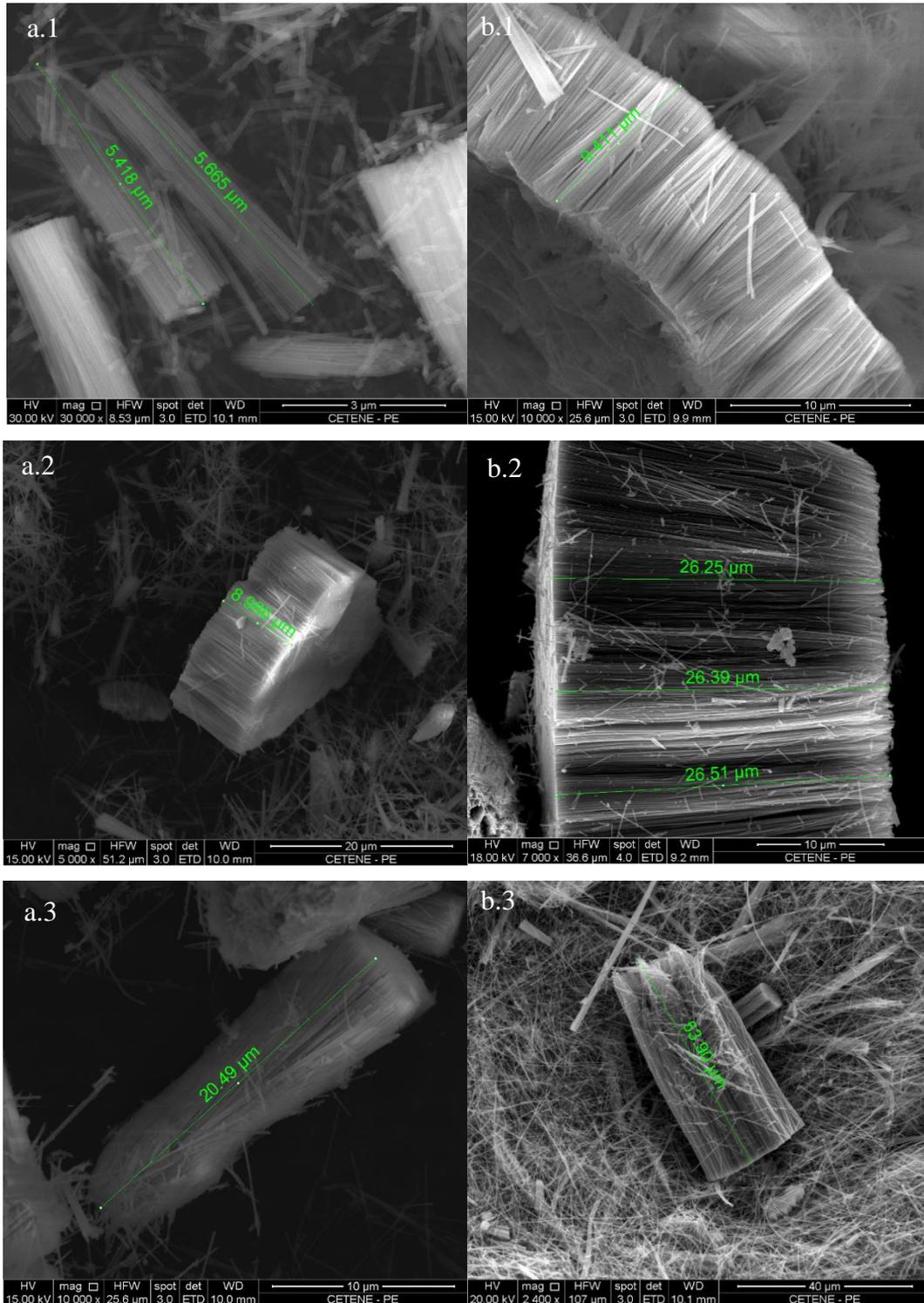
A lei de ohm (eq. 14) diz que a corrente é diretamente proporcional ao potencial aplicado e inversamente proporcional a resistência do meio. O processo de oxidação da liga Ti-75Ta é espontâneo, de modo que a camada de óxido inicialmente formada é conhecida como camada de óxido passivo, a qual impede a corrosão da liga sendo necessário o potencial externo para que a formação dos nanotubos ocorra. O aumento da temperatura favorece a formação da camada de óxido passiva o que aumenta a resistência elétrica do substrato diminuindo os valores de corrente observados. Por sua vez, o potencial aplicado além de favorecer a oxidação, intensifica o campo elétrico acelerando a dissolução ocasionando valores de densidade de corrente maiores. Sendo assim, a interação potencial-temperatura contribui para a formação de uma camada de óxido mais espessa, de modo que em valores mais altos nota-se um maior efeito sobre a densidade de corrente.

$$i = \frac{E}{R} \quad (14)$$

O campo elétrico exerce influência direta na morfologia dos nanotubos formados, o aumento da intensidade está diretamente relacionado com o diâmetro e o comprimento dos tubos. Esses efeitos serão avaliados através das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

4.1.3 Síntese dos Nanotubos: Efeito sob o Comprimento.

A Figura 23, apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da vista lateral dos nanotubos formados sob as diferentes condições experimentais seguindo o planejamento experimental proposto. A partir das imagens foi possível avaliar os efeitos das variações de corrente sob o comprimento das nanoestruturas.



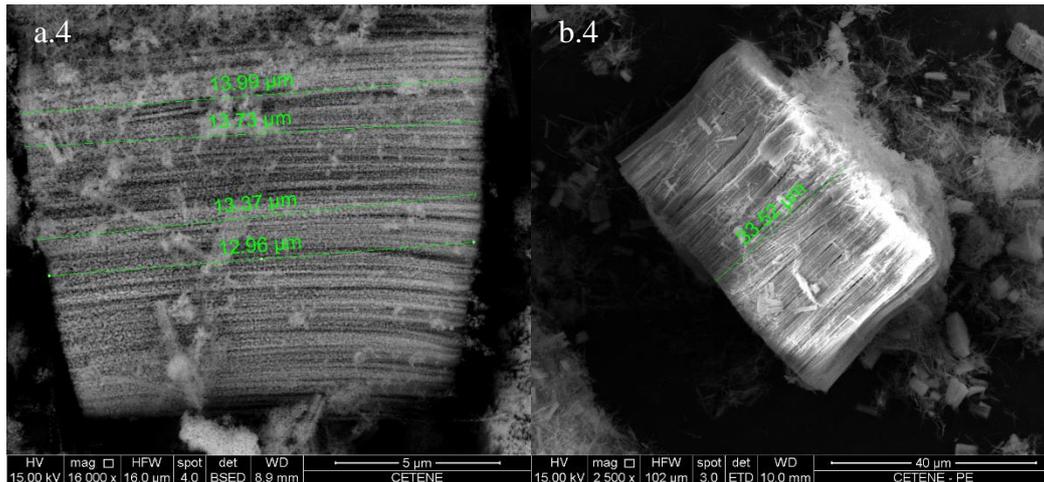


Figura 23-Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a vista lateral dos nanotubos. a.1) exp. 1: 30V, 30min, 25°C a.2) exp. 3: 50V, 60min, 25°C a.3) exp. 5: 30V, 30min, 55°C a.4) exp.7: 30V, 60min, 55°C b.1) exp. 2: 50V, 30min, 25°C b.2) exp. 4: 50V, 60min, 25°C b.3) exp. 6: 50V, 30min, 55°C b.4) exp. 8: 50V, 60min, 55°C.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível realizar a medida dos comprimentos de alguns blocos de nanotubos, usados como resposta para o planejamento fatorial. O grande destaque da análise visual é que o fenômeno de destruição dos nanotubos é observado na amostra 7 (Figura 23a.4). Nestas condições os nanotubos começam a ser dissolvidos, o mesmo ocorre em menor escala na amostra 8 (Figura 23b.4). A amostra 6 (Figura 23b.3) apresenta uma grande quantidade de longos tubos dispersos o que a torna muito semelhante às imagens obtidas para nanotubos de carbono que são materiais com elevada área superficial. A Tabela 7, apresenta os comprimentos médio obtidos para cada amostra. A média e o desvio padrão foram obtidos a partir das diferentes imagens obtidas, para cada condição, porém, não foram realizadas repetições.

Tabela 7- Comprimento médio obtido para os nanotubos sintetizados nas diferentes condições experimentais.

Experimento	Condições Experimentais			Comprimento Médio (μm)	Desvio Padrão (μm)
	V (V)	t(min)	T($^{\circ}\text{C}$)		
1	30	30	25	5,38	$\pm 0,31$
2	50	30	25	8,98	$\pm 0,29$
3	30	60	25	8,55	$\pm 1,13$
4	50	60	25	26,38	$\pm 2,83$
5	30	30	55	18,47	$\pm 0,30$

6	50	30	55	59,31	$\pm 15,21$
7	30	60	55	12,83	$\pm 0,13$
8	50	60	55	42,24	$\pm 7,25$

Após a obtenção destes valores foi realizada a análise estatística partindo do planejamento fatorial 2^3 completo. A Figura 24, apresenta o gráfico de probabilidade normal para os efeitos principais e de interação. Os cálculos para a determinação dos efeitos e os valores obtidos estão dispostos no APÊNDICE A3.

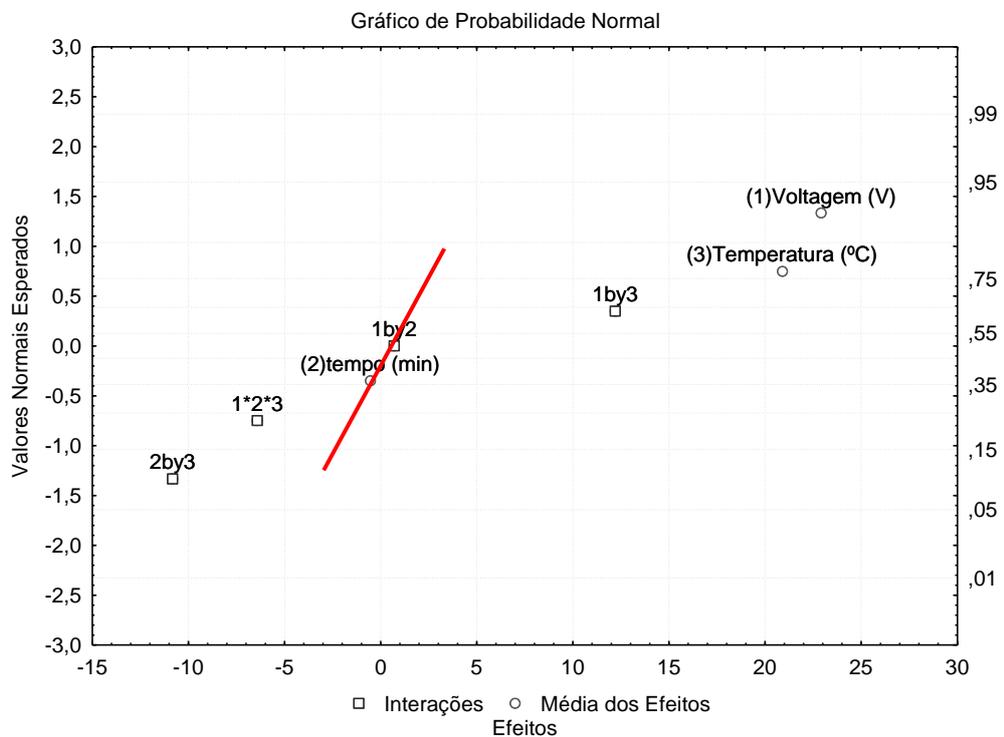


Figura 24- Gráfico de probabilidade normal para os efeitos sobre o comprimento das nanoestruturas.

A partir da Figura 23, nota-se que apenas o efeito principal do tempo e o efeito de interação potencial-tempo não exercem influência significativa sobre o comprimento dos nanotubos. Deste modo, torna-se necessária a análise dos efeitos em cada condição como apresentado na Figura 25.

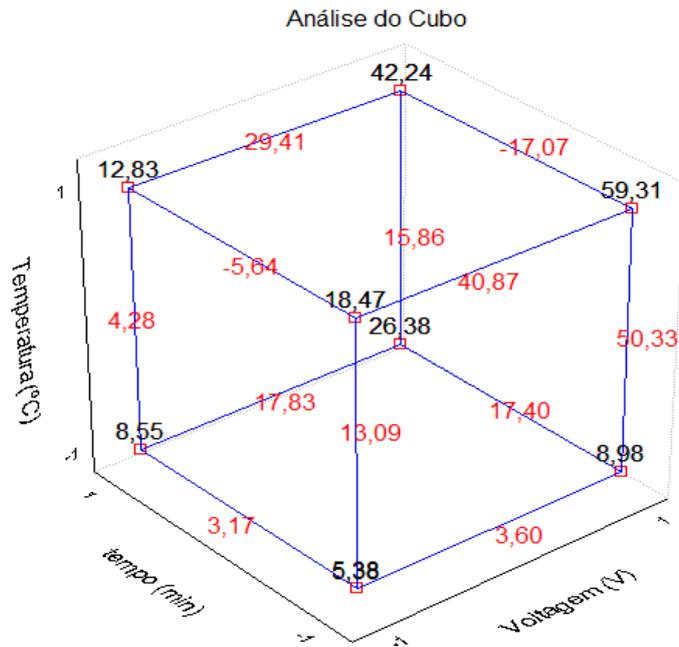


Figura 25-Gráfico em formato de cubo para a análise dos efeitos.

A partir da análise nota-se que o aumento da voltagem resulta no aumento significativo do comprimento dos nanotubos, o mesmo fenômeno é observado para a temperatura. Por sua vez, dependendo das condições de voltagem e temperatura, o tempo pode tanto aumentar quanto diminuir o comprimento dos nanotubos.

Yasuda e colaboradores (2007) observaram que a primeira camada de TiO_2 cresce a uma taxa de $5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$, por sua vez, Wang e Lin (2009) observaram que a taxa de formação dos óxidos são maiores a temperaturas mais elevadas. Deste modo, no presente trabalho os nanotubos mais longos foram obtidos a 50V e 55°C , porém nota-se que sob essas condições o tempo excessivo de processo acarreta em nanotubos mais curtos.

Para a avaliação do comprimento dos nanotubos o tempo é um fator fundamental, uma vez que após o equilíbrio entre as reações de oxidação e dissolução é alcançado o tempo de processo é que irá determinar o comprimento dos tubos. Os gráficos de densidade de corrente vs tempo (Figura 20) demonstram que após o ponto de máximo os valores de densidade de corrente diminuem até atingir valores que decrescem à uma taxa lenta e constante, esse efeito pode ser explicado pela equação proposta por Roy e colaboradores (2011), equação 15, que é a Lei de Ohm modificada, considerando a espessura do filme de óxido d atua como uma resistência elétrica..

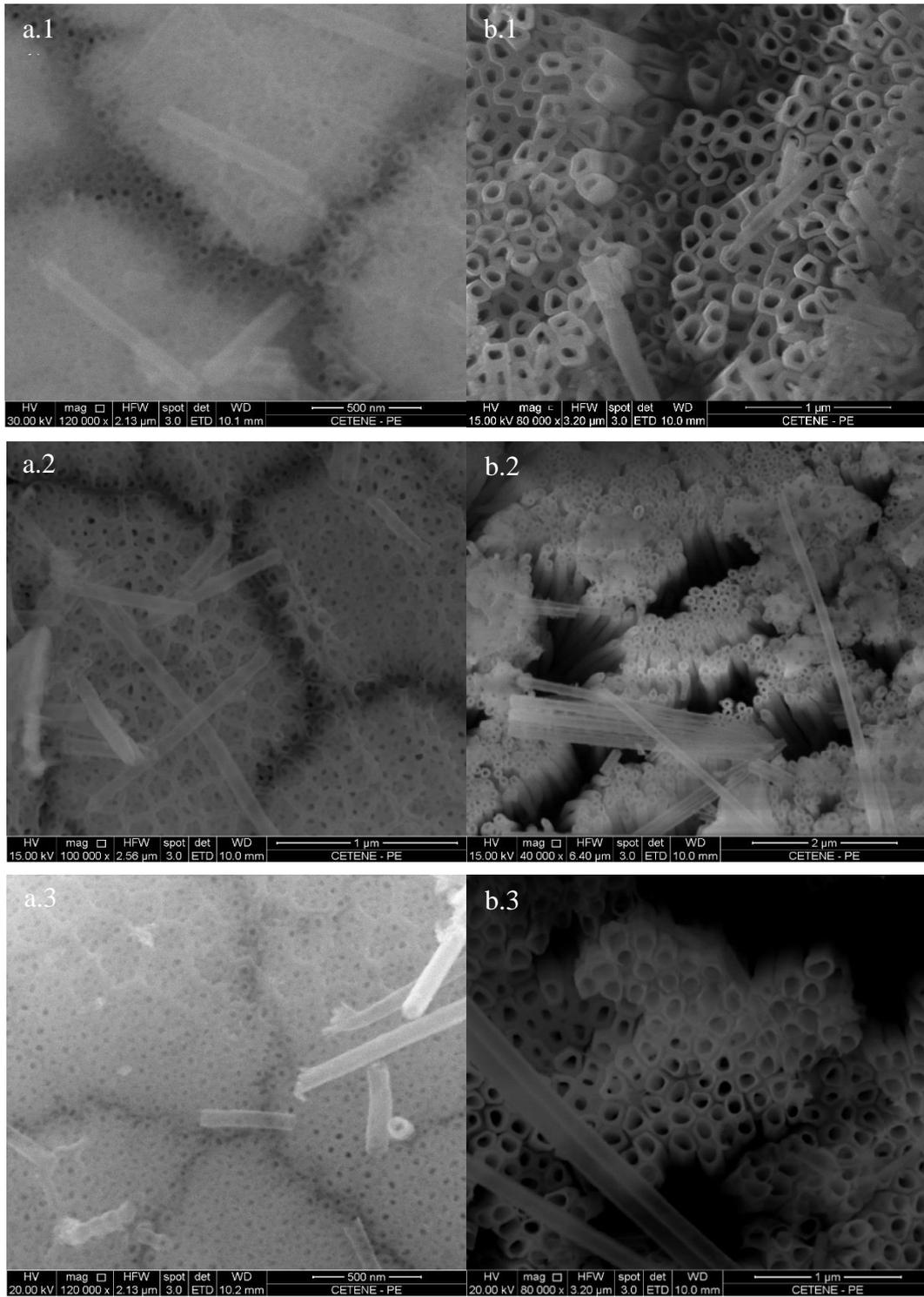
$$J = \frac{E}{d} \quad (15)$$

Deste modo, como as reações continuam acontecendo, quanto mais tempo de anodização mais espessa será camada de óxido formada resultando numa maior resistência elétrica do sistema. Sendo assim, quando não existem mais variações nos valores de densidade de corrente pode-se assumir que a camada de nanotubos atingiu o seu valor máximo. Porém, no presente trabalho, quando o processo ocorreu a temperatura de 55°C o tempo mais longo resultou no decréscimo do comprimento dos nanotubos.

