



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS

LETÍCIA BAZANTE VELÔZO DE SALES

**SENSIBILIZAÇÃO DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE PENTÓXIDO
DE TÂNTALO COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS FORMADAS DE
PRATA E OURO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Recife

2018

LETÍCIA BAZANTE VELÔZO DE SALES

**SENSIBILIZAÇÃO DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE PENTÓXIDO
DE TÂNTALO COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS FORMADAS DE
PRATA E OURO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de mestra em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não
metálicos

Orientadora Interna: Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado

Orientadora Externa: Dr^a Noelia del Valle Franco Rondón

Co-orientador Externo: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

S163s Sales, Leticia Bazante Velôzo de
Sensibilização de estruturas nanotubulares de pentóxido de tântalo com nanopartículas bimetálicas formadas de prata e ouro para produção de hidrogênio / Leticia Bazante Velôzo de Sales. – 2018.
87 f. fig., tab.

Orientadora: Giovanna Machado
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de Materiais. Recife, 2018.
Inclui referências e anexos.

1. Materiais não metálicos 2. Fotocatálise. 3. Nanotubos de Ta₂O₅. 4. Nanopartículas Bimetálicas. 5. Produção de Hidrogênio. I. Machado, Giovanna (Orientadora). II. Título.

541.395 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-81

LETÍCIA BAZANTE VELÔZO DE SALES

**SENSIBILIZAÇÃO DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE PENTÓXIDO
DE TÂNTALO COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS FORMADAS DE
PRATA E OURO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 06/07/2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado (Orientadora)

Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste / Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Marcos José Leite Santos (Examinador Externo)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por se fazer presente constantemente em minha vida, me guiando e iluminando para seguir em frente com os meus objetivos sem desanimar perante as dificuldades.

Aos meus pais Nelson e Magda e meus irmãos Marília e Luiz Nelson, por serem a minha base, minha fortaleza, pelas constantes orações, dedicação, paciência, incentivos para que eu continuasse firme na minha caminhada. Eu amo muito vocês.

Aos amigos e familiares que compreenderam os períodos de ausência dedicados aos estudos.

A minha orientadora Giovanna Machado, por me receber como integrante do grupo de pesquisa, pelo apoio, confiança e disponibilidade na execução deste trabalho e por compartilhar seus conhecimentos que muito agregaram ao meu desempenho profissional.

A minha orientadora externa Noelia, pela sua disponibilidade, paciência, conselhos e amizade muito valiosa.

Aos amigos(as) do Laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), de forma especial a Jeice, Paloma, Helenise, Javier, Rhauane, Larissa, Germana, Isabel, Johan, Emerson, Isabella, Thais, Thiago, Luciano. Obrigada pela amizade, vocês fizeram essa jornada mais alegre.

Ao CETENE, aos técnicos e todos os seus funcionários pelo aporte para desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação e para a realização desse trabalho.

RESUMO

Na busca por fontes de energias renováveis, o hidrogênio (H_2) vem sendo considerado o combustível do futuro. Neste sentido, fotocatalisadores nanométricos são interessantes, pois possuem alta área superficial específica o que favorece as reações catalíticas. Deste modo, este trabalho teve como objetivo o processo de síntese e caracterização de matrizes nanotubulares de pentóxido de tântalo ($NT_{(s)}Ta_2O_5$) para utilização em fotocatalise com ênfase na produção de H_2 a partir da quebra da molécula de água utilizando energia solar. Como inovação, destaca-se o crescimento de nanopartículas bimetálicas de prata e ouro (BNP_AgAu) que foram depositadas na superfície dos nanotubos de Ta_2O_5 visando aumentar a absorção de radiação na região visível do espectro solar desses nanocompósitos, visto que os $NT_{(s)}Ta_2O_5$ absorvem radiação apenas na região ultravioleta. As estruturas nanotubulares foram formadas pelo processo de anodização a partir de chapas de tântalo metálico. As BNP_AgAu foram sintetizadas pelo método de redução química, *In Situ*, tendo como precursores soluções de $AgNO_3$ e $HAuCl_4$. Esta rota sintética foi utilizada para a síntese das nanopartículas em solução coloidal bem como para depositá-las sobre a superfície dos $NT_{(s)}Ta_2O_5$. As BNP_AgAu não foram funcionalizadas. Três condições de BNP_AgAu com diferentes concentrações de ouro foram preparadas. A fim de comparar os resultados obtidos foram realizadas sínteses de nanopartículas monometálicas de prata (NP_Ag) e de ouro (NP_Au) em solução coloidal e também depositadas sobre os $NT_{(s)}Ta_2O_5$. As amostras foram caracterizadas morfológica e estruturalmente mediante as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Espectroscopia por Energia Espalhada de Raios X (EDS); Espectroscopia UltravioletaVisível (UV-VIS); Espectroscopia por Reflectância difusa (DRS) e Difração de Raios X (DRX). A quantificação da produção de H_2 foi avaliada pela cromatografia gasosa (GC). Foram realizadas reações de fotogeração de H_2 utilizando os materiais sintetizados como fotocatalisadores durante 8 horas de reação. Os resultados mostram que foram obtidas estruturas de nanopartículas bimetálicas de AgAu do tipo *core-shell*, que a concentração de Au influencia na estrutura dessas nanopartículas e consequentemente na produção de H_2 . Verifica-se uma melhora na absorção dos $NT_{(s)}Ta_2O_5$ decorados com BNP_AgAu, visto que foram obtidas bandas de absorção também na região visível e um deslocamento do $\lambda_{máx}$ de 452 nm a 490 nm para as amostras

contendo as BNP_AgAu, dependente da espessura do *shell* formado em consequência da variação da concentração de Au. As amostras de NT_(s)Ta₂O₅ decorados com as BNP_AgAu tendo esta amostra 0,22 mL de Au foi a de resultado mais significativos dentre as amostras de NT_(s)Ta₂O₅ com as bimetálicas tendo sido obtido 1.583,7 µmol/g do gás, que corresponde a um aumento na eficiência de 142% em relação a matriz nanotubular não decorada. Entretanto, o melhor desempenho fotocatalítico foi apresentado pelas amostras de NT_Au tendo um aumento de 377% a mais que o NT_(s)Ta₂O₅ não decorados, que corresponde a 3.126,7 µmol/g de H₂ gerado. Desta forma, os nanocompósitos tendo como base nanopartículas bimetálicas de Ag e Au depositadas sobre a superfície dos NT_(s)Ta₂O₅ são eficientes para a fotogeração de H₂ por meio da reação de quebra das moléculas da água.

Palavras-chave: Fotocatálise. Nanotubos de Ta₂O₅. Nanopartículas Bimetálicas. Produção de H₂.