Segundo Wang e Lin (2009), a temperatura do eletrólito exerce influência direta na taxa de oxidação (eq. 12), porém não afeta a reação de dissolução (eq.13). Deste modo, elevadas temperaturas podem resultar na formação de uma barreira de óxido inicial que dificulta a atração das espécies F^- , o que faz com que comprimento máximo seja alcançado de forma mais rápida. Dessa forma, mesmo após o comprimento máximo o potencial de polarização aplicado continua atraindo os F^- para a superfície do material porém agora o campo elétrico não é suficiente para dissolver a barreira de óxido fazendo com que os íons F^- comecem a dissolver nos nanotubos já formados resultando na destruição das paredes dos tubos como pode ser observado na Figura 23a.4. Tal fenômeno resultada na obtenção de nanotubos mais curtos mesmo após períodos mais longos.

4.1.4 Síntese dos Nanotubos: Efeito sob o Diâmetro.

A Figura 26, apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da vista superior dos nanotubos formados sob as diferentes condições experimentais seguindo o planejamento experimental proposto. A partir das imagens foi possível avaliar os efeitos das variações de corrente sob o diâmetro das nanoestruturas.



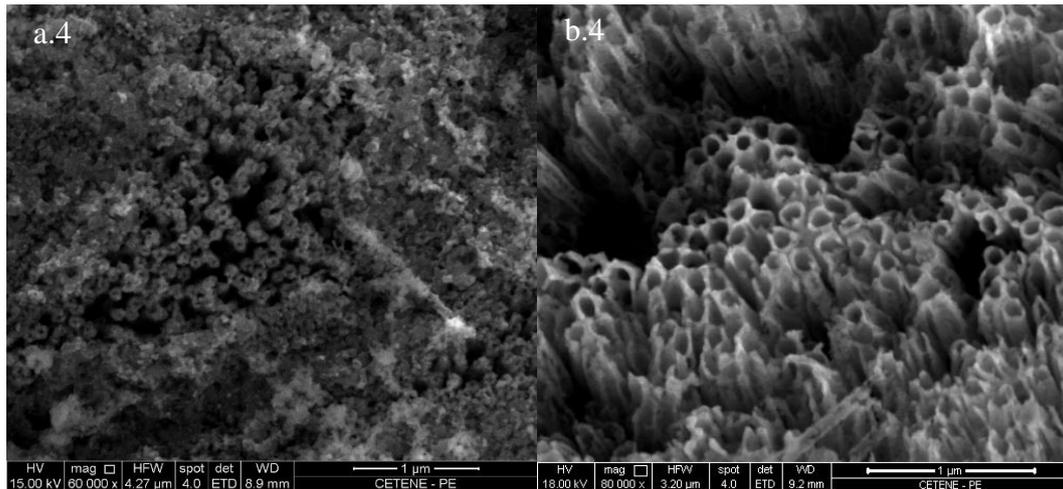


Figura 26-Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a vista superior dos nanotubos. a.1) exp. 1: 30V, 30min, 25°C a.2) exp. 3: 50V, 60min, 25°C a.3) exp. 5: 30V, 30min, 55°C a.4) exp.7: 30V, 60min, 55°C b.1) exp. 2: 50V, 30min, 25°C b.2) exp. 4: 50V, 60min, 25°C b.3) exp. 6: 50V, 30min, 55°C b.4) exp. 8: 50V, 60min, 55°C.

Na Figura 25, os nanotubos apresentam excelente formação com diâmetros bem definidos e auto-organizados, também é possível avaliar as diferenças morfológicas entre os sistemas formados. Neste caso, para os nanotubos sintetizados a 30V, as diferenças são principalmente em função do tempo. Na Figura 25-a1 e Figura 25-a2 o tempo de anodização utilizado foi de 30 min e 60 min, respectivamente. A Figura 25-a3 a principal condição experimental avaliada foi a temperatura. Nos três casos a morfologia *honeycomb* é observada. Esta estrutura está associada ao potencial aplicado e por este motivo não foi observada esta morfologia nas amostras anodizadas a 50 V (figuras 25b1-b4).

Como mostrado anteriormente na Figura 13, a formação de pits no processo de anodização criam vazios nas camadas de óxido intensificando o campo elétrico no interior dos poros e como consequência formando estruturas desordenadas identificadas como *worm structure*. Estas estruturas são observadas apenas nas Figuras 25-a2 e 25-a3, pois requer uma menor taxa de dissolução o qual demanda um maior tempo ou temperatura para a formação completa dos nanotubos. Ao tentar aumentar o tempo e temperatura simultaneamente (Figura 25-a4) 30V, 60 min e 55 C fica evidente que as condições experimentais utilizadas foram excessivas, acarretando na dissolução parcial dos nanotubos.

Da mesma forma a *worm structure* não foi observada para as amostras obtidas a 50 V, o que indica que a sua dissolução foi completa. Esse resultado corrobora com a análise da curva J vs t, pois o aumento do potencial ocasiona o aumento da intensidade do campo elétrico nas reações de oxidação e dissolução favorecendo a formação dos tubos sem a presença de estruturas secundárias (*Honey* e *Worm*). O campo elétrico mais intenso aumenta a

concentração dos íons fluoreto (F^-) na superfície da camada de óxido o que aumenta a taxa de dissolução e por consequência o colapso da estrutura *honeycomb*. Sendo assim, os nanotubos formados em condições elevadas de tempo e temperatura (Figura 25-b4) mostra que o processo dissolução foi muito longo e os nanotubos começaram a ser dissolvidos. Os diâmetros dos nanotubos foram mensurados com o auxílio do *software ImageJ*, sendo realizadas 120 medidas por amostra e os resultados foram dispostos em histogramas (APÊNDICE A1). Todas as amostras apresentaram distribuição normal. Os diâmetros médios e os desvios obtidos através dos histogramas estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8- Diâmetro médio obtido para os nanotubos sintetizados nas diferentes condições experimentais.

Experimento	Condições Experimentais			Diâmetro Médio (nm)	Desvio Padrão (nm)
	V (V)	t(min)	T(°C)		
1	30	30	25	32,16	7,25
2	50	30	25	84,72	15,71
3	30	60	25	33,34	6,52
4	50	60	25	79,84	15,78
5	30	30	55	32,16	7,25
6	50	30	55	89,42	21,04
7	30	60	55	36,71	8,66
8	50	60	55	88,91	13,98

A Figura 27, apresenta o gráfico de distribuição normal para os efeitos médio e de interação. Os cálculos para a determinação dos efeitos e os valores obtidos estão dispostos no APÊNDICE A4.

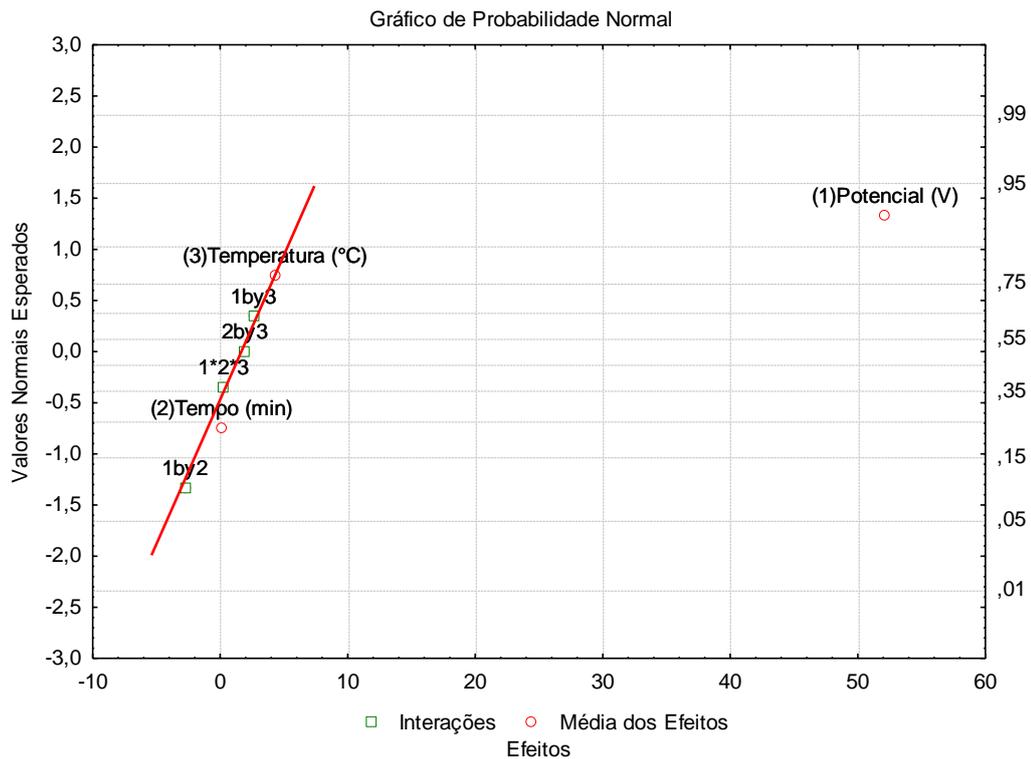


Figura 27- Gráfico de distribuição normal para os efeitos sobre o diâmetro.

A distribuição normal demonstra que o único efeito significativo que exerce influência sob o diâmetro dos nanotubos é o potencial aplicado. Este resultado está de acordo com a literatura, uma vez que como descrito no item 4.1.2., o aumento do potencial aplicado implica no aumento da intensidade do campo elétrico o que provoca uma maior atração dos íons F para o interior dos *pits*. A maior concentração destes íons aumenta a taxa de dissolução (eq. 13) provocando o aumento dos poros formados.

Yasuda, *et al.*, 2007, que afirmam que os diâmetros dos nanotubos formados a partir do substrato de Ti aumentam a uma taxa de $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$. Entretanto, nesta dissertação os nanotubos foram sintetizados a partir de uma liga de Ti-75Ta, os quais, possuem propriedades diferentes entre si. Como observado na Figura 26, apenas o potencial aplicado influencia no diâmetro dos nanotubos o que possibilita estimar o seguinte modelo para o crescimento dos nanotubos.

$$D = -44,62 + 2,607V \text{ (descodificado)} \quad (16)$$

Como descrito anteriormente o substrato utilizado é composto majoritariamente por Ta (75% em massa) isso garante ao metal maior resistência a corrosão o que exige condições mais extremas (pH extremamente ácidos por exemplo) para que a formação dos nanotubos

aconteça. Desse modo, o coeficiente linear observado na eq. 16 indica que para potenciais aplicados inferiores a 17V não acontecerá a formação dos tubos. Por sua vez, o coeficiente angular proposto, é bastante similar ao proposto por Yasuda para os nanotubos de TiO_2 (2,6~2,5nm) isso indica que após vencer a barreira de oxidação criada pelo Ta o sistema se comporta como um substrato puro. Essa análise contraria a proposta de Tsuchiya, et al. 2006, o qual trabalhou com substrato mistos de Ti-Ta e cita que além da resistência a corrosão o Ta possui taxa de dissolução diferente do Ti, fato que origina nanotubos com diâmetros em distribuição bimodal e, portanto, dois diâmetros médios. Os histogramas apresentados no APÊNDICE A1, comprovam que esse fenômeno não foi evidenciado nesta dissertação.

Em seu trabalho Tsuchiya e colaboradores utilizaram a liga Ti-50Ta como substrato, segundo o diagrama de fases das ligas de Ti, essa composição está na região da fase $\alpha+\beta$, o que indica dois diferentes tipos de microestruturas α é hexagonal empacotada (hcp) enquanto que a β é cúbica de corpo centrado (bcc). De modo geral, a fase α pode ser associada a presença do Ti no sistema ao passo que a fase β é atribuída ao Ta, portanto, a fase $\alpha+\beta$ indica que a substituição dos átomos de Ti na célula cristalina do Ta não foi completa. Neste caso, a substituição parcial implica em um número maior de defeitos, e assim os átomos de Ti serão atacados preferencialmente durante o processo de dissolução originando ΔG distintos dentro do mesmo sistema. Como pode ser observado pela equação 17, a energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema é diretamente proporcional ao potencial aplicado. Esse fenômeno resulta nos valores de diâmetros com distribuição bimodal observados por Tsuchiya, et al., 2009.

$$\Delta G = -nFE \quad (17)$$

O item 4.1.1, apresenta a caracterização do substrato utilizado nesta dissertação. Os resultados mostram que o substrato utilizado possui unicamente a fase β , deste modo, é possível afirmar que a substituição dos átomos de Ti na célula cristalina do Ta foi completa garantindo ΔG único ao sistema o que fornece ao substrato Ti-75Ta, comportamento extremamente similar ao evidenciado em substratos de Ti ou Ta de alta pureza. O ΔG único valida o mecanismo reacional proposto (eq. 12 e 13), portanto, é possível afirmar que a formação e dissolução do TiO_2 e do Ta_2O_5 ocorre de forma simultânea.

O principal objetivo do planejamento fatorial proposto foi encontrar as condições de anodização nas quais os nanotubos obtivessem a melhor morfologia para a aplicação como fotocatalisadores. Liu, et al., 2012, afirmam que um bom fotocatalisador para o processo de

water splitting deve possuir poros largos que permitam a entrada dos fótons e grande área superficial para que as reações ocorram em sua superfície. Os resultados obtidos através do planejamento fatorial indicam que as condições experimentais 6 (50V, 30min e 55°C) apresentam o maiores diâmetro obtido (89,48 nm) e comprimento (59,31 μm). Sendo assim, essas condições as melhores obtidas para este trabalho.

4.2. ESTRUTURA CRISTALINA

As propriedades do fotocatalisador dependem da sua estrutura cristalina, uma vez que, os processos de transporte de carga estão diretamente relacionados com a disposição ordenada dos átomos do catalisador. Em comparação a um semicondutor amorfo, um semicondutor cristalino permite uma difusão mais rápida dos portadores de carga (éxcitons). Isso acontece porque o número de defeitos está relacionado com a estrutura cristalina do material, sendo assim, a quantidade de defeitos exerce influência direta na taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos.

É bem sabido que os sistemas anodização formam óxidos amorfos, deste modo, é necessário a realização do tratamento térmico para obtenção de uma ordem de longo alcance na formação de nanotubos cristalinos. É de fundamental importância encontrar a temperatura na qual ocorra a organização dos átomos, mas que ao mesmo tempo não modifique os aspectos morfológicos dos nanotubos. Nesse contexto, os nanotubos sintetizados via anodização nas condições otimizadas (50V, 30min, 55°C) foram submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico por um período fixo de 5h com rampa de aquecimento de 10° C/min. De acordo com a literatura, a transformação do TiO_2 amorfo em TiO_2 anatase ocorre a temperatura de 400°C, ao passo que, a transformação completa do Ta_2O_5 amorfo em cristalino ocorre a 800°C. Desse modo, os NT TiO_2 - Ta_2O_5 foram inicialmente tratados termicamente a 500°C, 600°C e 700°C. Sob essas condições não foram evidenciadas nenhuma reflexão de Bragg característica (APÊNDICE C1, C2 e C3). Por esse motivo, os nanotubos foram submetidos a tratamento térmico nas temperaturas de 750°C, 800°C e 850°C.

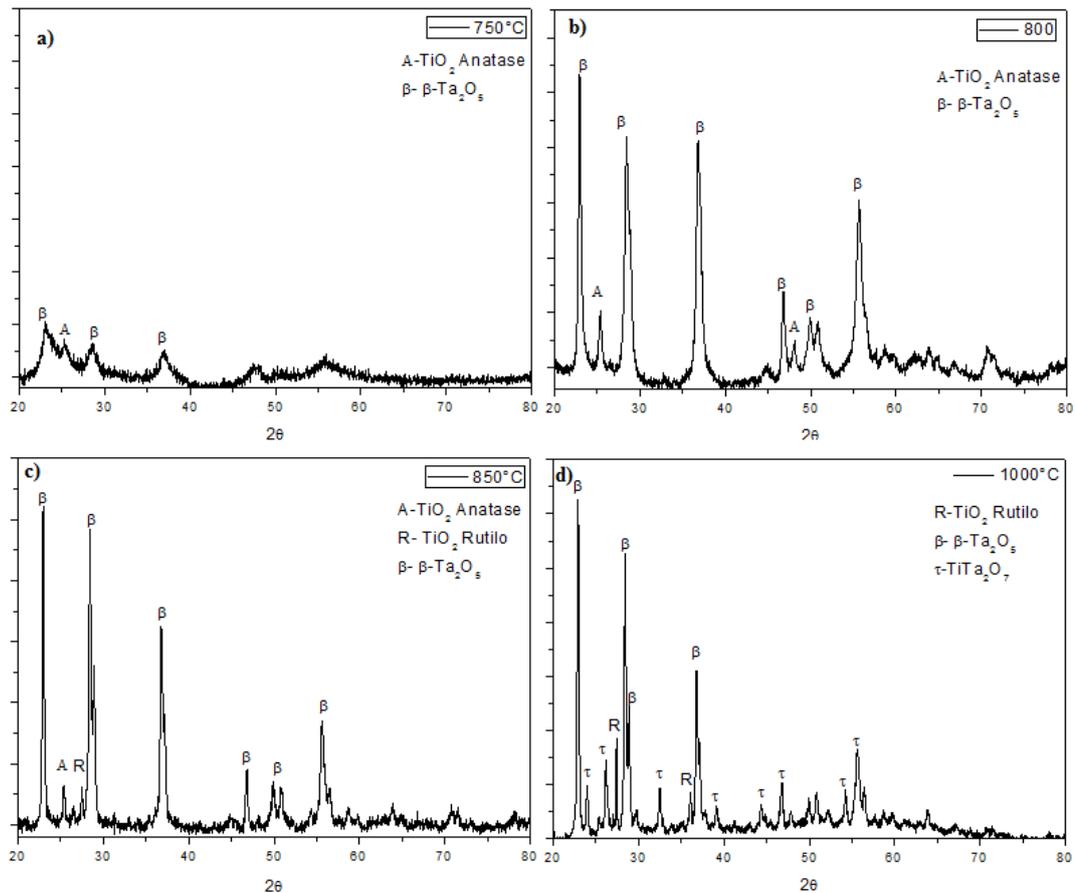


Figura 28- Difratomogramas de raios X para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. a) 750°C b) 800°C c) 850°C d)1000°C.

Os nanotubos tratados termicamente a 750 °C (Figura 27 a) apresentam uma transição da fase amorfa para cristalina, porém em 800°C (Figura 27 b), um maior grau de cristalinidade é observado, o que pode ser identificado pela ausência de um halo amorfo no difratograma e conseqüentemente um significativo aumento no tamanho do cristalito (Tabela 9). Estes resultados foram avaliados em relação aos planos cristalinos (0 0 1) e (1 0 1).

Tabela 9- Tamanho do cristalito obtido para a correspondente temperatura estudada.

Plano	Temperatura (C°)	w (°)	2θ(°)	Tamanho do cristalito (nm)
(0 0 1)	750	1,84	23,46	4,61
	800	0,33	22,94	25,66
	850	0,23	22,94	36,81
(1 0 1)	750	1,41	26,85	6,05
	800	0,39	25,36	21,81
	850	0,27	25,38	31,50

Na Figura 27 b) são identificadas as reflexões de Bragg características para a fase ortorrômbica do Ta_2O_5 representado pelo grupo espacial P21212 em $2\theta = 22,93^\circ, 28,32^\circ, 36,80^\circ, 46,79^\circ, 49,89^\circ, 50,83^\circ, 55,55^\circ$ que correspondem a família de planos (0 0 1), (1 11 0), (1 11 1), (0 0 2), (0 22 0), (0 22 1), (1 11 2). Neste difratograma é possível identificar também a fase tetragonal do TiO_2 anatase situados em $2\theta = 25,35^\circ$ e $48,2^\circ$ correspondente aos planos (1 0 1) e (2 0 0). Deste modo é evidenciado que o sistema estudado necessita de mais energia térmica para a formação da fase TiO_2 anatase. Este comportamento é devido aos átomos Ti e Ta apresentarem raios atômicos similares permitindo a substituição entre si dentro do octaedro, sendo assim, os nanotubos (NT TiO_2 - Ta_2O_5) formados apresentam uma distorção na rede representado pelos defeitos de deslocação. Segundo Wadsley (1961) e Perfler *et al.* (2015), as modificações nos estados de valência dos óxidos metálicos, promove o cisalhamento cristalográfico resultando na formação de planos cristalinos cisalhados em preferência a formação de vacâncias de oxigênio. Este efeito ocasiona o retardamento na formação da fase anatase, que exige um processo difusional dos átomos que neste caso estão limitados pela movimentação de rede em função dos defeitos.

Na Figura 27 c), $850^\circ C$, nota-se a transformação da fase anatase para rutilo, indicada pela menor intensidade do pico situado em $25,38^\circ$, referente ao plano (1 0 1) da anatase, e o surgimento do pico em $27,37^\circ$ referente ao plano (1 1 0) da fase rutilo. Por meio da análise de microscopia eletrônica percebe-se a $800^\circ C$ a estrutura nanotubular permanece inalterada (Figura 29a) enquanto que a $850^\circ C$ os NTs Ta_2O_5 - TiO_2 começam a se romper (Figura 29b). Essa ruptura nas paredes dos NTs é atribuído ao aumento da energia térmica, que acelera a cinética de crescimento dos cristalitos (Tabela 9). A presença da fase rutilo faz com que haja um colapso destes nanotubos, pois o volume da célula cristalina anatase é quase o dobro da rutilo o que faz com os domínios cristalinos sejam menores em comparação aos da fase rutilo permitindo que eles se empilhem formando cristalitos maiores do que as paredes do tubo que possui espessura de aproximadamente 22 nm.

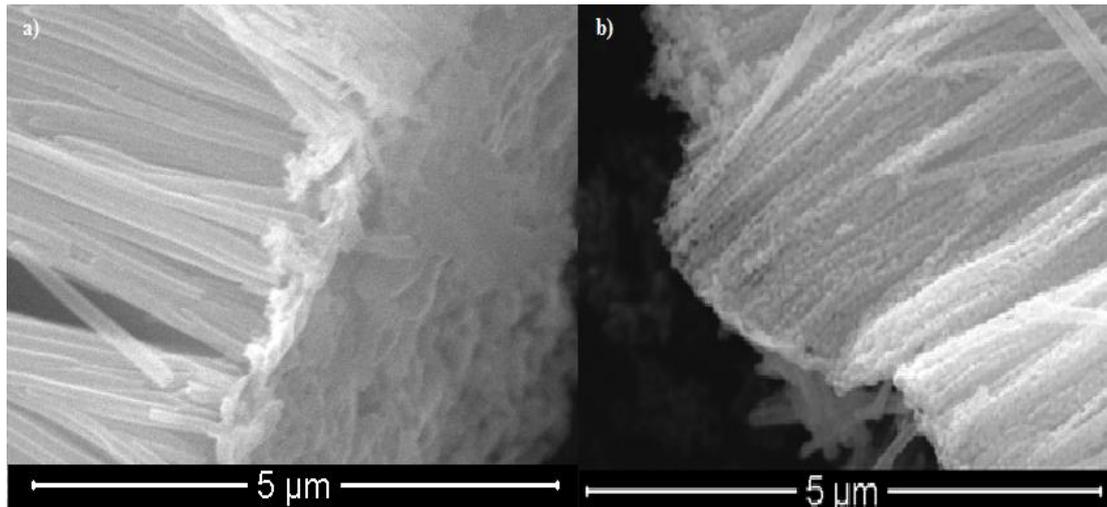


Figura 29- Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ a) 800°C e b) 850°C .

Até a temperatura de 850°C , a substituição dos átomos de Ta na célula cristalina do TiO_2 que daria origem ao TiTa_2O_7 não foi evidenciada. Para promover a formação da fase mista os NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram submetidos ao tratamento térmico a 1000°C por 5 horas. A Figura 27 d, apresenta o difratograma no qual é possível identificar as reflexões de Bragg características para a fase monoclinica do TiTa_2O_7 em $2\theta = 24^\circ; 26,09^\circ; 32,57^\circ; 39,04^\circ; 44,35^\circ$, que correspondem a família de planos $(-1\ 0\ 3)$, $(0\ 0\ 3)$, $(-5\ 1\ 2)$, $(5\ 1\ 1)$, $(0\ 2\ 0)$.

O titanato de tântalo é um óxido raro, pois a sua síntese convencional, que exige temperaturas superiores a 1600°C (PERFLER, KAHLENBERG, *et al.*, 2015). Segundo Haart *et al* (1985), o TiTa_2O_7 possui propriedades fotoeletroquímicas superiores ao TiO_2 , porém o alto custo energético para sua síntese inviabilizou sua aplicação em larga escala. Porém nos últimos anos o advento das baterias de íon Lítio propiciou a busca por novos materiais que suportassem longos períodos sem perda de eficiência, nesse contexto, os óxidos de TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 têm obtido destaque (GUO, YU, *et al.*, 2014).

A Figura 30 mostra as análises de *high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy* (HAADF-STEM), que permitem estudar a movimentação dos átomos de Ti e Ta para a formação das fases cristalinas e do óxido misto TiTa_2O_7 . Como descrito através das análises de DRX, na Figura 30a1 os nanotubos sem tratamento térmico não apresentam ordens de longo alcance, também é possível observar diferenças de contrastes ao longo do tubo, os pontos mais claros correspondem aos átomos de maior número atômico (Ta) enquanto que os mais escuros equivalem aos de menor número atômico. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) permite observar a distribuição desordenada dos átomos de Ta e Ti ao longo dos nanotubos.

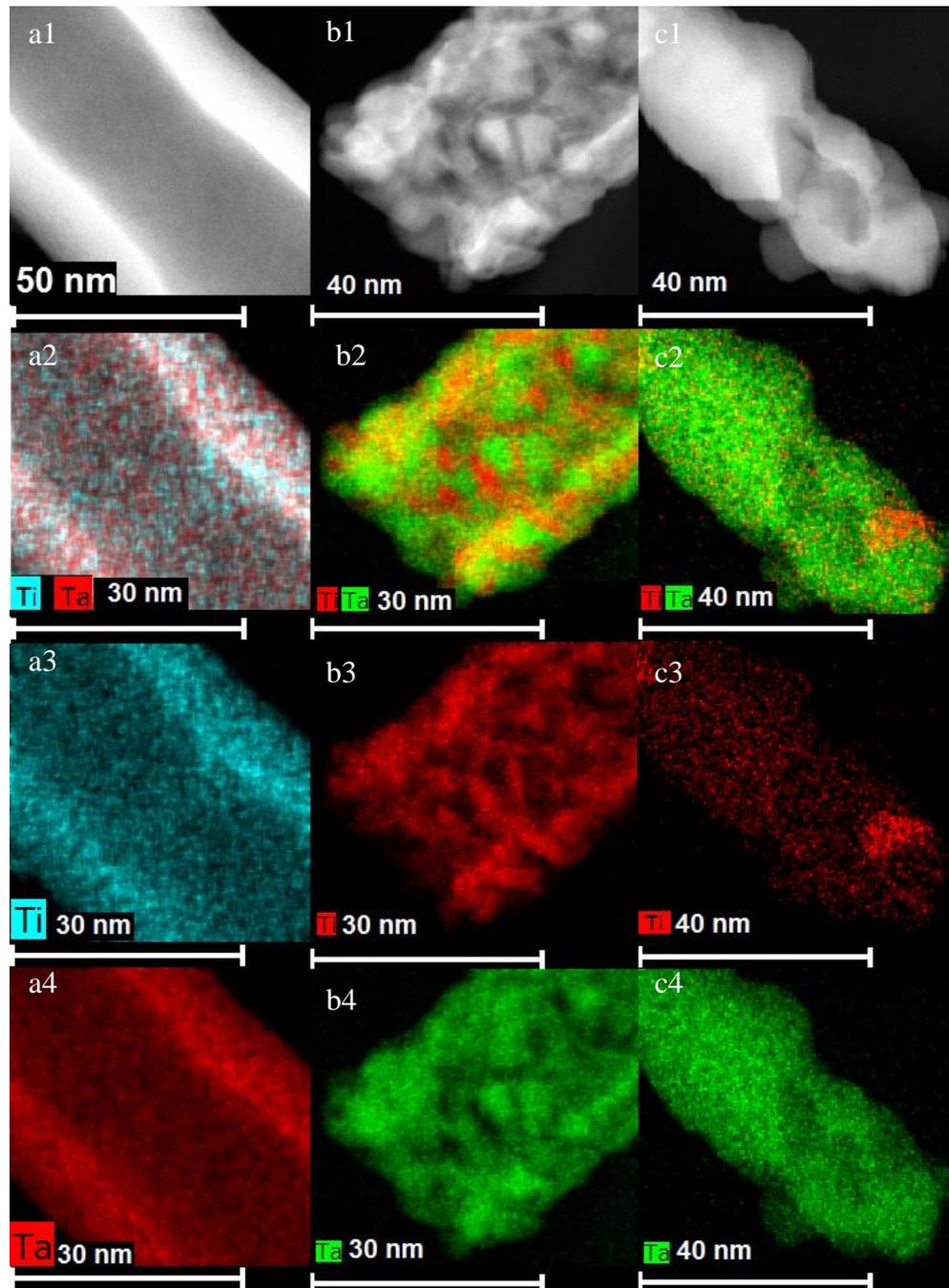


Figura 30- Imagens HAADF a1) como formado b1) 800°C c2)1000°C Mapeamento por EDS dos átomos de Ti e Ta a2,a3,a4) como formado b2,b3,b4) 800°C c2,c3,c4) 1000°C.

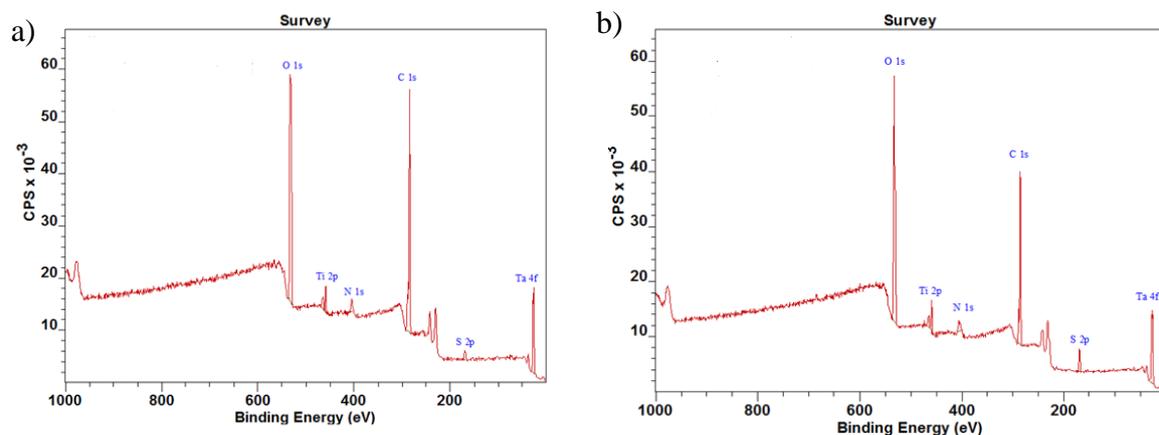
A partir da Figura 30b1, é possível identificar a organização dos átomos e visualizar domínios cristalinos bem definidos caracterizando que a 800°C os nanotubos foram cristalizados. O mapeamento por EDS permite observar uma melhor organização dos átomos ao longo do tubo, nota-se como descrito através das análises de DRX a essa temperatura acontece a sobreposição de planos cristalinos correspondentes ao Ti e ao Ta, também é possível observar uma maior quantidade e Ta.

A temperatura de 1000°C, acontece a formação a substituição dos átomos de Ti no interior da célula cristalina do Ta₂O₅. A Figura 30c, mostra que a 1000°C a estrutura nanotubular foi totalmente destruída, o rompimento das paredes dos nanotubos facilita a aproximação dos átomos de Ta e Ti, esta etapa contribui para a diminuir a energia térmica necessária para a formação da fase substitucional TiTa₂O₇. O mapeamento por EDS (Figuras 30 c2,c3 e c4) demonstra uma estratificação, ou seja, partes muito ricas em Ta e pobre em Ti seguidas de partes ricas em Ti. Esse fenômeno corrobora que a 1000°C o processo de substituição dos átomos está quase completo. Diminuir a temperatura de transformação de fase em 600°C é um grande ganho para o meio acadêmico.

4.3 ANALISE TEXTURAL

4.3.1 Análise Textural: Superfície Química por XPS

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) para analisar a superfície química dos NTs sintetizados em diferentes voltagens e temperaturas tratados termicamente a 800°C. Os resultados de XPS para as amostras 1,2,5 e 6 são mostrados na Figura 31, uma vez q o tempo de anodização não altera a composição química dos nanotubos. Para todas as condições de anodização o sinal do carbono C 1s está presente nos espectros de XPS. Nenhuma metalização foi realizada nas amostras antes das medidas de XPS, consequentemente o sinal C 1s aparece devido a uma contaminação contendo carbono de uma fonte externa, podendo ser carbono do ambiente ou proveniente do eletrólito de anodização.