ABSTRACT

In the search for renewable energy sources, hydrogen (H_2) is being considered the fuel of the future. In this sense, nanometric photocatalysts are interesting, since they have high specific surface area which favors the catalytic reactions. This work aimed the synthesis and characterization of nanotubular matrices of tantalum pentoxide ($NT_{(s)}Ta_2O_5$) for their use in photocatalysis with emphasis on H_2 production from the breakdown of the water molecule, using solar energy. As an innovation, this study highlight the synthesis of silver and gold bimetallic nanoparticles (BNP_AgAu) deposited on the surface of the Ta_2O_5 nanotubes in order to increase the absorption of radiation in the visible region of the solar spectrum of these nanocomposites, once the $NT_{(s)}Ta_2O_5$ absorbs only radiation in the ultra violet region. The nanotubular structures were synthesized by the anodizing process from metallic Ta sheets. The BNP_AgAu were synthesized by chemical reduction method, *in situ*, having precursors solutions of $AgNO_3$ and $HAuCl_4$. This synthetic route was used to synthesize the nanoparticles in colloidal solution as well as to deposit them on the surface of $NT_{(s)}Ta_2O_5$. These BNP_AgAu were not functionalized. Three BNP_AgAu with different concentrations of gold were prepared. In order to compare the obtained results, silver (NP_Ag) and gold (NP_Au) nanoparticles in colloidal solution were also synthesized and deposited on $NT_{(s)}Ta_2O_5$. The samples were characterized morphologically and structurally by Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques; Transmission Electron Microscopy (MET); X-ray Scattered Energy Spectroscopy (ESD); Ultraviolet Visible Spectroscopy (UV-VIS); Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and X-Ray Diffraction (XRD). H_2 production quantification was evaluated by gas chromatography (GC). The H_2 photogeneration reactions were performed using the synthesized materials as photocatalysts for 8 hours. The results shown AgAu bimetallic nanoparticles were core-shell like structures and the Au concentration had influence on the structure of these nanoparticles and, consequently, on H_2 production. It was observed an improvement in absorption of $NT_{(s)}Ta_2O_5$ decorated with BNP_AgAu, since absorption bands were also obtained in visible region and a shift of λ_{max} from 452 nm to 490 nm for samples containing BNP_AgAu. This shift depends on the formed shell thickness as a consequence of variation in Au concentration. The $NT_{(s)}Ta_2O_5$ decorated with BNP_AgAu using 0.22 mL of Au had the most significant result among other $NT_{(s)}Ta_2O_5$ decorated with bimetallics NP, with an yield of 1,583.7

umol/g for gas production, corresponding an increase of 142% efficiency when compared with not decorated nanotubular matrix. However, the best photocatalytic performance was obtained by the samples of NT_Au, with an increase of 377% more than the NT_(s)Ta₂O₅ not decorated, corresponding to 3,126.7 $\mu\text{mol} / \text{g}$ of generated H₂. Thus, nanocomposites based on bimetallic nanoparticles of Ag and Au deposited on the surface of NT_(s)Ta₂O₅ are efficient for the photogeneration of H₂ by water splitting reaction.

Keywords: Photocatalysis. Nanotubes of Ta₂O₅. Bimetallic Nanoparticles. H₂ production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Tendência das emissões de CO ₂ pela combustão de combustíveis fósseis, 1870-2014.....	22
Figura 2 –	Espectro eletromagnético da radiação solar.	23
Figura 3 –	Esquema do processo de fotoeletrolise da água.	27
Figura 4 –	Diagrama das bandas de energia para os materiais condutores, semicondutores e isolantes.	28
Figura 5 –	Esquema das etapas da reação de fotocatalise da água.	30
Figura 6 –	Esquema do processo de produção de H ₂ na presença de agente de sacrifício.	31
Figura 7 –	Energias do <i>band gap</i> e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE).	32
Figura 8 –	Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta ₂ O ₅	34
Figura 9 –	Diferentes dimensões dos materiais e as respectivas vantagens.	35
Figura 10 –	Crescimento dos nanotubos sobre a camada de óxido: (a) formação da camada de óxido compacta, (b) formação dos “ <i>pits</i> ” na camada de óxido, (c) crescimento dos <i>pits</i> em forma de nanoporos, (d) formação de vazios entre os nanoporos pela dissolução assistida do campo elétrico (e) visão do topo e lateral dos NT formados.	36
Figura 11 –	Representação das curvas cronoamperométricas obtidas para as anodizações de óxidos porosos e óxidos compactos.	37
Figura 12 –	Esquema da ressonância plasmônica de superfície em uma esfera metálica.	38
Figura 13 –	Estruturas de nanopartículas bimetálicas: (a) ligas mistas; (b) ligas aleatórias; (c) <i>subclusters</i> com duas interfaces (d) <i>subclusters</i> com três interfaces; (e) <i>subclusters</i> com pequeno número de ligações A – B; (f) nanopartículas <i>core-shell</i> ; (g) nanopartículas <i>core-shell</i> com multi <i>shell</i> ; h) material de múltiplos pequenos núcleos revestidos por um único material de invólucro, i) núcleo móvel no interior do material de invólucro oco.	39
Figura 14 –	Sistema de anodização do Tântalo.	42
Figura 15 –	Esquema da síntese das NP_Ag.	44
Figura 16 –	Esquema da síntese das NP_Au.	44
Figura 17 –	Esquema da síntese BNP_AgAu.	45
Figura 18 –	Sistema de fotocatalise para a produção de H ₂ : 1) simulador solar; 2) filtro; 3) reator de quartzo; 4) chapa de agitação magnética; 5) Chiller e 6) cromatógrafo gasoso.	48
Figura 19 –	Densidade de corrente em função do tempo de anodização do Ta metálico.	50

Figura 20 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NT _(s) Ta ₂ O ₅ : a) vista lateral; b) vista superior; c) histograma do diâmetro médio dos NT _(s) Ta ₂ O ₅	51
Figura 21 –	Difratograma de raios-X dos NT _(s) Ta ₂ O ₅ calcinados.	52
Figura 22 –	Espectro F(R) <i>versus</i> comprimento de onda absorvido (λ) dos NT _(s) Ta ₂ O ₅	53
Figura 23 –	Curva para estimar o valor da energia de <i>band Gap</i> (<i>E_g</i>) dos NT _(s) Ta ₂ O ₅	54
Figura 24 –	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e histograma do diâmetro médio das BNP_AgAu: (a,d) BNP_AgAu_0,22mLAu; (b,e) BNP_AgAu_AgAu_0,50mLAu; (c,f) BNP_AgAu_AgAu_0,85mLAu.	55
Figura 25 –	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (HR-TEM) da amostra de BNP_AgAu_0,85mL com diferentes direções cristalográficas.	57
Figura 26 –	Difratograma de raios-X das BNP: a) BNP_AgAu_0,50mLAu e c) BNP_AgAu_0,85mLAu.....	58
Figura 27 –	Coloração das soluções de sínteses das NP_Au; NP_Ag; BNP_AgAu_0,22mLAu; BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu.	59
Figura 28 –	Espectro de absorção das NP_Ag e NP_Au.	60
Figura 29 –	Espectro de absorção das BNP_AgAu_0,22mLAu; BNP_AgAu_0,50mLAu; BNP_AgAu_0,85mLAu.....	61
Figura 30 –	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras: a) NT, b) NT_Ag c) NT_Au d) NT_AgAu_0,22mLAu e) NT_AgAu_0,50mLAu f) NT_AgAu_0,85mLAu.	63
Figura 31 –	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (HR-TEM) das nanopartículas aderidas aos NT com diferentes direções cristalográficas: a) NT_Au, b) NT_Ag, c) NT_AgAu_0,22mLAu e d) NT_AgAu_0,50mLAu.	64
Figura 32 –	Gráfico da distância interplanar (d) na estrutura das nanopartículas em função da concentração de ouro.	66
Figura 33 –	Histograma do diâmetro médio das NP aderidas à superfície dos NT: a) NP_Ag, b) NP_Au, c) BNP_AgAu_0,22mLAu, d) BNP_AgAu_0,50mLAu e e) BNP_AgAu_0,85mLAu.	67
Figura 34 –	Espectro de EDS da amostra NT_AgAu_0,22mLAu.	68
Figura 35 –	Difratograma de raios-X: a) tratado para as amostras NT, NT_Ag, NT_Au, NT_AgAu_0,22mLAu e b) sem tratar para as amostras de NT_Ag, NT_AgAu_0,22mLAu.	69
Figura 36 –	Espectro F(R) <i>versus</i> comprimento de onda absorvido (λ) das amostras sintetizadas.	70
Figura 37 –	Espectro F(R) <i>versus</i> comprimento de onda absorvido (λ): a) dos coloides das NP; b) dos	71