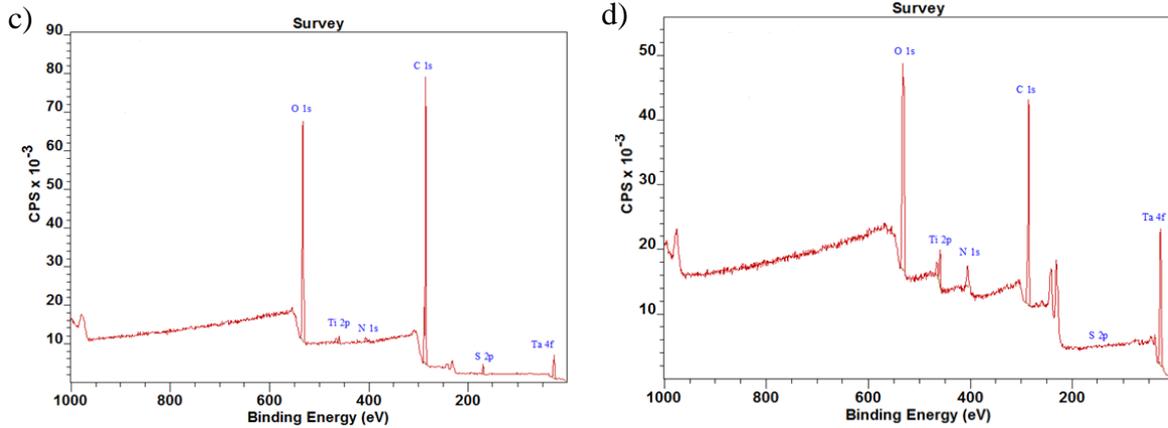


Figura 31- Espectros de XPS dos NTs sintetizados de acordo com o a) exp. 1 b)exp. 2c)exp. 5 d) exp. 6 tratados a 800°C

Também é possível notar grande presença da espécie S 2p nas amostras o que pode ser atribuído ao eletrólito utilizado (H_2SO_4). A contaminação por carbono e enxofre é comum para esse tipo de amostra e normalmente o C 1s aparece na forma de CO_2 e o S 2p na forma de SO_2 . As quantificações dos elementos químicos presentes estão resumidas na Tabela 10.

Tabela 10- Resultado da quantificação dos átomos presentes na superfície química obtido pela técnica de XPS.

Amostras	Condições de Anodização			Superfície Química (%)			
	V (V)	t (min)	T (°C)	Ta 4f	Ti 2p	O 1s	Ta/Ti
1	30	30	25	3,48	1,20	28,01	2,90
2	50	30	55	4,02	1,59	33,84	2,53
5	30	30	25	0,93	0,39	23,04	2,38
6	50	30	55	6,10	1,77	29,25	3,44

Sendo assim, pode-se assumir que os percentuais das amostras constituídas por Ta_2O_5 e TiO_2 podem ser calculados a partir da equação 18. Onde X_{Ta} é a porcentagem de Ta_2O_5 na amostra e N é a razão entre Ta/Ti.

$$X_{Ta} = \frac{0,33N}{(0,29 + 0,33N)} \quad (18)$$

A Tabela 11 apresenta as porcentagens de Ta_2O_5 e TiO_2 para cada uma das condições experimentais propostas. Nota-se que o pentóxido de Tântalo apresenta valor médio de 76,36% variando em 2,91% entre as quatro amostras. Essa variação pode ser atribuída a

grande quantidade de contaminantes indicados na Figura 31, visto que esta é uma análise semi quantitativa e dependerá dos valores de Ta e Ti obtidos. O grande exemplo é a amostra 6 que não apresenta pico relativo ao S 2p e apresenta o maior valor de Ta₂O₅.

Tabela 11- Quantificação das porcentagens dos óxidos presentes nas amostras.

Amostra	Ta ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)
1	77,2	22,8
2	74,7	25,3
5	73,5	26,5
6	80,1	19,9

Desse modo, é possível afirmar que as variações nas condições de anodização não alteram a composição química dos nanotubos. Nota-se que o valor médio de 76,36% é muito próximo do valor de Ta presente no substrato (74,76%) comprovando que a composição da camada de óxido nanoestruturada segue a composição da liga de origem. Esse resultado corrobora com o obtido por Wei, et al., 2010, que observou o mesmo comportamento para liga Ti-35Ta.

4.3.2 Análise Textural: Área Superficial Específica

Para comprovar que a otimização dos parâmetros de processo de fato gerou um ganho na área superficial dos nanotubos sintetizados, foi realizada a análise de adsorção e dessorção de N₂. A Figura 32, apresenta a isoterma de adsorção e dessorção obtida para os nanotubos sintetizados a 50V, 30min e 55°C, após o tratamento térmico a 800°C.

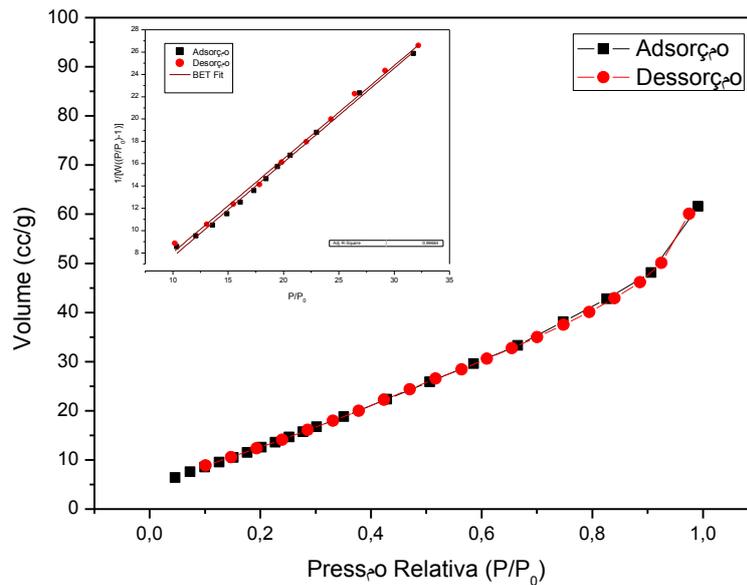


Figura 32- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os NT sintetizados nas condições ótimas.

A partir da Figura 32, nota-se a ausência de histerese. A presença ou falta de histerese numa isoterma está relacionado com a geometria e tamanho dos poros responsáveis pelo processo de evaporação e condensação de N_2 sobre sua superfície. Existe uma relação direta na condensação e evaporação do gás na superfície dos poros. Por exemplo, a condensação de N_2 ocorre mais facilmente em poros menores, devido a maior proximidade das moléculas de gás causando maior força de atração (WEI, XIONG, *et al.*, 2016) (WEI, ZHANG, *et al.*, 2016). Como observado pelas imagens de MEV os nanotubos formados possuem diâmetro médio de aproximadamente $90 \mu m$, portanto, são considerados materiais macroporosos. Esse tipo de poro possui a isoterma de BET (Anexo 7) tipo III como característica, na qual, observa-se a ausência de histerese. Através do método de BET foi possível determinar que os nanotubos sintetizados possuem $62 m^2/g$ de área superficial. A Tabela 12, compara o valor de área superficial obtido nesta dissertação, sob as condições ótimas, com trabalhos da literatura que utilizaram o mesmo tipo de síntese e o mesmo tratamento térmico.

Tabela 12- Comparativo entre a área superficial dos NT TiO₂-Ta₂O₅ com valores da literatura.

Amostra	Tratamento Térmico(°C)	S _{BET} (m ² /g)	Referência
NT TiO ₂ -Ta ₂ O ₅	800	62	Este trabalho
NT Ta ₂ O ₅	800	19	Gonçalves,2012
NT TiO ₂	800	11	Bashir, et al.,2015
NT TiNb ₂ O ₇	800	12	de Holanda, 2016
NP TiO ₂ P25	Comercial	46	D'Elia, et al., 2011

Como pode ser observado, a amostra NT TiO₂-Ta₂O₅ possui área superficial significativamente superior às amostras similares encontradas na literatura. Deste modo, o processo de otimização dos parâmetros de processo se prova extremamente eficiente, uma vez, que os nanotubos obtidos possuem área superficial superior a evidenciada por D'Elia, et al.(2011) para as nanopartículas comerciais P25, as quais, são amplamente utilizadas nos mais diversos processos fotocatalíticos.

Além do ganho na área superficial, o processo de otimização se mostrou eficiente em relação ao rendimento da massa de amostra obtida por síntese. Devido ao fato de existir apenas um eletrodo da liga Ti-75Ta, aumentar o rendimento de nanotubos obtidos por síntese tornou-se um fator primordial para o andamento desta dissertação. Os nanotubos sintetizados a 50V, 30min e 55°C possuem rendimento médio de 20 mg por ciclo, enquanto que os nanotubos sintetizados a 30V, 30min e 55°C, por exemplo, apresentaram rendimento de 8 mg por ciclo o que inviabilizou as análises de adsorção e dessorção de N₂ para todas as condições testadas.

4.4 ESTRUTURA ELETRÔNICA

Para que o processo de *water splitting* em único catalisador ocorra é necessário que o fotocatalisador atenda os pré-requisitos eletrônicos básicos. O catalisador deve possuir uma região proibida entre as bandas de valência (BV) e condução (BC) igual ou superior a 1,23 eV (*band gap*). Desse modo, apenas os semicondutores podem ser aplicados para esse fim. Outro ponto fundamental, é que as bandas devem estar bem posicionadas, ou seja, a banda de valência deve estar posicionada em um potencial de redução menor que o necessário para

oxidar a H₂O em O₂ (-1,23eV) enquanto que a banda de condução deve estar posicionada em um potencial de redução superior ao potencial de redução do H⁺ em H₂ (0 eV). Esses pré-requisitos limitam os fotocatalisadores a um pequeno grupo de semicondutores entre eles estão o TiO₂ e Ta₂O₅ (MAEDA, 2011). O *band gap* indica qual a região do espectro solar o semicondutor absorve, através da equação para a energia do fóton (eq. 19) percebe-se que o *band gap* é inversamente proporcional ao comprimento de onda absorvido.

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (19)$$

A banda de absorção dos semicondutores pode ser determinada através da técnica de reflectância difusa. Para determinar a região do espectro absorvido pelo semicondutor as medidas óticas de reflectância difusa (R%) são convertidas no fator de resposta F(R) a partir da função de Kubelka-Munk representado pela equação:

$$F(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (19)$$

Onde R é a reflectância num comprimento de onda específico, α e S são os coeficientes de absorção e de dispersão. O coeficiente S foi assumido como sendo comprimento de onda independentemente do tamanho das partículas, pois a considerasse que a amostra tem uma boa homogeneidade (LYUBINA e KOZLOVA, 2012). Vale ressaltar que a conversão de R% em F(R) é realizada pelo *software* do próprio equipamento.

Desse modo, a fim de determinar o *band gap* dos NT TiO₂-Ta₂O₅ e do óxido misto TiTa₂O₇ sintetizados por oxidação anódica a 50V, 30min e 55°C, e realizar um comparativo com o *band gap* dos nanotubos de Ta₂O₅ e TiO₂ sintetizados pelo mesmo método, foram realizadas medidas de espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis. A Figura 33, apresenta as curvas de F(R) vs comprimento de onda para as diferentes amostras.

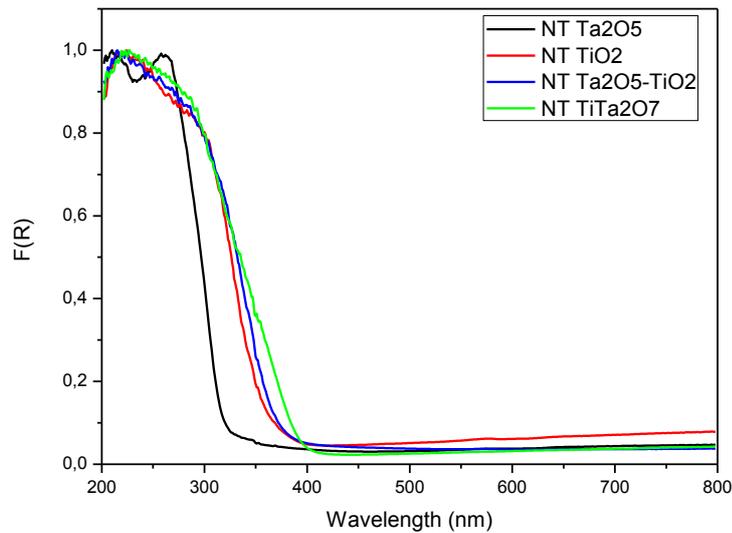


Figura 33- Espectros de F(R) em função do comprimento de onda absorvido.

Inicialmente, nota-se que a amostra NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ possui comportamento bastante similar ao obtido para os NT TiO_2 . Deste modo a amostra sintetizada nessa dissertação possui um ganho em termos de comprimento de onda absorvido quando comparado aos NT Ta_2O_5 . Este ganho no espectro de absorção, pode ser atribuído ao processo de fotoinjeção de elétrons comum ao sistema de combinação entre semicondutores (PARK, CHOI e HOFFMANN, 2008). Neste processo, os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução do semiconductor de maior energia, porém, a banda de condução como Ta_2O_5 está posicionada a um nível energia superior a banda de condução do TiO_2 e os elétrons da BC do Ta_2O_5 são injetados na BC do TiO_2 (Figura 34). Esse processo, faz com que o *band gap* da amostra NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ fique muito próximo do *band gap* do TiO_2 . Apesar do ganho na absorção do espectro a amostra NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ continua absorvendo os fótons da região ultravioleta.

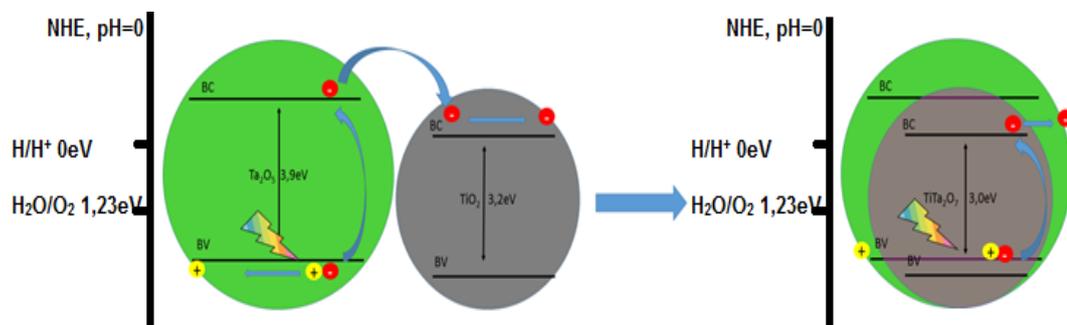


Figura 34- Representação das transições eletrônicas ocorrentes nos NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e no óxido misto TiTa_2O_7 .

Como apresentado na Figura 33, a banda de absorção do TiTa_2O_7 se inicia em 405nm o que representa um ganho com relação aos NT TiO_2 - Ta_2O_5 , pois o novo óxido começa a absorver fótons na região do espectro visível ($\lambda > 402\text{nm}$). Esse resultado é similar ao relatado por Haart *et al.* (1985). Esse ganho pode ser atribuído a combinação das bandas do Ta_2O_5 com as do TiO_2 (Figura 34).

A partir do espectro de absorção é possível determinar o *band gap* ótico dos semicondutores. Para tal conversão é necessário definir qual tipo de transição eletrônica está acontecendo, se é uma transição direta ou indireta. Para os semicondutores puros (TiO_2 e Ta_2O_5) não há um consenso sobre qual tipo de transição ele possuem, porém, sabe-se que elas podem ocorrer de forma conjunta (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012). No caso da amostra NT TiO_2 - Ta_2O_5 está sendo proposto uma transição indireta, deste modo, visando padronizar os valores obtidos das 4 amostras analisadas, para todos os *band gaps* foram admitidas transições indiretas. O método consiste em correlacionar o $F(R)^n \sim E$, onde n é o fator de correlação e possui o valor de $\frac{1}{2}$ para transições indiretas.

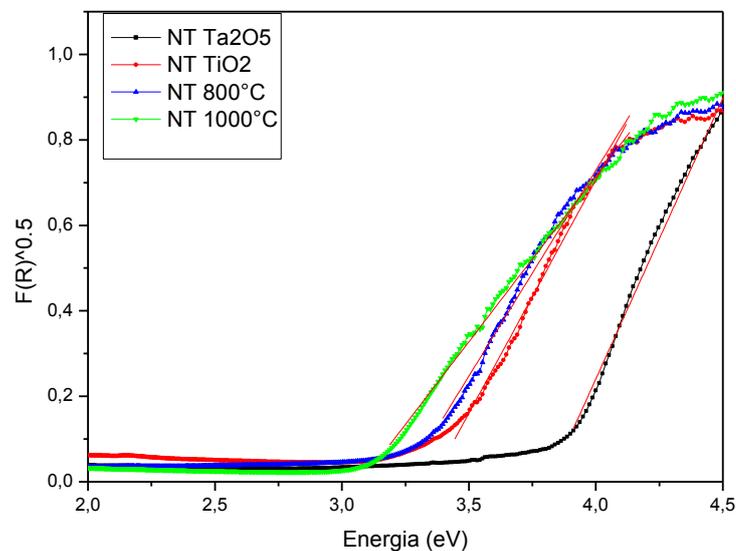


Figura 35- Construção da reta tangente a curva $F(R)$ vs E .

Como apresentado na Figura 35, foram feitas regressões na região de linearidade das curvas e assim obtidas equações que permitem determinar o ponto em que esta tangente à curva corta o eixo das abscissas (Energia, eV) definindo assim, o valor dos *band gaps* óticos dos semicondutores. A Tabela 13, apresenta os valores obtidos para as diferentes amostras.

Tabela 13-Valores obtidos para os *band gap* dos fotocatalisadores estudados.