Figura 38 –	Evolução da produção de H ₂ utilizando glicerina como agente de sacrifício.....	72
Figura 39 –	Taxa da produção de hidrogênio estimada para 8h de irradiação UV-Vis.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Poder Calorífico de diferentes combustíveis.....	24
Tabela 2 –	Relação entre Ag e Au nas amostras sintetizadas de BNP_AgAu.....	45
Tabela 3 –	Número de nanopartículas medidas, diâmetro médio das NP e desvio padrão para as amostras de BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu.	57
Tabela 4 –	Distância interplanar das nanopartículas aderidas aos NT _(s) Ta ₂ O ₅	65
Tabela 5 –	Nanopartículas sobre os NT _(s) Ta ₂ O ₅ : número de nanopartículas medidas, diâmetro médio das NP e o desvio padrão.....	67
Tabela 6 –	Hidrogênio produzido em 8h de irradiação UV-Vis.	73
Tabela 7 –	Número total de átomos (Gn), números de átomos na superfície (Sn), porcentagem de átomos superficiais das NPs Au e das NPs Ag sobre os NT _(s) Ta ₂ O ₅	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
Ag	Prata
AgNO ₃	Nitrato de prata
Ar	Argônio
Au	Ouro
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CG	Cromatografia gasosa
BNP	Nanopartículas bimetálicas
BNP_AgAu	Nanopartículas bimetálicas de prata e ouro
BNP_AgAu_0,22mLAu	Nanopartículas bimetálica de prata e ouro com 0,22 mL de ouro
BNP_AgAu_0,50mLAu	Nanopartículas bimetálica de prata e ouro com 0,50 mL de ouro
BNP_AgAu_0,85mLAu	Nanopartículas bimetálica de prata e ouro com 0,85 mL de ouro
CCEN	Centro de Ciência Exatas e da Natureza
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
Cfc	Cúbica de fase centrada
CH ₄	Metano
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2H ₂ O	Citrato de Sódio Di-hidratado
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Cu	Cobre
DCT	Detector de Condutividade térmica
DRX	Difração de Raio X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
Eg	band gap
et al.	e outros
FACEPE	Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco

h	Constante de Planck
H ₂	Hidrogênio gasoso
HAuCl ₄	Ácido Tetracloroáurico (III)
HF	Ácido fluorídrico
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma
IEA	Agência de Energia Internacional
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NaBH ₄	Boro-hidreto de sódio
NHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
NP	Nanopartículas
NP_Ag	Nanopartículas de prata
NP_Au	Nanopartículas de ouro
NT	Nanotubos
NT_Ag	Nanotubos de pentóxido de tântalo decorados com nanopartículas de prata
NT_Au	Nanotubos de pentóxido de tântalo decorados com nanopartículas de ouro
NT_AgAu_0,22 mL Au	Nanotubos de pentóxido de tântalo decorados com nanopartículas bimetálica de prata e ouro com 0,22 mL de ouro
NT_AgAu_0,50 mL Au	Nanotubos de pentóxido de tântalo decorados com nanopartículas bimetálica de prata e ouro 0,50 mL de Au ouro
NT_AgAu_0,85 mL Au	Nanotubos de pentóxido de tântalo decorados com nanopartículas bimetálica de prata e ouro 0,85 mL de ouro
NT _(s) Ta ₂ O ₅	Nanotubos de pentóxido de tântalo
O ₂	Oxigênio gasoso
PPGMT _r	Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais
SPR	Superfície de Ressonância Plasmônica

Ta	Tântalo
Ta ₂ O ₅	Pentóxido de Tântalo
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta Visível
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
e^{-}	Elétron
h^{+}	Buraco
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
Θ	Teta
λ	Comprimento de onda
α	Coefficiente de absorção equivalente a F(R)
ν	Frequência de vibração
μmol	Micromol
π	Pi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	DEMANDA ENERGÉTICA E FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA	21
2.2	O HIDROGÊNIO E OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO.....	23
2.3	O PROCESSO DE <i>WATER SPLITTING</i>	25
2.3.1	Eletrólise da Água	26
2.3.2	Fotoeletrólise da Água.....	26
2.3.3	Fotocatálise da Água	27
2.4	SEMICONDUTOR	27
2.5	PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE.....	29
2.5.1	Agente de Sacrifício	31
2.6	FOTOCATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	32
2.6.1	Pentóxido de Tântalo (Ta_2O_5) como Fotocatalisador.....	33
2.7	SÍNTESE DE $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ POR ANODIZAÇÃO	35
2.7.1	Nanomateriais.....	35
2.7.2	Anodização do Tântalo.....	36
2.8	NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS	38
3	METODOLOGIA	41
3.1	SÍNTESE DOS $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO	41
3.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS (NP)	43
3.2.1	Síntese das NP_Ag	43
3.2.2	Síntese das NP_Au	44
3.2.3	Síntese das BNP_AgAu.....	45
3.3	ADSORÇÃO DAS NP AOS $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$	46
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES	46
3.5	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$	50
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES COLOIDAIIS DAS NANOPARTÍCULAS.....	54
4.2.1	Morfologia.....	54
4.2.2	Estrutura	58
4.2.3	Óptica	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ DECORADOS COM AS NANOPARTÍCULAS.....	62
4.3.1	Morfologia.....	62
4.3.2	Elementar.....	68
4.3.3	Estrutura	68
4.3.4	Óptica	70
4.4	FOTOGERAÇÃO DE H_2	72
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	78

REFERÊNCIAS	80
ANEXO A – FICHA CRISTALOGRÁFICA DO Ta₂O₅ ORTORRÔMBICO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ.....	85
ANEXO B – FICHA CRISTALOGRÁFICA DO OURO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ.	86
ANEXO C – FICHA CRISTALOGRÁFICA DO PRATA EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ.	87

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial tem aumentado nos últimos anos e com ela cresce a preocupação com a preservação do meio ambiente visto que a principal fonte de energia atualmente são os combustíveis fósseis que gera vários impactos econômicos e ambientais. No contexto de busca por fontes de energias renováveis a energia solar está ganhando grande interesse em todo o mundo, porque o sol é a fonte de energia mais abundante capaz de satisfazer a demanda de energia do mundo inteiro (KUMAR e KUMAR, 2017). Dentre as formas de aproveitamento da energia solar, as mais utilizadas tem sido os painéis solares para aquecimento de água, painéis fotovoltaicos e produção de hidrogênio mediante a reação de *water splitting* (GONÇALVES, 2012).

O hidrogênio vem se tornando uma alternativa à utilização de energia por combustíveis fósseis diminuindo os danos ambientais gerados pela combustão destes e é considerado um combustível ideal por sua grande capacidade calorífica e de armazenamento. Há diversos métodos de produção de Hidrogênio descrito na literatura, porém, segundo Nikolaidis e Poullikkas (2017) o hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis não é considerado sustentável. Dentre os processos de produção de hidrogênio por fontes renováveis destaca-se a fotocatalise da água, por meio da reação de quebra da molécula de água utilizando energia solar. Neste processo, um semicondutor absorve fótons com energia igual ou maior a energia que a do seu *band gap* (E_g), gerando os pares elétron/buraco (e^-/h^+), que podem agir como sítios ativos para as reações de produção de H_2 (Dincer e Acar, 2014; Gholipour *et al.*, 2015).

Como as reações de fotocatalise ocorrem na superfície do fotocatalisador, as áreas superficiais desses materiais são de grande interesse para a boa performance dos sistemas. Neste sentido, materiais nanoestruturados tem ganhado destaque por apresentarem elevada área superficial. Dentre as várias geometrias manométricas, os nanotubos apresentam boa eficiência pelo efeito de confinamento quântico, mobilidade eletrônica, alta área superficial que contribuem para reduzir a taxa de recombinação do par elétron/buraco. (GONÇALVES, 2012).