Amostra	<i>Band Gap</i> (eV)	Ajuste (R ²)
NT TiO ₂ -Ta ₂ O ₅	3,29	0,9969
NT Ta ₂ O ₅	3,81	0,9901
NT TiO ₂	3,38	0,9949
TiTa ₂ O ₇	3,08	0,9965

É sabido da literatura que o TiO₂ possui *band gap* de 3,2eV e que o Ta₂O₅ possui *band gap* de 3,9 eV. Através da Tabela 13, nota-se que houve pequenas oscilações nesses valores o que pode ser atribuído a diversos fatores como o grau de cristalinidade da amostra e a morfologia dos materiais, porém, os resultados condizem com a variação observada na literatura. Nota-se que a amostra NT TiO₂-Ta₂O₅ possui *band gap* inferior aos NT TiO₂ o que pode ser atribuído a presença da fase rutilo do TiO₂ na amostra NT TiO₂-Ta₂O₅. A fase rutilo possui *band gap* padrão de 3,0eV e banda de condução em um nível mais baixo o que contribui para mais uma transição eletrônica indireta. Esse fato foi relatado por López & Gómez, 2012, durante o estudo das nanopartículas comerciais P25 que possuem 25% de rutilo em sua estrutura cristalina, os autores obtiveram um *band gap* de 3,15 eV para este material.

O TiTa₂O₇ possui *band gap* de 3,08 eV, esse resultado permite propor que após a hibridização dos óxidos a banda de valência do está em posição similar a BV do Ta₂O₅, enquanto que a BC é similar a banda de condução do TiO₂. Esse movimento (Figura 33) reduz o *band gap* do TiTa₂O₇.

Os *band gap*'s de 3,29eV e 3,08 credenciam as amostras NT TiO₂-Ta₂O₅ e TiTa₂O₇ como potenciais fotocatalisadores para reação de *water splitting*. Os fatores já avaliados como excelente morfologia e estrutura cristalina tornam estes materiais muito promissores. Por fim, foram realizados testes de estabilidade visando a aplicação deste material na fotogeração de H₂.

4.5 FOTOGERAÇÃO DE H₂

Os processos fotocatalíticos são amplamente utilizados em processos oxidativos avançados, isso acontece, pois, o O₂ atmosférico é facilmente reduzido pelos elétrons

excitados na banda de condução do fotocatalisador (Figura 36). Deste modo, os processos oxidativos são amplamente utilizados na degradação de poluentes orgânicos (MAEDA, 2011).

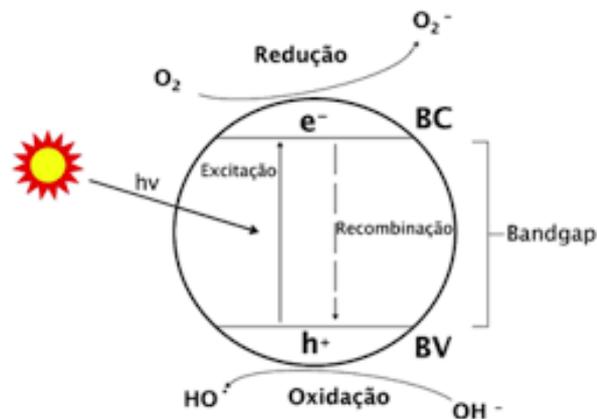


Figura 36- Esquema representativo do processo de fotooxidação.

Este processo ocorre de maneira espontânea, porém o objetivo do presente trabalho é a fotogeração de H_2 a partir da água, deste modo, o processo de redução do O_2 deve ser evitado. Portanto, algumas condições precisam ser bem definidas. Inicialmente todo o O_2 deve ser removido do sistema, deste modo, o reator passa por um processo de purga com argônio antes do início das reações. Como é bem sabido, a água não é um bom doador de OH^- , assim, é comum utilizar os chamados agentes de sacrifício como doadores evitando o processo de recombinação dos éxcitons (Figura 36). Neste experimento foi utilizada solução aquosa de glicerol como agente de sacrifício. O glicerol foi o agente escolhido por ser estável em água, possuir três hidroxilas em sua estrutura, e pela possível formação de coprodutos de alto valor agregado a partir da sua oxidação (CLARIZIA, SPASIANO, *et al.*, 2014).

A atividade fotocatalítica dos NT $TiO_2-Ta_2O_5$ e do $TiTa_2O_7$ foi avaliada pela fotogeração de hidrogênio através do processo de *water splitting* numa solução contendo os fotocatalisadores em pó e solução de glicerol 6 m/v%, na relação massa/solução de 1 mg/mL, num volume total de 15 mL.

A Figura 37, mostra um gráfico comparativo entre o H_2 fotogerado após 5 horas de irradiação de diferentes fotocatalisadores. Todos os experimentos foram feitos no sistema de triplicatas.

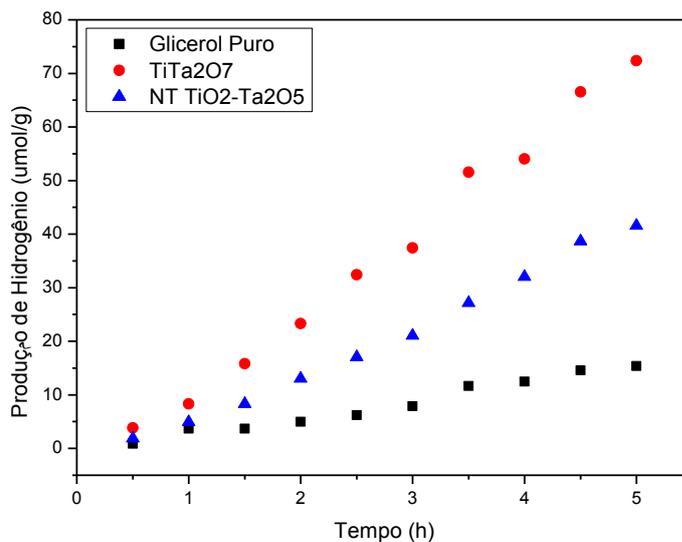
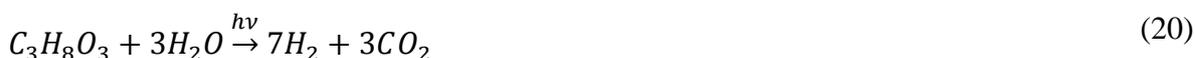


Figura 37- Evolução do Hidrogênio produzido em função do tempo.

A partir da Figura 37, nota-se que o glicerol mesmo sem a presença de um fotocatalisador gera hidrogênio quando submetido à radiação solar. Esse resultado evidencia que o glicerol cumpre bem o papel de doador de OH^- dando o indicio de que a reação global do sistema proposto se resume a eq.20.



Porém os cromatogramas (APÊNDICE B1) não evidenciaram a geração de outros gases além do H_2 e N_2/O_2 residuais. Esse fato mostra que a equação 20 não foi completa, portanto apenas as primeiras etapas do mecanismo reacional devem ter ocorrido no período de tempo proposto para o experimento. Ainda na Figura 37, o TiTa_2O_7 aumenta a fotogeração de H_2 em 4,7 vezes quando comparado ao glicerol sem catalisador e aumenta em 1,74 vezes quando comparado a mistura de óxidos NT TiO_2 - Ta_2O_5 . O aumento significativo em comparação ao branco comprova que o TiTa_2O_7 possui excelente atividade fotocatalítica. O resultado em relação a mistura dos óxidos comprova que o TiTa_2O_7 possui propriedades fotoeletroquímicas superiores ao TiO_2 e ao Ta_2O_5 , como observado por Haart *et al* (1985).

Como já mencionado, processo de fotogeração de H_2 é dividido em três etapas: (I) excitação formação dos pares elétrons/buracos a partir da absorção dos fótons; (II) difusão das cargas até a superfície do material onde irão ocorrer as (III) reações de oxirredução. Como pode ser observado no item 4.4. Estrutura eletrônica, o TiTa_2O_7 possui *band gap* inferior aos NT TiO_2 - Ta_2O_5 , desse modo, absorve uma maior quantidade de fótons. Outro fator importante

é que apesar do rompimento das paredes durante a síntese do $TiTa_2O_7$, a morfologia alonga dos tubos continua presente isso faz com que o óxido misto continue com o principal ganho das estruturas nanotubulares do NT $TiO_2-Ta_2O_5$ que é criar um corredor para os elétrons fotogerados. Deste modo, as nanoestruturas alongadas (tubos, fios, varas) diminuem o número de defeitos no *bulk* de óxidos cristalinos o que diminui a taxa das reações de recombinação (eq. 21).



Visando a utilização dos sistema de fotogeração de H_2 em larga escala, foi desenvolvida a equação de STH (*Solar To Hydrogen*, eq. 22) que mensura a eficiência de conversão da energia solar incidente em H_2 fotogerado. Onde, r_{H_2} é a taxa de geração de H_2 , ΔG é a energia livre de gibbs para a reação de *water splitting*, P_{inc} é a potência de radiação solar incidente e A_{reator} é a área da janela de quartzo do reator.

$$STH = \frac{r_{H_2} \cdot \Delta G}{P_{inc} \cdot A_{reator}} \quad (22)$$

A Tabela 14, apresenta os valores de STH encontrados para os fotocatalisadores estudados nesta dissertação e para a mistura física de óxidos comerciais (MF $TiO_2-Ta_2O_5$), a proporção da mistura segue o resultado obtido através da análise de XPS.

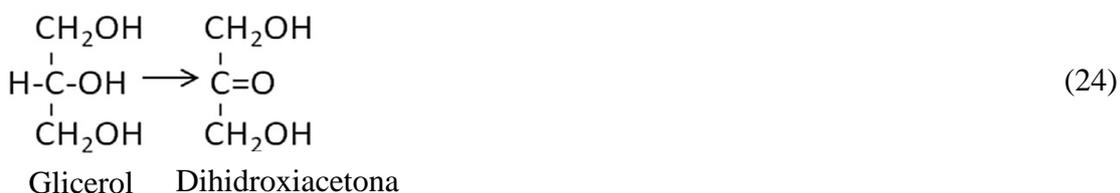
Tabela 14- Resultados de STH para as amostras estudadas.

Amostra	STH
MF $TiO_2-Ta_2O_5$	0,040%
NT $TiO_2-Ta_2O_5$	0,062%
$TiTa_2O_7$	0,095%

Os resultados de eficiência demonstram que os novos catalisadores possuem grande vantagem se comparados aos óxidos comerciais. Apesar do aparente baixo resultado, os valores de STH apresentados são bastante significativos uma vez que os óxidos estudados não passaram por nenhuma modificação, como dopagem com N_2 ou adição de nanopartículas metálicas, técnicas comumente utilizadas para a absorção do espectro visível e que melhoram significativamente a eficiência do processo. Deste modo, $TiTa_2O_7$ puro apresenta eficiência

de 0,095% é um grande resultado, uma vez que se considerarmos que apenas a radiação ultravioleta o valor de eficiência sobe para 1,88%.

Para comprovar a reação de oxidação do glicerol foram realizadas análises de CLAE da fase líquida antes e após um ciclo de 5h. Os cromatogramas mostram a conversão de glicerol em produtos foi de 0,47%. Também é possível identificar a formação de pequenas quantidades de dihidroxiacetona (0,436 g/L), que é um composto de interesse comercial por ser utilizado como principal reagente na formulação de bronzeadores artificiais. Assim, comprava-se que a oxidação do glicerol segue o mecanismo proposto por Montini, et al., 2011.



O mecanismo proposto confirma a contribuição do glicerol como doador de H^+ para o meio reacional, o que favorece a reação de redução do H^+ à H_2 aumentando a taxa de geração de hidrogênio. A formação deste coproduto enaltese o experimento proposto por tornar viável a formação de dois 2 produtos (H_2 e dihidroxiacetona) de elevado valor agregado de maneira sustentável e limpa.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A presente dissertação de mestrado propôs a síntese de nanotubos formados sob a liga Ti-75Ta via anodização. Através do planejamento fatorial proposto foi possível controlar a morfologia das nanoestruturas formadas e estimar os efeitos que modificações no potencial aplicado, tempo de processo e temperatura do eletrólito exercem sobre os nanotubos. O campo elétrico gerado e o comprimento dos nanotubos possuem relação direta, de modo que quanto mais intenso for o campo mais longo serão os nanotubos. Porém, dependendo da velocidade de dissolução o tempo de processo passa a ser fator determinante no comprimento. O diâmetro se mostrou diretamente proporcional ao potencial aplicado, o modelo proposto indica que para voltagens inferiores a 17V as nanoestruturas não serão formadas.

O estudo da cinética de transformação de fase cristalina permitiu determinar a temperatura ideal no tratamento térmico sem que as nanoestruturas fossem afetadas. Através das análises de DRX foi possível identificar as fases cristalinas que compõem a camada de óxido e avaliar o comportamento das novas estruturas cristalinas ao tratamento térmico. A temperatura de 800°C se mostrou a ideal por permitir a cristalização dos óxidos sem danos as estruturas, por sua vez, na temperatura de 850°C apesar dos nanotubos apresentarem maior cristalinidade os cristalitos da fase ortorrômbica (37nm) e tetragonal (32nm) superaram a espessura da parede dos tubos (20nm) o que ocasionou o colapso destas estruturas.

Após o tratamento térmico a 1000°C por 5h foi possível obter o óxido misto $TiTa_2O_7$, óxido comumente obtido a temperaturas de 1600°C. Os difratogramas de DRX comprovaram a formação do óxido misto enquanto que as imagens de microscopia eletrônica de transmissão permitiram observar a movimentação dos átomos de Ti e Ta para a obtenção da fase mista. A menor quantidade de energia térmica para a obtenção do titanato de tântalo pode ser atribuída ao rompimento das paredes dos nanotubos o que facilitou a movimentação dos átomos.

O planejamento fatorial permitiu encontrar as condições de síntese, nas quais, foram obtidos o maior rendimento em massa de nanotubos e maior área superficial específica. O valor de 62 m²/g obtido pelo método de BET é significativamente superior aos valores evidenciados na literatura. As análises de XPS permitiram identificar que não houve formação de óxido preferencial devido às alterações no potencial e na temperatura, esse resultado comprova o mecanismo reacional proposto e a hipótese de que, apesar do substrato ser misto (Liga Ti-75Ta), o processo de anodização possui ΔG único, desse modo, todas as modificações dos parâmetros alteram o sistema como um todo, similar ao comportamento da

oxidação anódica em substratos puros. Através do XPS foi possível identificar os orbitais Ta 4f, Ti 2p e O 1s o que permitiu quantificar a composição dos nanotubos (76,36% Ta₂O₅) que seguiu a composição do substrato.

O *band gap* dos semicondutores foram determinados através da extrapolação de Kubelka-Munk. O TiTa₂O₇ apresentou o menor valor de *band gap* (3,08 eV) o que faz com que esse material passe a absorver uma pequena região do espectro visível ($\lambda < 402$ nm). Este valor de *band gap* é próximo ao do TiO₂ indicando que a transição eletrônica ocorre preferencialmente entre os orbitais O 2p \rightarrow Ti 3d.

Os nanotubos de TiO₂-Ta₂O₅ e o TiTa₂O₇ foram testados como catalisadores da reação de *water splitting*. O óxido misto apresentou melhor desempenho obtendo eficiência de 1,88% para a conversão dos raios ultravioleta em H₂, resultado bastante significativo assumindo que o TiTa₂O₇ foi utilizado puro. O melhor desempenho do titanato de tântalo pode ser atribuído a manutenção da morfologia alonga e a melhor absorção dos fótons na região do ultravioleta.

Os fotocatalisadores desenvolvidos nesta dissertação podem atuar como fotoanodo e ser utilizados em outros sistemas como as células fotoeletroquímicas e células *Tandem* que possuem eficiência de conversão da energia solar em H₂ muito superior a do *water splitting*. O processo das células *Tandem* consiste em montar um sistema similar a eletrólise convencional, porém no lugar os eletrodos metálicos são utilizados fotoeletrodos composto por semicondutores. Outra grande vantagem das células *Tandem* é a separação dos compartimentos, no cátodo ocorre a redução e, portanto, a geração de H₂ enquanto que no ânodo ocorre a oxidação permitindo a degradação de compostos orgânicos. Nesse contexto, a utilização do glicerol é extremamente viável por propiciar a geração de dois produtos de alto valor agregado.

Em especial o TiTa₂O₇ possui características interessantes como boa condutividade e longos períodos sem desativação. As baterias de íon Lítio possuem como principal complicação a formação de uma camada de óxido passiva nos eletrodos de grafite o que diminui o seu tempo de vida. Por ser um óxido o titanato de tântalo não apresenta esse problema, porém possui condutividade significativamente inferior ao grafite, essa diferença pode ser diminuída com a utilização de nanoestruturas.

REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTIS, et al. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 656-682, 2014.
- AHMAD, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015.
- ALLAM, N. K.; ALAMGIR, ; EL-SAYED, M. A. Enhanced Photoassisted Water Electrolysis Using Vertically Oriented Anodically Fabricated Ti-Nb-Zr-O Mixed Oxide Nanotube Arrays. **ACS Nano**, v. 4, p. 5819–5826, 2010.
- ALTENER. **Energia Fotovoltaica - Manual sobre tecnologias, projecto e instalação**. Rio de Janeiro: DGS, v. 1, 2004.
- ALTOMARE, M. et al. Ta-Doped TiO₂ Nanotubes for Enhanced Solar-Light Photoelectrochemical Water Splitting. **Chemistry a European Journal**, v. 19, p. 5841 – 5844, 2013.
- BALL, ; WEEDA,. The hydrogen economy e Vision or reality? **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 7903-7919, 2015.
- BASHIR, S.; WAHAB, ; IDRIS,. Synergism and photocatalytic water splitting to hydrogen over M/TiO₂ catalysts: Effect of initial particle size of TiO₂S. **Catalysis Today**, v. 240, p. 242–247, 2015.
- BERR, M. J. et al. Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 2239031-3, Maio 2012. ISSN 0003-6951.
- BHANDARI, R.; TRUDEWIND, C. A.; ZAPP, P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 85, p. 151-163, 2013.
- BHOLA, S. M.; MISHRA,. Effect of pH on the Electrochemical Properties of Oxides formed over β – Ti-15Mo and Mixed Ti-6Al-4V Alloys. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 7075 - 7087, 2013.

BP GLOBAL. Statistical Review of World Energy. **BP**, Junho 2016. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 21 Outubro 2016.

BRAINER, J. E. N. et al. Oxidation Of Glycerol Into Fine Organic Acids: Catalyst Selection And Kinetic Evaluation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 913 - 923, 2014.

CAPELLATO, et al. Fibroblast functionality on novel Ti/30Ta nanotube array. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 2060–2067, 2012.

CHEN, W. T. et al. The role of CuO in promoting photocatalytic hydrogen production over TiO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 15036-15048, 2013.

CHOE, H.-C. Nanotubular surface and morphology of Ti-binary and Ti-ternary alloys for biocompatibility. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 4652–4657, 2011.

CLARIZIA, L. et al. Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 16812-16831, 2014.

D'ELIA, D. et al. Impact of three different TiO₂ morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14360-14373, 2011.

DA SILVA, P. M. **Nanotubos de TiO₂ Aplicados a Geração de H₂ a partir da Fotólise da Água**: Desenvolvimento de Novas Metodologias de Impregnação de Co-catalisadores Metálicos. Porto Alegre: UFRGS, 2013.

DE HOLANDA, L. C. **Síntese De Nanotubos A Partir Da Liga Ti-70Nb Pelo Método De Anodização Aplicados À Fotogeração De H₂**. Recife. 2016.

DOMEN, K. et al. Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO–SrTiO₃ catalyst. **Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications**, v. 12, p. 543-544, 1980.

FALCÃO, V. D. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe**. IME. Rio de Janeiro, RJ. 2005.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GONÇALVES, R. et al. Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 14022–14030, 2012.

GONÇALVES, R. V. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: Um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio**. UFRGS. Porto Alegre. 2012.

GONÇALVES, R. V. **Síntese E Aplicação De Nanotubos De Óxido De Tântalo Fabricados Por Anodização: Um Promissor Fotocatalisador Para Fotogeração De Hidrogênio**. Porto Alegre. 2012.

GREWE, ; MEGGOUH, ; TÜYSÜZ, H. Nanocatalysts for Solar Water Splitting and a Perspective on Hydrogen Economy. **Chemistry an Asian Journal**, v. 11, p. 22 – 42, 2016.

GRIMES, C.; VARGHESE, O.; RANJAN, S. **Light, Water, Hydrogen (the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis)**. 1^a. ed. New York: Springer, 2008.

GUO, B. et al. A long-life lithium-ion battery with a highly porous TiNb₂O₇ anode for large-scale electrical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 2220–2226, 2014.

GUO, et al. A long-life lithium-ion battery with a highly porous TiNb₂O₇ anode for large-scale electrical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 2220–2226, Março 2014.

HAART, L. G. J. D.; BOESSENKOO, H. J.; BLASSE, G. Photoelectrochemical properties of Titanium Niobate (TiNb₂O₇) and Titanium Tantalate (TiTa₂O₇). **Materials Chemistry and Physics**, v. 13, p. 85-90, 1985.

HECIAK, A. et al. Cu-modified TiO₂ photocatalysts for decomposition of acetic acid with simultaneous formation of C1 e C3 hydrocarbons and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140, p. 108-114, 2013.

HORWOOD, C.; EL-SAYED, H.; BIRSS, V. Precise electrochemical prediction of short tantalum oxide nanotube length. **Electrochimica Acta**, v. 91-97, p. 132, 2014.

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 128, p. 85–101, 2014.

JANG, S.-H. et al. Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti–Nb alloys. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 5038–5043, 2009.

JEONG, Y.-H. et al. Control of nanotube shape and morphology on Ti–Nb(Ta)–Zr alloys by varying anodizing potential. **Thin Solid Films**, v. xx, p. xx, 2014.

KATO, ; KUDO,. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂. **Chemical Physics Letters**, v. 295, p. 487-492, 1999.

KIM, E.-S. et al. Formation of titanium dioxide nanotubes on Ti–30Nb–xTa alloys by anodizing. **Thin Solid Films**, v. 549, p. 141–146, 2013.

KUDO, ; MISEKI,. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253–278, 2009.

LALITHA, et al. Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu₂O/TiO₂: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 22181–22189, 2010.

LEE, J. S.; JANG, J. Hetero-structured semiconductor nanomaterials for photocatalytic applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 363–371, 2014.

LIM, M. W.; YONG, S. T.; CHAI, S. P. Combustion-synthesized Nickel-based Catalysts for the Production of Hydrogen from Steam Reforming of Methane. **Energy Procedia**, v. 61, p. 910-913, 2014.

LINSTROM, P. J. M. **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg: N.S.R.D.N., 2001.

LIU, et al. Theoretical Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis by TiO₂ Nanotube Arrays: the Effects of Nanotube Geometry on Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 7471–7479, 2012.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 1-7, 2012.

LYUBINA, T. P.; KOZLOVA, E. A. New Photocatalysts Based on Cadmium and Zinc Sulfides for Hydrogen Evolution from Aqueous Na₂S–Na₂SO₃ Solutions under Irradiation with Visible Light. **Kinetics and Catalysis**, v. 53, p. 188-196, 2012.

MACAK, J. M. et al. Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH_4F solutions. **Wiley InterScience**, v. x, p. 928-933, 2005.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, p. 237–268, 2011.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, p. 237-268, 2011.

MAEDA, K.; DOMEN, K. New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7851-7861, 2007.

MARKOVSKAYA, D. V. et al. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ under visible light irradiation on $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ and $\text{Ni}_z\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+z}$. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 146–155, 2015.

MINAGAR, S. et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 2875–2888, 2012.

MIWA, T. et al. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6554-6560, 2010.

MONTINI, et al. Nanostructured Cu/TiO_2 Photocatalysts for H_2 Production from Ethanol and Glycerol Aqueous Solutions. **CHEMCATCHEM**, v. 3, p. 574 – 577, 2011.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 169–189, p. 13, 2012.

NASHED, et al. Self-Assembled Nanostructured Photoanodes with Staggered Bandgap for Efficient Solar Energy Conversion. **ACS Nano**, v. 8, p. 4915–4923, 2014.

PARK, H.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. Effects of the preparation method of the ternary $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 2379–2385, 2008.

PERFLER, L. et al. Nanoindentation, High-Temperature Behavior, and Crystallographic/Spectroscopic Characterization of the High-Refractive-Index Materials TiTa_2O_7 and TiNb_2O_7 . **Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 6836–6848, 2015.

RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 51, p. 325-440, 2009.

ROY, ; ALBU, P.; SCHMUKI,. TiO_2 nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 949–951, 2010.

ROY, ; BERGER, ; SCHMUKI, P. TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie**, v. 50, p. 2904 – 2939, 2011.

SATO, J. et al. Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO_2 -Dispersed Zn_2GeO_4 with d^{10} Configuration. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 4369–4375, 2004.

TAYLOR, ; MEHTA, ; SAMOKHVALOV,. Production of Hydrogen by Glycerol Photoreforming Using Binary Nitrogen–Metal-Promoted N-M- TiO_2 Photocatalysts. **CHEMPHYSICHEM**, v. 15, p. 942 – 949, 2014.

TSUCHIYA, et al. Self-Organization of Anodic Nanotubes on Two Size Scales. **Small**, p. 888 – 891, 2006.

TSUCHIYA, et al. Anodic oxide nanotube layers on Ti–Ta alloys: Substrate composition, microstructure and self-organization on two-size scales. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1528–1533, 2009.

TSUCHIYA, et al. Metallurgical aspects on the formation of self-organized anodic oxide nanotube layers. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5155–5162, 2009.

WADSLEY, A. Mixed Oxides of Titanium and Niobium. **Acta Crystallographica**, v. 14, p. 660-664, 1961.

WANG, ; LIN, Z. Anodic Formation of Ordered TiO_2 Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 4026–4030, 2009.

WEI, et al. Nanopore structure characterization for organic-rich shale using the non-local-density functional theory by a combination of N_2 and CO_2 adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 88-94, 2016.

WEI, M. et al. The effect of sample particle size on the determination of pore structure parameters in shales. **International Journal of Coal Geology**, v. 163, p. 177–185, 2016.

WEI, W. et al. Ideal Hexagonal Order: Formation of Self-Organized Anodic Oxide Nanotubes and Nanopores on a Ti–35Ta Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, p. C409-C413, 2010.

WEI, W.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. High aspect ratio ordered nanoporous Ta₂O₅ films by anodization of Ta. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 428–432, 2008.

YASUDA, ; SCHMUKI,. Formation of Self-Organized Zirconium Titanate Nanotube Layers by Alloy Anodization. **Advanced Materials** , v. 19, p. 1757–1760, 2007.

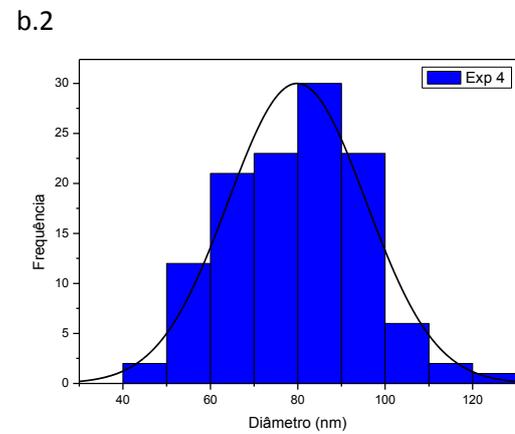
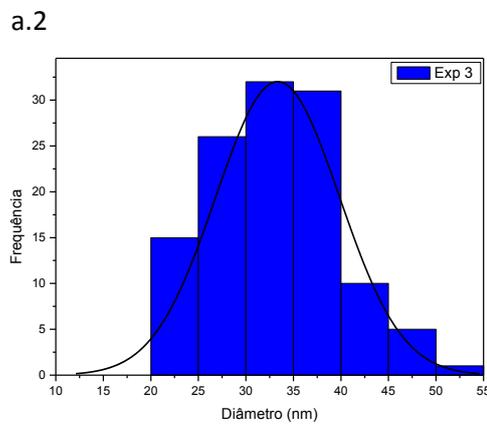
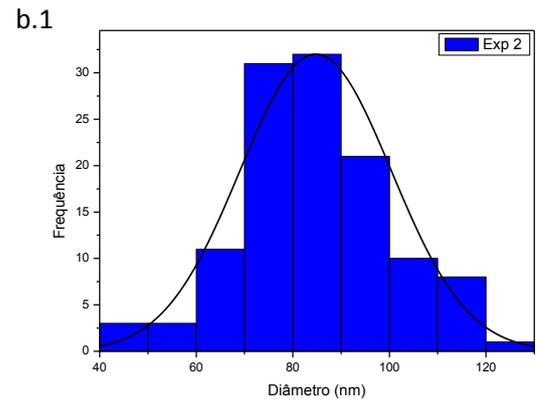
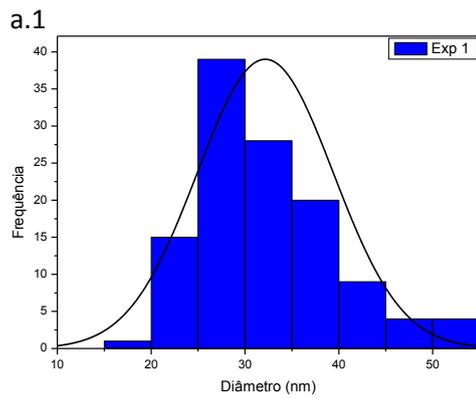
YASUDA, K. et al. Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. C472-C478, 2007.

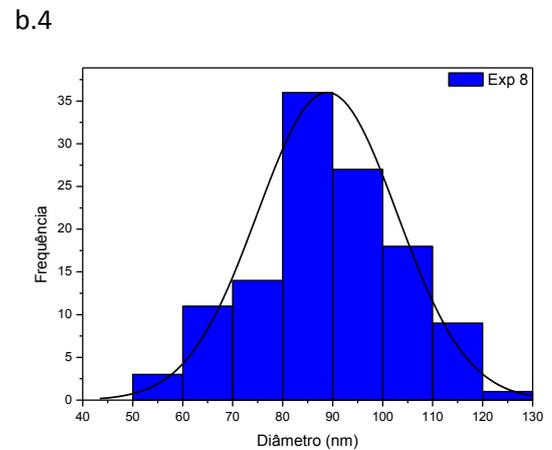
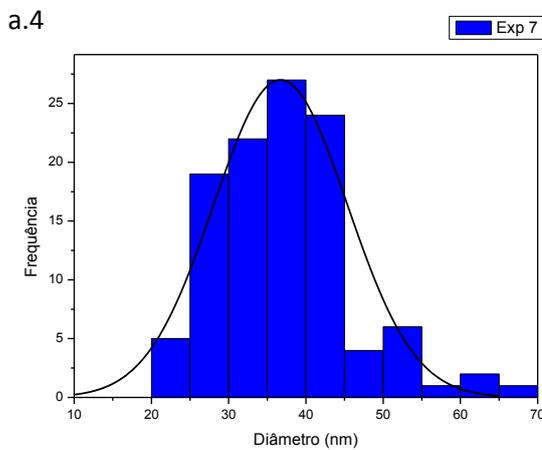
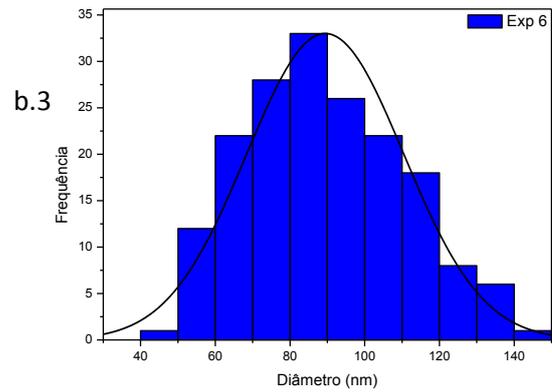
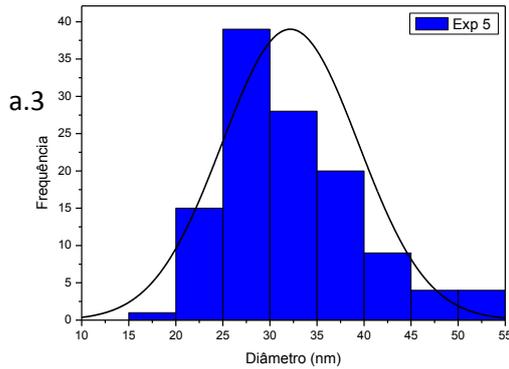
ZWILLING, V. et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 27, p. 629–637, 1999.

APÊNDICES

APÊNDICE A – RESULTADOS ESTATÍSTICOS

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram realizadas medidas relativas ao diâmetro dos nanotubos obtidos através das diferentes condições experimentais. Foram realizadas 120 medidas para cada uma das condições estudadas, em todos os sistemas foi observada uma distribuição gaussiana (Figura A1).





Apêndice A 1- Histograma obtido para a.1) exp. 1: 30V, 30min, 25°C a.2) exp. 3: 50V, 60min, 25°C a.3) exp. 5: 30V, 30min, 55°C a.4) exp.7: 30V, 60min, 55°C b.1) exp. 2: 50V, 30min, 25°C b.2) exp. 4: 50V, 60min, 25°C b.3) exp. 6: 50V, 30min, 55°C b.4) exp. 8: 50V, 60min.

Os efeitos foram calculados através da seguinte equação:

$$Efeito(T) = \pm \frac{1}{2}y_1 \pm \frac{1}{2}y_2 \dots \pm \frac{1}{2}y_n$$

Onde T corresponde a variável independente avaliada, y é a média das respostas obtidas para cada condição experimental estudada. O valor de y na equação será positivo ou negativo dependendo da multiplicação dos níveis (-1 ou +1). Os apêndices A2, A3 e A4 apresentam os valores dos efeitos obtidos para cada resposta avaliada.

	Efeito	Coeficiente
Média/Interação	2,28	2,28
1- Potencial (V)	1,41	0,71
2- Tempo (min)	-0,01	0,00
3- Temperatura (°C)	-1,07	-0,54
1*2	-0,02	-0,01
1*3	-0,73	-0,36
2*3	0,00	0,00
1*2*3	0,01	0,00

Apêndice A 2- Valores dos efeitos obtidos para a densidade de corrente.