Semicondutores de óxidos metálicos têm sido considerado materiais promissores para a produção de hidrogênio. Estudos relatam o uso do pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) como fotocatalisador devido a sua alta estabilidade, constante dielétrica e índice de refração. Entretanto, por apresentar um grande *band gap*, é ativo apenas na faixa ultravioleta do espectro solar, que corresponde apenas a cerca de 5% do espectro, e isto

dificulta sua eficiência fotocatalítica. Neste contexto, pesquisas mostram que processos como heterojunções entre dois semicondutores diferentes ou adição de metais ou co-catalisadores na superfície do Ta_2O_5 melhora seu desempenho fotocatalítico.

O interesse por nanopartículas metálicas cresceu nos últimos anos devido às propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e catalíticas especiais que essas nanoestruturas exibem. Porém as nanopartículas bimetálicas exibem melhores propriedades quando comparados com as nanopartículas monometálicas (DEVARAJAN, VIMALAN e SAMPATH, 2004). Neste contexto, a prata e ouro destacam-se para compor esses tipos de estruturas pelo fato de absorverem radiação na região visível do espectro eletromagnético e apresentarem alta estabilidade. As técnicas de síntese permitem o controlar a morfologia, tamanho, estrutura a fim de melhorar a absorção de luz e consequentemente a atividade fotocatalítica.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de um sistema de fotocatalisador nanoestruturado a partir de nanotubos de pentóxido de tântalo ($\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$) decorados com nanopartículas bimetálicas de prata e ouro visando sua aplicação na produção de H_2 mediante a quebra da molécula de água através da reação de fotocatalise. Tendo como objetivos específicos:

- Sintetizar nanotubos de pentóxido de tântalo ($\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$) mediante o processo de anodização a partir de chapas de tântalo (Ta) metálico;
- Sintetizar nanopartículas de prata (NP_Ag), nanopartículas de ouro (NP_Au) e nanopartículas bimetálicas de prata e ouro (BNP_AgAu), do tipo *core-shell*, pelo método de redução química;
- Avaliar o efeito da concentração de Au na formação das BNP_AgAu;
- Decorar os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ com as NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu mediante o método de redução química *In-Situ*;
- Caracterizar morfológica e estruturalmente os materiais sintetizados mediante técnicas como: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Espectroscopia por Energia Espalhada de Raios X (EDS); Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-VIS); Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS) e Difração de Raios X (DRX)
- Avaliar a contribuição da adsorção das NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu sobre a superfície dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ para a produção de H_2 .

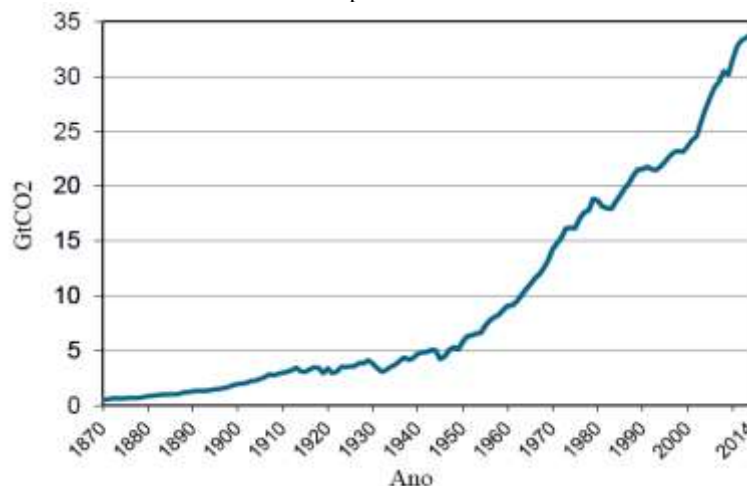
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DEMANDA ENERGÉTICA E FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA

A demanda energética tem aumentado nos últimos anos visto que muitas das atividades humanas requerem gasto de energia como por exemplo, nos setores como o industrial, de transporte, agropecuário, residencial, etc. De acordo com Khan e Arsalan (2016) a energia é o fator mais importante para o desenvolvimento econômico e prosperidade de qualquer país. Existem atualmente diversas fontes e formas de energia, entretanto há uma predominância na utilização dos combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural na civilização humana (YUAN *et al.*, 2014). A *BP Statistical Review of World Energy* publicou em junho de 2017 os dados da 66ª pesquisa realizada pelo órgão. Nesta ocasião os resultados mostraram que durante o ano de 2016, 85% da energia primária consumida mundialmente foi proveniente dos combustíveis fósseis e apenas 3% foi de combustíveis renováveis.

O consumo de combustíveis fósseis pode gerar vários impactos econômicos e ambientais, como por exemplo, poluição do solo, ar, fontes de água, emissões de CO₂ e produção de gases que influenciam no aquecimento global e desastres ecológicos a partir da perfuração de poços de petróleo, etc. De acordo com dados publicados no ano de 2017 pela *International Energy Agency* (IEA) no relatório “*CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION HIGHLIGHTS*”, dentre as muitas atividades humanas que produzem gases de efeito estufa, o setor energético é a maior fonte de emissões e que essas emissões anuais de CO₂ provenientes da combustão de combustíveis aumentaram drasticamente desde Revolução Industrial chegando a 33 GtCO₂ em 2014 como é observado pela **Figura 1** abaixo. Entretanto durante os anos de 2014 a 2016, o crescimento médio das emissões CO₂ pelo consumo de energia aumentou, porém, de forma lenta sendo este de apenas 0,1% no ano de 2016 e este fato deve-se ao crescimento também lento do consumo de energia em 2016 combinado com uma mudança contínua para combustíveis de baixo carbono (BRITISH PETROLEUM, 2017).

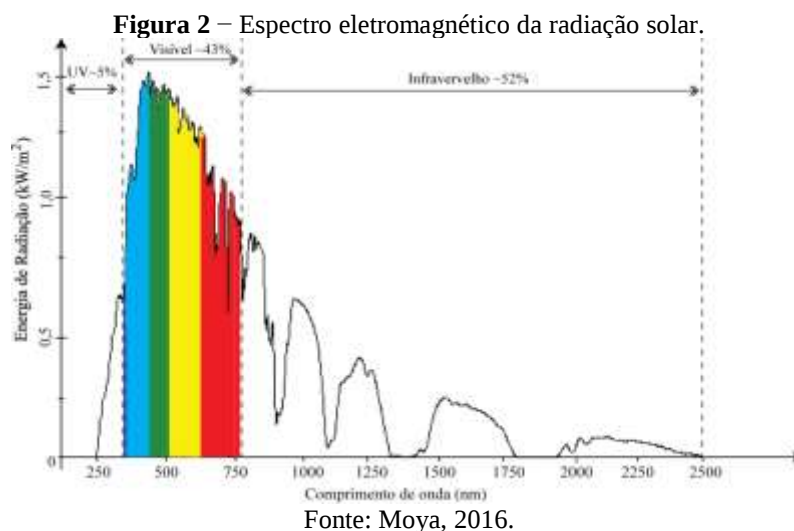
Figura 1 – Tendência das emissões de CO₂ pela combustão de combustíveis fósseis, 1870-2014.



Fonte: IEA, 2017.

Assim, apesar do pequeno aumento da demanda energética mundial ainda é grande o que torna necessário a preocupação pelo uso de fontes alternativas de energia a fim de minimizar os efeitos causados pelo consumo de combustíveis fósseis. Neste sentido dentre todas as fontes de energia renováveis, a energia solar está ganhando grande interesse em todo o mundo, porque o sol é a fonte de energia mais abundante capaz de satisfazer a demanda de energia do mundo inteiro (KUMAR e KUMAR, 2017).

O sol é a principal fonte de energia do planeta Terra. Além de fornecer luz e calor que são indispensáveis a manutenção da vida, sua radiação é aproveitada para conversão em energia elétrica e química, sendo esta uma fonte abundante inesgotável e gratuita. Este astro rei como é chamado, é responsável por incidir na terra cerca de 1×10^8 kWh/ano. O espectro solar é composto basicamente de três regiões distintas sendo elas a ultravioleta (UV) - radiações altamente energética e de pequenos comprimentos de onda que compreende a faixa de $(0 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm})$ - visível - compreende a faixa de $(400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm})$ - e a infravermelho - compreende a faixa de $(\lambda > 800 \text{ nm})$. Desse espectro solar, a maior parte da radiação corresponde à região do infravermelho, (52%) de toda a radiação. A região visível corresponde a 45 % do espectro, ficando apenas 5% de radiação na região do ultravioleta, como pode ser observado na **Figura 2** abaixo.



Dentre as formas de aproveitamento da energia solar, as mais utilizadas têm sido os painéis solares para aquecimento de água, painéis fotovoltaicos e produção de hidrogênio mediante a reação de *water splitting* (GONÇALVES, 2012). O hidrogênio vem ganhando destaque por ser uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis, que além de poder ser obtido mediante fontes renováveis, ajuda a reduzir as adversidades dos combustíveis fósseis tradicionais. Outros fatores importantes devem-se ao fato de que ele é um dos elementos mais abundantes no universo, livre de carbono e que libera uma quantidade de energia cerca de 3 vezes maior quando comparado com combustíveis a base de carbono como gasolina e diesel, por exemplo, visto que apresenta um grande poder calorífico por unidade de massa (141 kJ/g) (SOARES, 2017). Apesar de todo o benefício, tecnologias para obtenção de hidrogênio, especialmente os métodos de “produção verde de hidrogênio” não são atualmente disponíveis com eficiência e custo razoáveis. Desta forma, pesquisas tem sido desenvolvida visando aperfeiçoar a captação da energia solar bem como tornar os processos de conversão dessa energia mais eficientes a fim de tornar esses processos mais eficientes e baratos.

2.2 O HIDROGÊNIO E OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO

O hidrogênio é um dos elementos químicos mais abundantes do universo, encontrado na natureza, na maioria das vezes, de forma combinada com outros elementos fazendo parte da composição química de diversas substâncias dentre elas a água e compostos orgânicos. Segundo Moya (2016), a utilização do hidrogênio como combustíveis iniciou nos anos de 1920-30, por engenheiros alemães, como combustível auxiliar de balões

dirigíveis (*Zeppelins*), porém o interesse aumentou por volta dos anos de 1990 quando estudos revelaram o aumento da temperatura do planeta pela elevação das emissões de CO₂ ocasionadas pela queima de combustíveis. Além de surgir como uma alternativa à utilização de energia por combustíveis fósseis diminuindo os danos ambientais gerados pela combustão destes, o hidrogênio também é considerado um combustível ideal pela sua capacidade calorífica e de armazenamento pois sua combustão libera cerca de 3 vezes mais energia que a queima de combustíveis a base de carbono, como por exemplo, a gasolina, diesel, metano e propano. Isto é justificado pelo fato do hidrogênio ser um elemento leve, o que o faz ter um maior poder calorífico por unidade de massa de 141,9 kJ/g em contraste com 47 kJ/g da gasolina, 45 kJ/g do diesel, 56 kJ/g do metano e 51 kJ/g do propano, como é apresentado na **Tabela 1**. Além disso o armazenamento de energia por grama do hidrogênio é de 119000 J/g, este valor é também cerca de três vezes maior que a capacidade de armazenamento dos combustíveis fósseis (40000 J/g) (DINCER e ACAR, 2014; MOYA, 2016). Outras vantagens do hidrogênio é que este pode ser armazenado de diferentes formas (gasoso, líquido ou em conjunto com hidretos metálicos), é facilmente convertido para outras formas de energia e de forma eficiente.

Tabela 1 - Poder Calorífico de diferentes combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico (25°C, 1 atm)
Hidrogênio	141,9 kJ/g
Metano	55,5 kJ/g
Gasolina	47,5 kJ/g
Diesel	44,8 kJ/g
Metanol	20,0 kJ/g

Fonte: Adaptada de Dincer e Acar, 2014.

Há diversos métodos de produção de Hidrogênio descritos na literatura a partir de combustíveis fósseis e renováveis (DINCER, 2012; DINCER e ACAR, 2014; NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017). Dentre os combustíveis fósseis destaca-se a gaseificação do carvão e reforma de hidrocarbonetos (reforma do gás natural onde o principal constituinte é o metano (CH₄) e a reforma a vapor do gás CH₄). Porém alguns desses processos, como por exemplo, a “reforma a vapor de gás” ainda emitem gases do efeito estufa. Segundo Nikolaidis e Poullikkas (2017) o hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis não é considerado sustentável. Para limitar essas emissões deve-se considerar aqueles que são métodos de “produção verde de hidrogênio”, ou seja, os que utilizam fontes de energia sustentáveis, como energias renovável, nuclear, derivada da

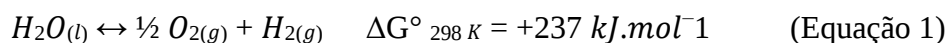
recuperação (por exemplo, gás de aterro, recuperação de calor industrial), etc. Dentre os processos de produção de hidrogênio que utilizam fontes renováveis destacam-se os processos termoquímicos e fotocatalise. Neste segundo caso, o material do qual o hidrogênio é extraído é a água.

A maior parte de todo o hidrogênio produzido mundialmente é consumido pelas indústrias química e petroquímica. A produção de amônia, a qual é a base dos fertilizantes, consome cerca de 50% do hidrogênio produzido mundialmente. O setor das indústrias petroquímicas por sua vez é responsável pelo consumo de aproximadamente 45% da produção de hidrogênio, sendo este utilizado por exemplo, para o processamento de combustíveis como gasolina e diesel a partir do petróleo (GONÇALVES, 2012).

Entretanto, apesar de ser um combustível promissor, a maioria dos processos de produção de hidrogênio são caros e/ou de baixa eficiência. Neste sentido, vem sendo desenvolvidas pesquisas visando melhorar o desempenho desses métodos existentes e bem como descobrir novas formas promissoras de produção de hidrogênio.

2.3 O PROCESSO DE *WATER SPLITTING*

Muitas substâncias encontradas na natureza contêm hidrogênio. Dentre elas destaca-se a água como um recurso abundante e inesgotável do planeta Terra, encontrada no mar, rios, água da chuva, etc. Esta substância é essencial para a manutenção da vida, mas pode ser utilizada também na produção de hidrogênio. O processo de *Water Splitting* (termo em inglês) consiste na reação da quebra da molécula de água (H_2O) obtendo-se os seus elementos constituintes: oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2). Há três técnicas diferentes de *Water Splitting* pelas quais o hidrogênio pode ser formado sendo estas a eletrólise, fotoeletrólise e fotólise da água. A principal diferença entre elas consiste no tipo de energia utilizado como a força motriz da reação (elétrica ou energia solar) e na utilização de semicondutores. Entretanto em todos os casos o hidrogênio é gerado segundo a reação descrita a seguir (MOYA, 2016; NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017).