	Efeito	Coeficiente
Média/Interação	22,77	22,77
1- Potencial (V)	22,92	11,46
2- Tempo (min)	-0,54	-0,27
3- Temperatura (°C)	20,89	10,45
1*2	0,70	0,35
1*3	12,21	6,10
2*3	-10,82	-5,41
1*2*3	-6,42	-3,21

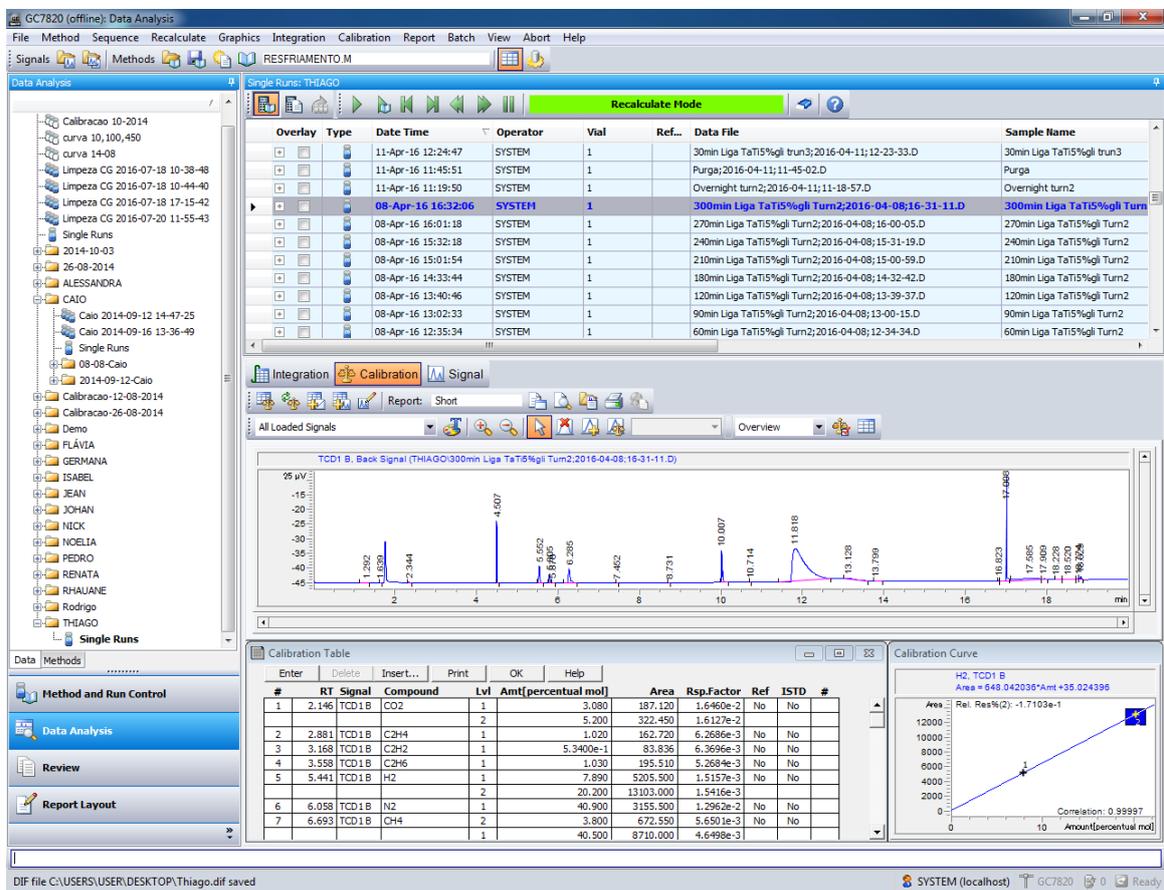
Apêndice A 3- Valores dos efeitos obtidos para o comprimento dos nanotubos.

	Efeito	Coeficiente
Média/Interação	59,66	59,66
1- Potencial (V)	52,13	26,07
2- Tempo (min)	0,09	0,04
3- Temperatura (°C)	4,29	2,14
1*2	-2,78	-1,39
1*3	2,60	1,30
2*3	1,93	0,97
1*2*3	0,25	0,12

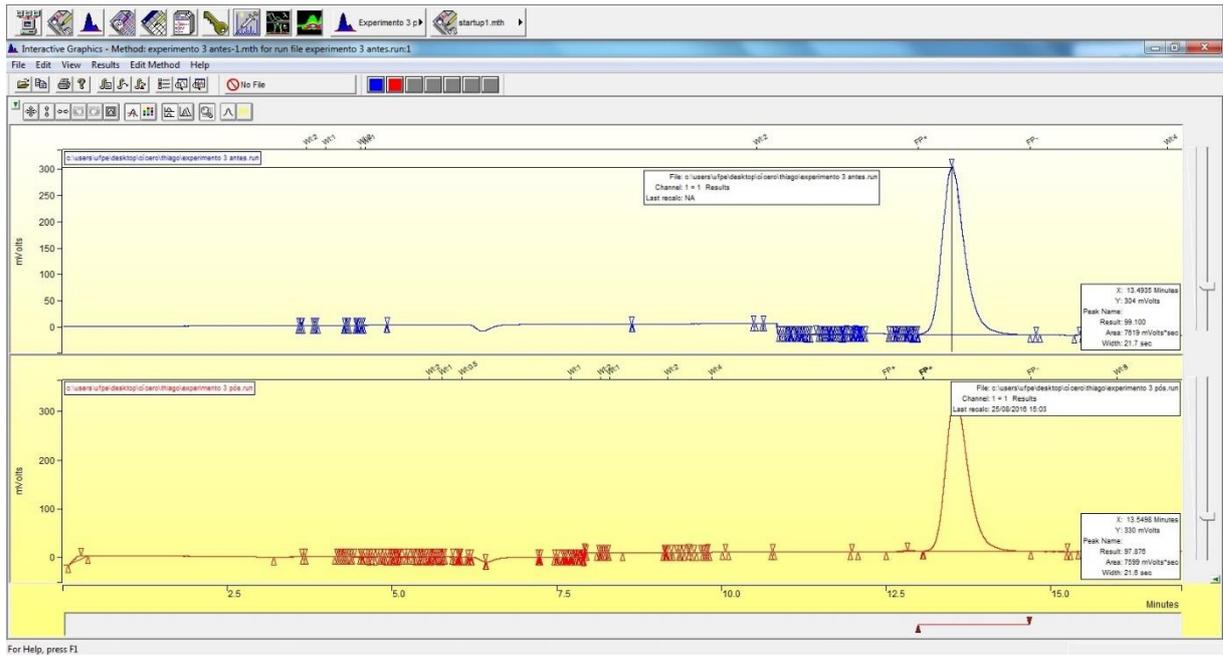
Apêndice A 4- Valores dos efeitos obtidos para o diâmetro dos nanotubos.

APÊNDICE B – RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS

Para a determinação dos produtos gerados foram utilizadas as técnicas de cromatografia gasosa (CG), para a identificação do hidrogênio formado e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a determinação dos compostos orgânicos. A Figura B1, mostra o cromatograma obtido após 5 horas de reação, a imagem também apresenta a curva de calibração utilizada como padrão interno do CG. A Figura B2, apresenta o cromatograma de CLAE obtido após as 68h de reação no qual nota-se a pequena formação de dihidroxiacetona.



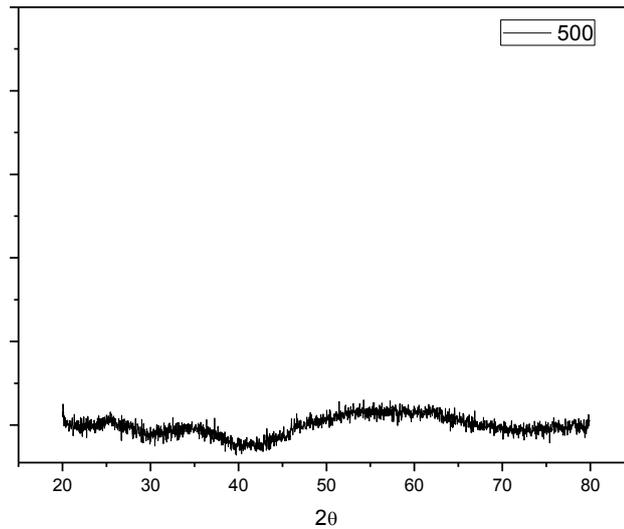
Apêndice B 1- Cromatograma e curva de calibração do cromatografo gasoso (CG).



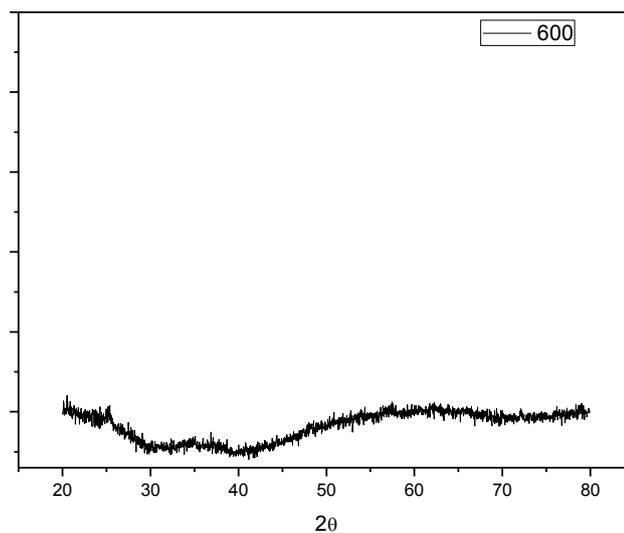
Apêndice B 2- Cromatograma do CLAE antes e após as 68 horas de reação.

APÊNDICE C – RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

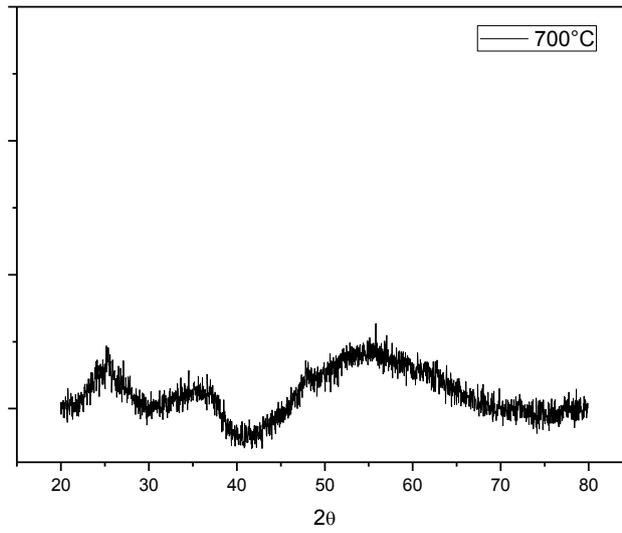
Os nanotubos formados por anodização são inicialmente amorfos sendo necessário tratamento térmico para a obtenção das fases cristalinas as figuras seguintes apresentam os difratogramas de raios-X obtidos após o tratamento térmico a 500 e 600°C respectivamente.



Apêndice C 1- Difratograma de raios-X para os nanotubos tratados a 500°C



Apêndice C 2- Difratograma de raios-X para os nanotubos tratados a 600°C.

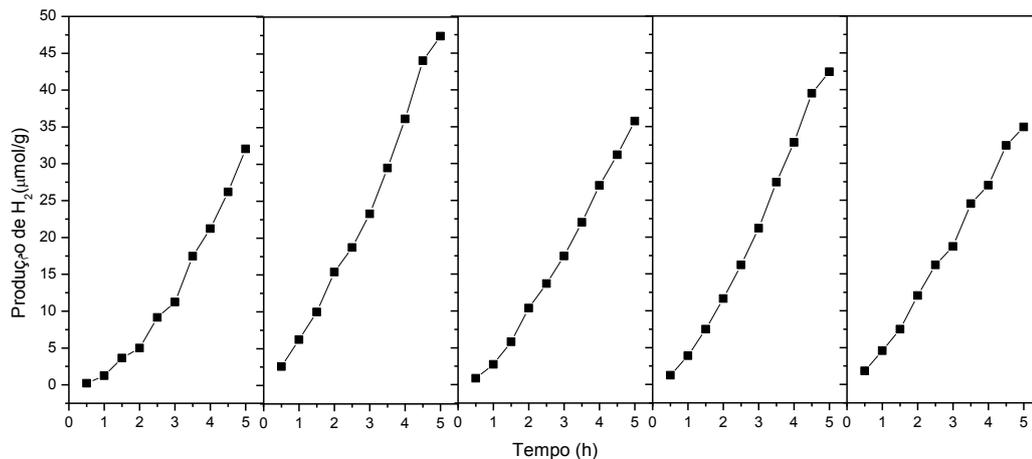


Apêndice C 3- Difratoograma de raios-X para os nanotubos tratados a 700°C.

APÊNDICE D – RESULTADOS NÚMERO DE CICLOS

Características como morfologia, estrutura eletrônica e cristalina afetam diretamente na resistência a fotocorrosão, estabilidade térmica e no tempo de estabilidade que são fatores essenciais para o alto desempenho de fotocatalisadores. Materiais promissores como o CdS se fotocorroem facilmente o que diminui a sua vida útil. Desse modo, materiais como o TiO_2 e o Ta_2O_5 possuem a vantagem de já estarem oxidados o que os torna praticamente inertes o que lhes garante longa vida útil (MARKOVSKAYA, CHEREPANOVA, *et al.*, 2015).

Visando comprovar a estabilidade em longos períodos do fotocatalisador proposto (NT $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$) foram realizados teste de ciclos. Deste modo, foram utilizadas as mesmas condições experimentais da fotogeração de H_2 (glicerol 5v%, 1 mg catalisador/mL solução), porém, após as 5 horas de irradiação, o reator foi purgado e o processo de irradiação foi reiniciado.



Apêndice D 4 -Estabilidade temporal na fotogeração de H_2 .

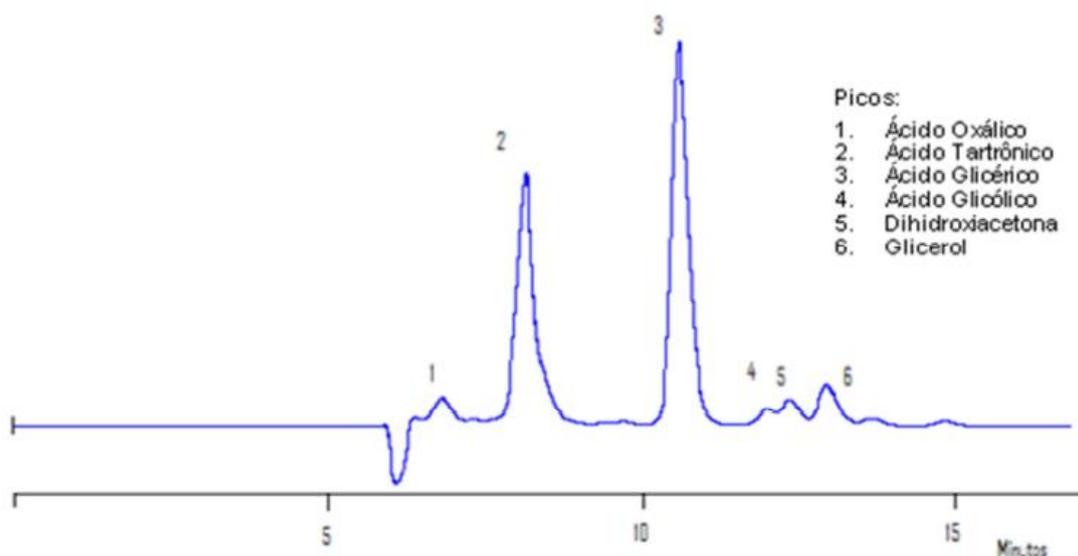
Como pode ser visto na Apêndice D 4, a fotogeração de H_2 se manteve estável após 5 ciclos de 5h, ou seja, após 25 horas de fotólise usando a mesma solução de glicerol e NTs. A cada nova ordenada no gráfico significa o início e o fim de cada ciclo. Este resultado comprova a estabilidade do fotocatalisador no sistema reacional proposto. Durante o quinto ciclo o processo foi estendido até completar 48 horas, totalizando 68 horas de experimento. Após as primeiras 24h foi feita uma amostragem que indicou 191,69 $\mu\text{mol/g}$ o que significa uma taxa de 7,99 $\mu\text{mol/g.h}$, este valor pode ser considerado estatisticamente igual a média de 7,71 $\mu\text{mol/g.h}$ obtido nos 5 ciclos iniciais. Após as completas 48h o H_2 fotogerado totalizou

298,14 $\mu\text{mol/g}$ o que significa uma taxa de 6,21 $\mu\text{mol/g.h}$ que é inferior à média obtido nos 5 ciclos iniciais. Esse decaimento na taxa de reação observado no segundo turno de 24 horas é comum para a maioria dos fotocatalisadores. Segundo Lalitha, et al., 2010, o decaimento na taxa poder atribuído a diminuição na quantidade de OH^\cdot presentes no meio reacional, como já discutido, é esperado que o glicerol seja oxidado gerando novos produtos, sendo assim, a medida que o glicerol se oxida a quantidade de OH^\cdot no meio reacional diminui e o agente de sacrifício irá lentamente perder sua função.

ANEXOS

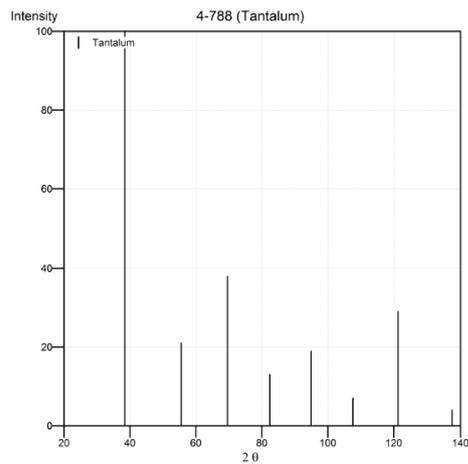
ANEXOS – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

Cromatograma obtido por BRAINER, 2012, para o reagente e produtos das reações de oxidação e hidrogenólise do glicerol.



Anexo 1- Cromatograma característico das análises de reagente e produtos do processo de oxidação do glicerol, condições: Coluna AMINEX HPX-87H, fase móvel H₂SO₄ a 0,02N, vazão 0,6mL/mim, 50°C e detector índice de refração.

Para a avaliação das estruturas cristalinas foram utilizadas as fichas cristalográficas da base de dados Crystallographica Search-Match. Para a consulta dos planos foram utilizadas as fichas 4-788 (Tântalo), 44-1294 (Titânio), 25-922 (Pentóxido de Tântalo), 21-1272 (dióxido de titânio anatase) e 21-1276 (dióxido de titânio rutilo).