2.3.1 Eletrólise da Água

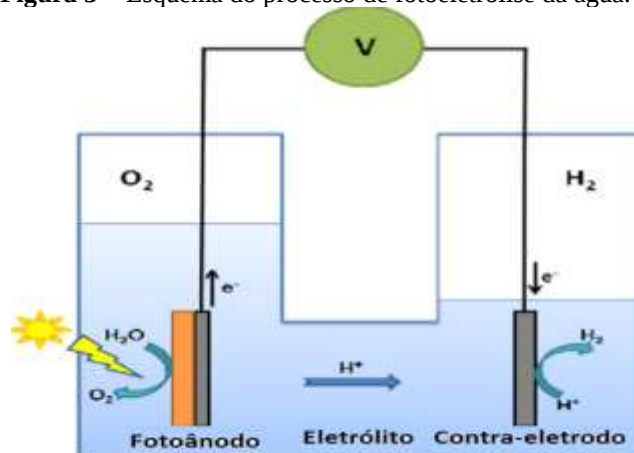
Neste processo a força eletromotriz da reação de quebra da molécula da água em O_2 e H_2 é a eletricidade. A aplicação de um potencial externo de 1,23 V desencadeia a passagem de corrente pelos eletrodos e consequentemente as reações eletroquímicas. Apesar do hidrogênio produzido por esta técnica ter alta pureza, ela contribui com aproximadamente 5 % para a produção de hidrogênio comercial, pois o alto consumo de eletricidade eleva o custo desse tipo de produção. Entretanto, este processo pode se tornar mais sustentável se a eletricidade for gerada por fontes renováveis como, por exemplo, a eólica, a hídrica e a solar (NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017). É necessário que antes de iniciar a reação a água utilizada no processo seja dessalinizada e desmineralizada a fim de garantir a formação dos produtos desejados (H_2 e O_2) visto que os eletrolisadores são extremamente sensíveis a pureza da água.

2.3.2 Fotoeletrólise da Água

Fujishima e Honda, no ano de 1972, foram os primeiros pesquisadores que relataram sobre a reação da quebra da molécula da água em H_2 e O_2 por meio de reações fotoeletroquímicas utilizando um semicondutor, que neste caso foi o dióxido de titânio (TiO_2), e energia solar (AHMAD *et al.*, 2015; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Este foi um marco muito importante diante da possibilidade de produzir hidrogênio de forma limpa e renovável. Desde então a fotocatalise se tornou um processo alternativo de bastante destaque na busca por fontes alternativas para produção de energia.

Uma célula fotoeletroquímica compreende um semicondutor fotossensível, imerso em um eletrólito e um contra-eletródo, geralmente um metal. O processo de separação da água se dá pela absorção da radiação solar pelo semicondutor que ao absorver fótons com energia maior que seu *band gap* gera pares elétron/buraco (e^-/h^+). Devido a ação do campo elétrico, os (e^-) atravessam o eletrólito chegando ao contra-eletródo onde ocorre a redução da água para gerar o hidrogênio (DINCER, 2012; NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017). Na **Figura 3** está apresentado um esquema do processo de fotoeletrólise da água.

Figura 3 – Esquema do processo de fotoeletrólise da água.



Fonte: Adaptado de Ahmad *et al.*, 2015.

Como a eficiência do processo diminui devido a perdas energéticas, como por exemplo, pela a recombinação dos pares (e^-/h^+) fotogerados, é necessário a aplicação de um potencial externo. Contudo, devido à ação da radiação solar é necessária uma quantidade reduzida de energia elétrica quando comparado a eletrólise da água.

2.3.3 Fotocatálise da Água

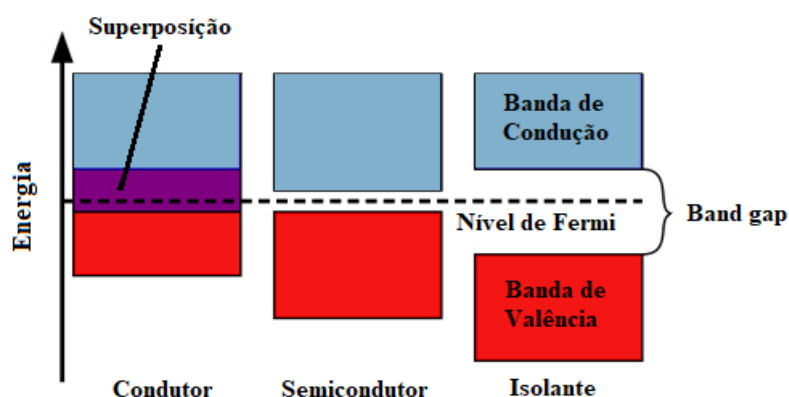
A reação de *water Splitting* também pode ocorrer pela técnica de fotólise da água, também chamada de fotocatálise da água. Como mencionado anteriormente, a quebra da molécula da água gera H_2 e O_2 , porém a força motriz desta reação é apenas a luz solar que incide num semicondutor, logo a fotocatálise converte energia fotônica, proveniente da irradiação solar em energia química (hidrogênio). A diferença entre este método e a fotoeletrólise consiste na localização dos sítios de reação. Neste caso, o semicondutor atua como o cátodo e o ânodo e as reações de oxidação e redução da água ocorrem simultaneamente sobre a superfície deste fotocatalisador e assim não há necessidade de aplicar um potencial externo para que a reação aconteça (MOYA, 2016). Geralmente os fotocatalisadores utilizados nestes processos são óxidos metálicos e semicondutores.

2.4 SEMICONDUTOR

A estrutura eletrônica dos semicondutores pode ser explicada pela teoria das bandas. Estes materiais são sólidos em que seus átomos constituem uma rede tridimensional infinita. Devido a sobreposição dos orbitais atômicos há formação de bandas de energia. Uma banda de valência (BV), de menor energia, geralmente cheia com elétrons e a banda

de condução (BC), de maior energia, geralmente vazia de elétrons. Entre essas duas bandas há uma região chamada de *band gap* (E_g) a qual é uma região de energias proibidas, ou seja, em que não há estados eletrônicos permitidos. A largura dessa banda de energia proibida (E_g) é uma das formas de classificar os sólidos cristalinos em condutor, semicondutor ou isolante, como pode ser observado na **Figura 4**, e mostra possíveis propriedades desses materiais, como por exemplo, a sua condutividade elétrica (SILVA, 2010). No caso de um condutor, como os metais, há a sobreposição das bandas de valência e de condução e neste caso não há *band gap*, logo os elétrons se movimentam livremente pelo material, ao contrário dos materiais isolantes que possuem um grande *band gap*. Já os semicondutores podem ter elétrons promovidos da banda de valência para a banda de condução devido absorção de fótons com energias iguais ou maiores ao E_g .

Figura 4 – Diagrama das bandas de energia para os materiais condutores, semicondutores e isolantes.



Os semicondutores podem ser tratados quimicamente por diversos processos a fim de alterar algumas de suas características. Entre estes processos têm-se a dopagem, onde uma impureza é inserida na rede do semicondutor. Dependendo do tipo de impureza pode-se produzir um semicondutor do tipo (p), quando a impureza produz vacâncias positivas, ou seja, gera um déficit de elétrons na rede ou do tipo (n), quando as impurezas doam elétrons a rede do semicondutor (SILVA, 2010). Nos dois casos, há um aumento da eficiência do material visto que a movimentação dos elétrons aumenta sua condutividade elétrica.

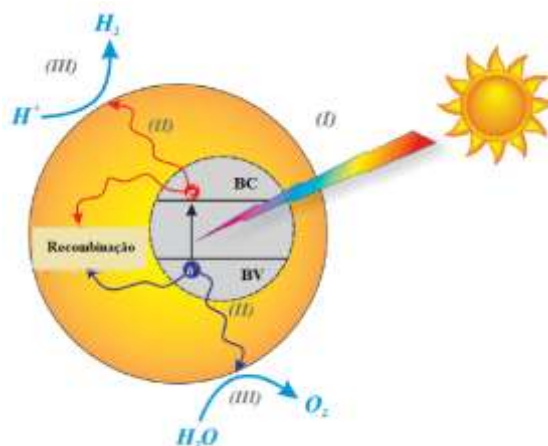
2.5 PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE

A fotocatalise é definida como a reação química induzida por fotoirradiação na presença de um catalisador, ou mais especificamente, um fotocatalisador (LIAO, HUANG e WU, 2012). Tal material permite acelerar a cinética das reações químicas sem que o mesmo seja consumido ou transformado. Há dois tipos de fotocatalise, a homogênea e a heterogênea. Estes sistemas se diferenciam pelo fato de que, no primeiro caso, o catalisador encontra-se dissolvido na solução formando uma única fase e no segundo caso, o catalisador encontra-se geralmente no estado sólido, formando um sistema de mais de uma fase.

Na fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador pode estar em suspensão no meio reacional ou imobilizado em algum suporte inerte. Quando em suspensão ele apresenta maior eficiência pelo fato de que toda sua área superficial está disponível para ser utilizada na reação, o que é um fator muito importante em processos fotocatalíticos. Entretanto a recuperação do fotocatalisador após a reação se torna difícil. Já a imobilização do catalisador favorece a separação deste ao final da reação, porém este tem reduzida a superfície disponível para as reações fotocatalíticas.

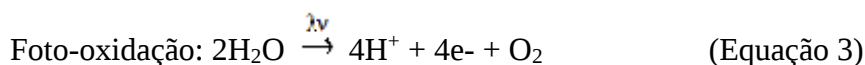
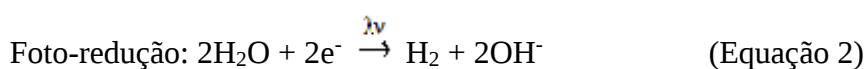
O princípio da reação de fotocatalise na quebra da molécula da água consiste basicamente de três etapas, as quais são apresentadas na **Figura 5**. Na primeira etapa, quando a radiação eletromagnética é incidida sobre o semicondutor, este absorve fótons com energia igual ou maior a energia que a do seu *band gap* (E_g). Esta energia absorvida excita os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e a cada elétron promovido, produz-se uma lacuna na banda de valência, ou seja, uma vacância positiva. Essa transição eletrônica gera o par elétrons/buraco (e^-/h^+), ou seja, o buraco (h^+) na banda de valência e o elétron (e^-) na banda de condução. A segunda etapa, consiste na migração desses elétrons (e^-) e buracos (h^+) gerados para a superfície do semicondutor ou na recombinação novamente no material. Na terceira etapa, têm-se que, na superfície do fotocatalisador, esses elétrons (e^-) e buracos (h^+) atuam como sítios ativos para as reações de oxidação e redução da água produzindo H_2 e O_2 . (DINCER e ACAR, 2014; GHOLIPOUR *et al.*, 2015; LIAO, HUANG e WU, 2012).

Figura 5 – Esquema das etapas da reação de fotocatalise da água.



Fonte: Adaptado de Gholipour *et al.*, 2015.

As reações de foto-redução da molécula de água para a geração de hidrogênio e de foto-oxidação para produção de oxigênio são apresentadas nas equações 2 e 3.



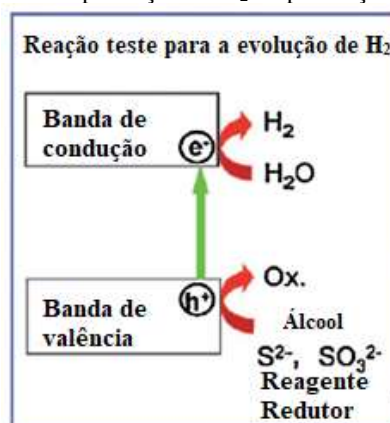
Entretanto, o tempo de recombinação do par elétron/buraco é menor comparado com o tempo das reações de redução e oxidação da água. A recombinação dos (e^-/h^+), diminuem a eficiência do fotocatalisador, visto que uma quantidade menor dos elétrons (e^-) e buracos (h^+) chegam à superfície do material e se tornam disponíveis para reagir. Além desses fatores, existem diferentes espécies Redox no sistema que podem reagir com essas cargas (e^- e h^+) formando outros produtos além H_2 e O_2 . Alguns fatores têm sido utilizados a fim de melhorar a eficiência destes processos, diminuindo a recombinação eletrônica, como a utilização de agentes de sacrifício (que doam elétrons e se oxidam no lugar da água) e heterojunções, neste caso, os elétrons ou buracos podem migrar de um material para outro evitando a recombinação das cargas (MARQUES, STUMBO e CANELA, 2017; MELO, 2016).

2.5.1 Agente de Sacrifício

Para que a reação de fotocatalise da água aconteça é necessário que o semicondutor apresente algumas características específicas, como estruturas e posição das bandas de valência e de condução, como será discutido neste trabalho. Entretanto, alguns fatores externos também podem influenciar no processo, como por exemplo o uso de agente de sacrifício. Estes são utilizados a fim de aumentar a eficiência do processo de produção de hidrogênio reduzindo a recombinação dos pares elétron/buracos. Os agentes de sacrifício são moléculas doadoras ou receptoras de elétrons que vão reagir com os elétrons (e^-) ou como o (h^+) ficando a outra carga disponível para reagir com a água produzindo assim hidrogênio ou oxigênio (GHOLIPOUR *et al.*, 2015).

Como na reação de fotocatalise da água o produto de interesse é o H_2 , utiliza-se como agente de sacrifício compostos doadores de elétrons. Estes, por apresentarem potencial de oxidação menos positivo que a água, reagem de forma irreversível com os (h^+), evitando a recombinação entre os elétrons e os buracos e consequentemente aumentando a quantidade de elétrons disponíveis na superfície do material capaz de reduzir a água formando H_2 . (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; YASUDA, MATSUMOTO e YAMASHITA, 2018). A **Figura 6** apresenta um esquema do processo de produção de H_2 na presença de um agente de sacrifício.

Figura 6 – Esquema do processo de produção de H_2 na presença de agente de sacrifício.



Fonte: Adaptado de Maeda, 2011.

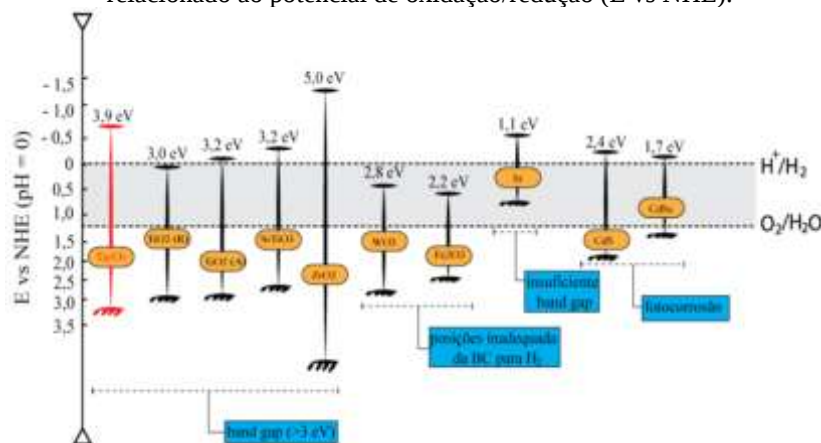
De acordo com Christoforidis e Fornasiero (2017) na reação fotogeração de H_2 mediante a quebra da molécula da água tem chamado atenção ao utilizar compostos contendo carbono como agentes de sacrifício. Destaca-se a utilização do metanol, etanol e glicerol que atuam como doadores de elétrons desses sistemas e garantindo um maior

rendimento de hidrogênio. Entre eles, o glicerol, tem se destacado por ser um subproduto da indústria de biodiesel e sua disponibilidade é tão elevada que chega a ser considerado um desperdício material, por ser estável em água e poder formar coprodutos de alto valor agregado a partir da sua oxidação, como por exemplo o ácido glicólico (CLARIZIA *et al.*, 2014).

2.6 FOTOCATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os materiais mais utilizados para a reação da quebra da molécula da água são semicondutores. Porém para que essa reação seja possível termodinamicamente esses catalisadores devem apresentar alguns requisitos essenciais. Dependendo do seu *band gap* os semicondutores podem absorver diferentes comprimentos de onda. Aqueles que apresentam um grande *band gap* ($E_g > 3$ eV) só podem absorver a luz ultravioleta (UV) e assim absorvem menos energia solar visto que essa região do espectro corresponde apenas 5% de todo o espectro. Já os semicondutores que apresentam pequeno *band gap* ($E_g < 3$ eV) podem ser ativados com irradiação de luz visível e como esta constitui 43% da luz solar estes materiais conseguem absorver mais energia (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; LI, SALVADOR e ROHRER, 2014). Além disto, as configurações das bandas de energia desempenham um papel importante também para a determinação dos potenciais redox. Logo, para que seja possível reduzir e oxidar a água, esses materiais devem apresentar posições específicas para a banda de valência e para a banda de condução. A **Figura 7** apresenta um esquema das posições das bandas de energia de diferentes semicondutores relativo aos potenciais redox da água.

Figura 7 – Energias do *band gap* e posições relativas das bandas de diferentes semicondutores, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE).



Fonte: Gonçalves, 2012.

Pela figura acima, verifica-se que, para ser utilizados em reações fotocatalíticas, o semicondutor deve ter sua banda de condução posicionada a um potencial de redução mais negativo que o potencial de redução de H^+ a H_2 (0 V vs NHE, a pH = 0) e a banda de valência deve ser mais positiva que a potencial de oxidação da água (O_2/H_2O , +1,23 V vs NHE, a pH = 0) (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; MAEDA, 2011; MOYA, 2016). Desta forma, para que ocorra a reação de fotogeração de H_2 é necessário que os semicondutores apresentem um *band gap* maior que a energia necessária para a quebra da molécula da água ($E_g = 1,23$ eV).

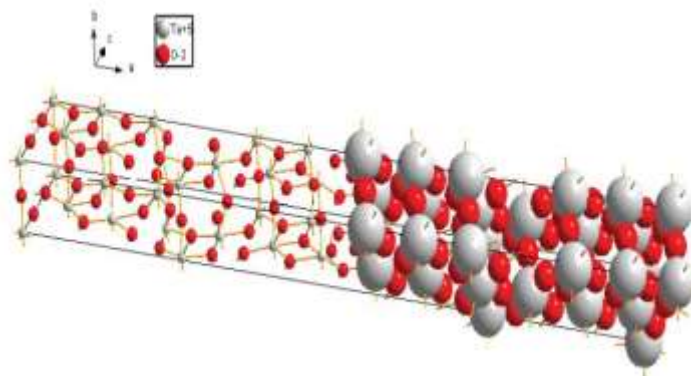
Semicondutores de óxidos metálicos tem sido considerado materiais promissores para a produção de hidrogênio. Atualmente muitos estudos têm relatado o uso do dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador visto que além de ter o posicionamento das suas bandas de energia adequadas a reação de produção de H_2 , ele estável, não é tóxico nem corrosivo, tem baixo custo (LIAO, HUANG e WU, 2012; NAKATA e FUJISHIMA, 2012). Segundo Gonçalves (2012), outro catalisador que tem se destacado na reação de geração de H_2 é o pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) devido a sua alta resistência a ataques químicos, entretanto, pelo fato desses semicondutores apresentarem um grande *band gap*, eles são ativos apenas na faixa ultravioleta do espectro solar o que dificulta sua eficiência fotocatalítica (GONÇALVES, 2012; ZHANG, ZHANG e GONG, 2014). Estudos tem sido realizado a fim de melhorar a atividade fotocatalítica desses materiais aumentando assim sua eficiência nesses processos. Neste sentido têm-se investido em processos como heterojunções entre dois semicondutores diferentes ou adição de metais ou co-catalisadores na superfície desses materiais.

2.6.1 Pentóxido de Tântalo (Ta_2O_5) como Fotocatalisador

O tântalo (Ta) é um metal de transição do grupo (5) da tabela periódica, apresenta número atômico igual a 73, é duro, maleável, dúctil, apresenta um dos maiores pontos de fusão da tabela periódica (2996 °C) e ponto de ebulição de 5429 °C, é altamente resistente a ataques químico, é insolúvel em água, álcool e praticamente em todos os ácidos com exceção do ácido fluorídrico (GONÇALVES, 2012). Ele não é encontrado livre na natureza e sua pequena abundância na forma pura, cerca de 1,7 ppm (0,000017%) na crosta terrestre, o torna um material de alto custo, porém por ser um material de grande durabilidade é um metal apropriado para aplicações de longo prazo (NAMUR, 2014).

O Ta pode formar vários óxidos com diferentes estados de valência, como por exemplo, o TaO, TaO₂, Ta₆O, Ta₄O, contudo a fase mais estável é o pentóxido de tântalo (Ta₂O₅). Ele apresenta uma estrutura cristalina na fase ortorrômbica, incluindo 22 átomos de Ta e 55 átomos de O, com parâmetros de rede para as células unitárias de $a = 40,293$, $b = 3,888$, e $c = 6,198$ Å, como pode ser observado na **Figura 8**. Da mesma forma que o metal, o Ta₂O₅ é insolúvel em água, etanol e praticamente todos os ácidos, com exceção do ácido fluorídrico (GONÇALVES, 2012; NAMUR, 2014).

Figura 8 – Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta₂O₅.



Fonte: Namur, 2014.

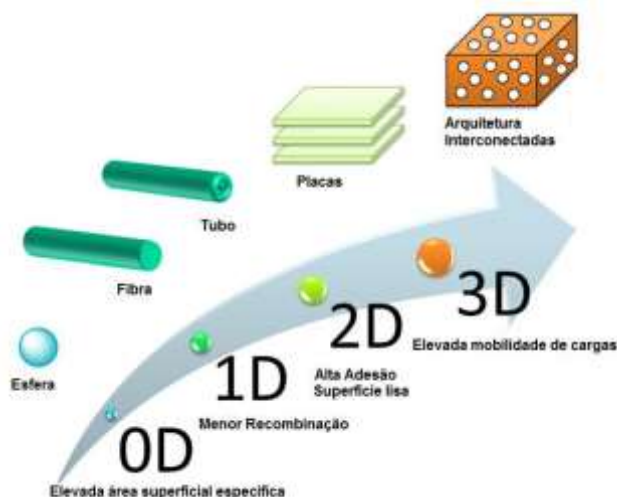
O Ta₂O₅ tem chamado a atenção devido algumas características como alta estabilidade, constante dielétrica e índice de refração. Desta forma, tem sido bastante utilizado em aplicações tais como, capacitores, revestimento anti-reflexo, revestimento para sensores, na fotocatalise, etc. (VAZ, 2016). De acordo com Momeni *et al.* (2016), pelo fato dele apresentar um *band gap* em torno de 3,8 a 4,0 eV, absorve pouca energia solar, entretanto este semicondutor