Note : Wavelength of 1.5405 Å used.

h	k	l	d	I
1	1	0	2.3380	100
2	0	0	1.6530	21
2	1	1	1.3500	38
2	2	0	1.1687	13
3	1	0	1.0453	19
2	2	2	0.9543	7
3	2	1	0.8835	29
4	0	0	0.8265	4

Card Information

Names: Tantalum
Formula: Ta
PDF Number: 4-788
Quality: star
Subfiles: inorganic alloy NBS CP EDU

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Im-3m (no. 229)
a: 3.3058
Density (Dx): 16.637 **Z:** 2

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.5405 **Filter:** Ni
Instrument(d): unknown
Instrument(l): diffractometer **l type:** unknown
l/l_{cor}: 4.44

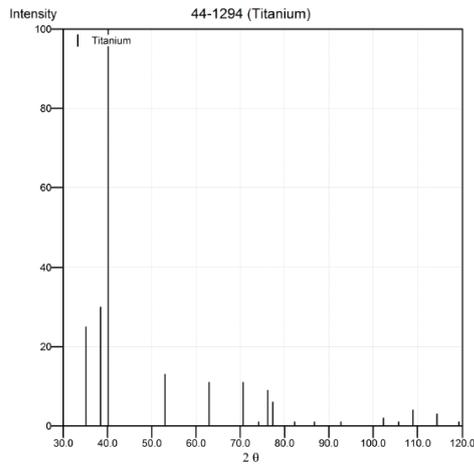
Comments and Additional Information

Colour: Gray
General: Color from Merck Index , 8th Ed., p. 1012.
Source: Sample procured from Johnson Matthey Company, Ltd., London, England, UK.
Preparation: The material contained dissolved gases which caused broadening of diffraction peaks, and TaH, which contributed extra reflections. After annealing at 1500 C in vacuum for 30 minutes in a tantalum boat, the sample gave very sharp reflections including only traces of the hydride.
Analysis: Spectroscopic analysis shows faint traces of Nb, Al, Si, Fe, Mn.
Temperature: Pattern taken at 26 C.

Literature References

General: Swanson, Tatge. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539* I 29 (1953)

Anexo 2- Ficha Cristalográfica do Ta em Função do Ângulo 2θ.



Note : Wavelength of 1.54056 Å used.

h	k	l	d	I
1	0	0	2.5550	25
0	0	2	2.3410	30
1	0	1	2.2430	100
1	0	2	1.7262	13
1	1	0	1.4753	11
1	0	3	1.3320	11
2	0	0	1.2776	1
1	1	2	1.2481	9
2	0	1	1.2324	6
0	0	4	1.1707	1
2	0	2	1.1235	1
1	0	4	1.0643	1
2	0	3	0.9887	2
2	1	0	0.9658	1
2	1	1	0.9459	4
1	1	4	0.9170	3
2	1	2	0.8928	1

Card Information

Names: Titanium
Formula: Ti
PDF Number: 44-1294
Quality: star
Subfiles: inorganic alloy CP FOR EXP

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P63/mmc (no. 194)
a: 2.9505 **c:** 4.6826
Density (Dx): 4.504 **Z:** 2

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54056 **Filter:** Graph
Instrument(d): diffractometer **Cut Off:** 15.0 **Standard:** Si
Instrument(l): diffractometer **l type:** peak heights
l/l_{cor}: 0.9

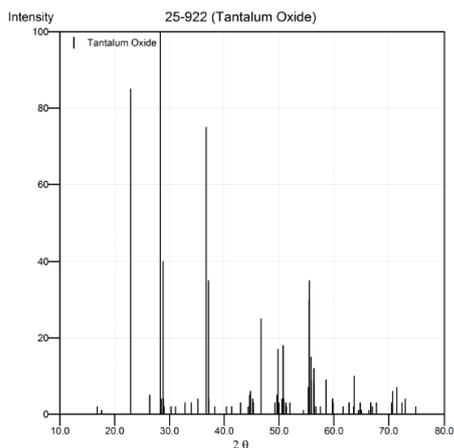
Comments and Additional Information

Colour: Gray
Source: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc.
General: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%.
Pattern: Validated by calculated pattern.
Pattern: To replace 5-682.
General: Component of pyrotechnic boom powders.

Literature References

General: Sailer, R., McCarthy, G., North DakotaState University, Fargo, North Dakota, USA. *ICDD Grant-in-Aid* (1993)

Anexo 3- Ficha Cristalográfica do Ti em Função do Ângulo 2θ.



Note: Wavelength of 1.5418 Å used.

h	k	l	d	I
1	4	0	5.2800	2
0	8	0	5.0400	1
0	0	1	3.8800	85
1	10	0	3.3770	5
1	11	0	3.1520	100
1	4	1	3.1310	4
2	0	0	3.0980	40
2	1	0	3.0900	4
0	8	1	3.0770	2
1	12	0	2.9510	2
0	14	0	2.8760	2
2	7	0	2.7270	3
2	8	0	2.6390	3
2	9	0	2.5490	4
1	11	1	2.4490	75
2	0	1	2.4230	35
2	1	1	2.4190	4
1	12	1	2.3520	2
2	7	1	2.2340	2
2	8	1	2.1930	2

Card Information

Names: Tantalum Oxide
 Formula: Ta₂O₅
 PDF Number: 25-922
 Quality: star
 Subfiles: inorganic alloy CP FOR EDU COR

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic Space Group: P21212 (no. 18)
 a: 6.198 b: 40.29 c: 3.888
 Z: 12

Instrument Information

Radiation: CuKα Wavelength: 1.5418 Filter: Ni
 Instrument(d): unknown
 Instrument(l): diffractometer I type: unknown

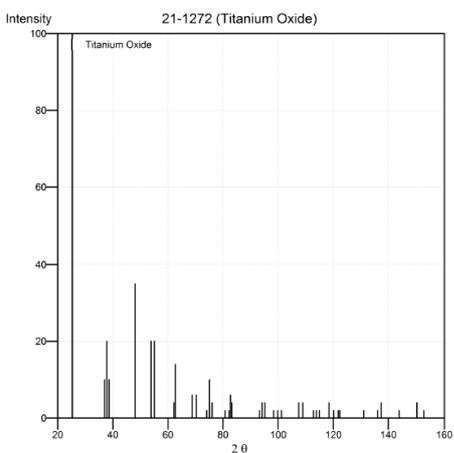
Comments and Additional Information

General: Pattern taken at low temperature form.
 General: Designated "L-Ta₂O₅" by reference.
 Pattern: To replace 19-1298.

Literature References

General: Roth et al. *J. Solid State Chem.* 2 445 (1970)
 Unit Cell: *Ibid. J. Solid State Chem.* ()

Anexo 4- Ficha Cristalográfica do Ta₂O₅ em Função do Ângulo 2θ



Note: Wavelength of 1.5406 Å used.

h	k	l	d	I
1	0	1	3.5200	100
1	0	3	2.4310	10
0	0	4	2.3780	20
1	1	2	2.3320	10
2	0	0	1.8920	35
1	0	5	1.6999	20
2	1	1	1.6665	20
2	1	3	1.4930	4
2	0	4	1.4809	14
1	1	6	1.3641	6
2	2	0	1.3378	6
1	0	7	1.2795	2
2	1	5	1.2649	10
3	0	1	1.2509	4
0	0	8	1.1894	2
3	0	3	1.1725	2
2	2	4	1.1664	6
3	1	2	1.1609	4
2	1	7	1.0600	2
3	0	5	1.0517	4
3	2	1	1.0436	4

Card Information

Names: Titanium Oxide
 Anatase, syn
 Formula: Ti O₂
 PDF Number: 21-1272
 Quality: star
 Subfiles: inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU FIG

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal Space Group: I41/amd (no. 141)
 a: 3.7852 c: 9.5139
 Density (Dx): 3.893 Z: 4

Instrument Information

Radiation: Wavelength:
 Instrument(d): unknown
 Instrument(l): unknown I type: unknown
 I_{cor}: 3.3

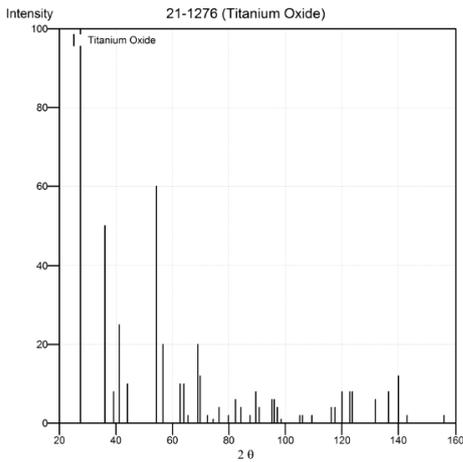
Comments and Additional Information

Colour: Colorless
 Source: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.
 General: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C.
 General: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.
 Pattern: Validated by calculated pattern.
 Temperature: Pattern taken at 25 C.
 Pattern: See ICSD 9852 (PDF 71-1166).

Literature References

General: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25 7 82 (1969)

Anexo 5- Ficha Cristalográfica do TiO₂ – Anatase em Função do Ângulo 2θ.



Note: Wavelength of 1.54056 Å used.

h	k	l	d	I
1	1	0	3.2470	100
1	0	1	2.4870	50
2	0	0	2.2970	8
1	1	1	2.1890	25
2	1	0	2.0540	10
2	1	1	1.6374	60
2	2	0	1.6237	20
0	0	2	1.4797	10
3	1	0	1.4528	10
2	2	1	1.4243	2
3	0	1	1.3598	20
1	1	2	1.3465	4
3	1	1	1.3041	2
3	2	0	1.2739	1
2	0	2	1.2441	4
2	1	2	1.2006	2
3	2	1	1.1702	6
4	0	0	1.1483	4
4	1	0	1.1143	2
2	2	2	1.0936	8
3	3	0	1.0827	4

Card Information

Names: Titanium Oxide
Rutile, syn
titania
Formula: Ti O₂
PDF Number: 21-1276
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU PIG

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal **Space Group:** P42/mmm (no. 136)
a: 4.5933 **c:** 2.9592
Density (Dm): 4.230 **Density (Dx):** 4.250 **Z:** 2

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54056
Instrument(d): unknown **Standard:** W
Instrument(l): diffractometer I type: unknown
l/cor: 3.40

Comments and Additional Information

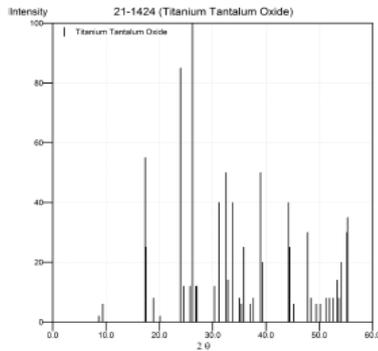
General: No impurity over 0.001%.
Source: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.
General: Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C.
Optical: A=2.9467, B=2.6505, Sign=+
General: Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555.
RL Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R#3R%=20.3, Disp. =Std.
VH VHN#1#0#0=1132-1187.
General: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.
General: Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.
Pattern: Validated by calculated pattern.
General: Naturally occurring material may be reddish brown.
Colour: White
Temperature: Pattern taken at 25 C.

Literature References

General: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 7 83 (1969)*
Optical: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I 575 ()*
RL *IMA Commission on Ore Microscopy QDF ()*

Anexo 6- Ficha Cristalográfica do TiO₂ – Rutile em Função do Ângulo 2θ.

Peak Data



h	k	l	d	I
0	0	1	10.2500	2
-2	0	1	9.4200	6
0	0	2	5.1100	55
-4	0	1	5.0700	25
-4	0	2	4.7000	8
4	0	0	4.4100	2
-1	0	3	3.7100	85
-1	1	1	3.6200	12
4	0	1	3.4600	12
0	0	3	3.4000	100
-3	1	1	3.3200	12
-6	0	1	3.3000	12
-3	0	4	2.9490	12
1	1	2	2.8660	40
-5	1	2	2.7540	50
-2	1	3	2.7250	14
-1	1	3	2.6590	40
4	1	1	2.5600	6
-8	0	2	2.5400	6
6	0	1	2.5070	25
3	1	2	2.4270	6
1	1	3	2.3900	8
-5	1	4	2.3120	20
0	0	5	2.2900	20
0	0	5	2.0470	40
-10	0	3	2.0390	25
-10	0	2	2.0060	6
0	2	0	1.9019	30
-1	1	4	1.8797	6
4	0	4	1.8447	6
6	0	3	1.8185	6
0	2	2	1.7853	6
10	0	0	1.7621	8
-9	1	0	1.7483	8
-5	2	1	1.7178	14
7	1	2	1.7066	8
-12	0	3	1.6939	20
-11	1	3	1.6653	30
-8	0	7	1.6620	35

Card Information

Names: Titanium Tantalum Oxide
Formula: Ti Ta₅ O₇
PDF Number: 21-1424
Quality: unknown
Subfiles: inorganic COR

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** (no. 0)
a: 20.357 **b:** 3.804 **c:** 11.831
b: 120.2

Instrument Information

Radiation: CuKα **Wavelength:** 1.5418 **Filter:** Ni
Instrument(d): unknown
Instrument(l): diffractometer I type: unknown

Comments and Additional Information

Preparation: Specimen heated to 1640 C for 16 hours and quenched.

Literature References

General: Waring, Roth, J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A 72 175 (1968)

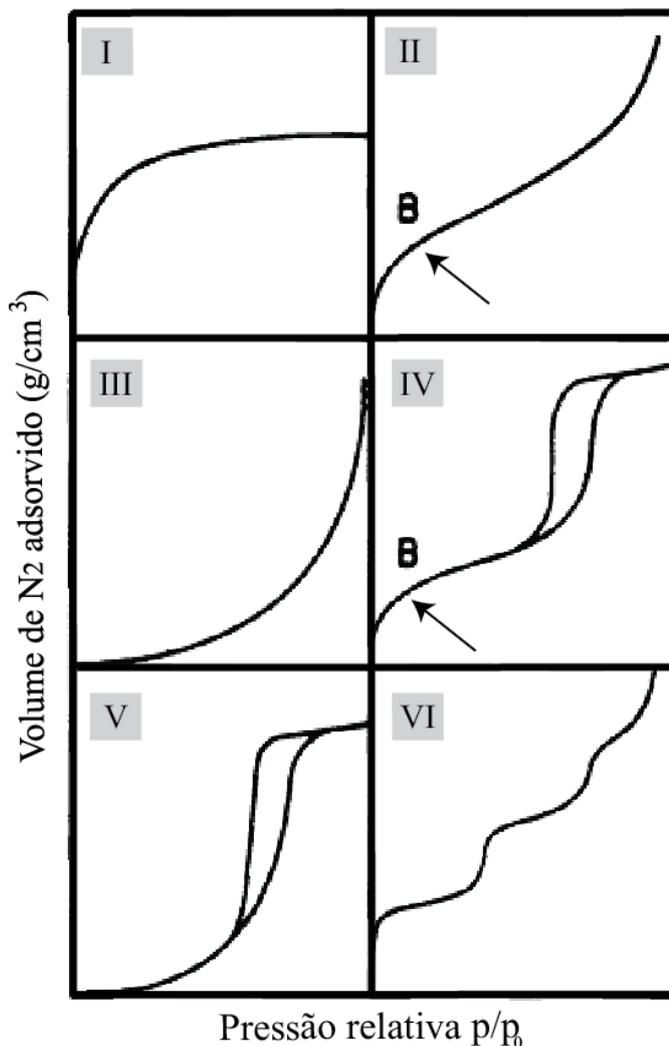
Anexo 7-Ficha Cristalográfica do TiTa₅O₇ em Função do Ângulo 2θ.

As técnicas de adsorção de gás são amplamente utilizadas para determinar a área superficial e a distribuição de tamanho de poro de uma variedade de materiais sólidos. A área superficial específica de um sólido é determinada pela adsorção de uma espécie molecular gasosa à sua superfície. A área ocupada por cada molécula de gás em condições de formação de uma monocamada está diretamente relacionada à área total do sólido.

A classificação dos poros de sólidos é de acordo com o tamanho de seus diâmetros:

- (i) macroporos ($d_p > 50\text{nm}$)
- (ii) mesoporos ($2 \leq d_p \leq 50\text{nm}$)
- (iii) microporos ($d_p < 2\text{nm}$)

Uma isotérmica de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorbato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio. Esta varia entre zero para $P/P_0 = 0$ e uma quantidade infinita para $P/P_0 = 1$. De acordo com a IUPAC as formas das isotérmicas de adsorção são classificadas em seis grupos



Anexo 8- Classificação da IUPAC para isoterma.

Grupo I – conhecida também como isotérmica de Langmuir. É uma típica adsorção em sólidos microporosos ($d_p < 2\text{nm}$).

Grupo II – O formato dessa isotérmica é normalmente encontrado em estruturas constituídas por macroporos ($d_p > 50\text{ nm}$).

Grupo III – Isotérmicas desse grupo não são comuns, é típico de um sistema em que as forças de adsorção são relativamente fracas.

Grupo IV – é encontrada em grande parte dos materiais porosos. Para baixos valores de P/P_0 a isotérmica é similar à do grupo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de P/P_0 , onde a condensação capilar ocorre (interior dos poros). A parte inicial dessa isotérmica (IV) é atribuída a uma monocamada-multicamada de adsorção, uma vez que segue o mesmo caminho como a parte correspondente de uma do grupo II.

Grupo V – A isotérmica do grupo V é semelhante à do grupo III, mas ocorre condensação nos poros para valores elevados de P/P_0 .

Grupo VI – Isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfícies não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas.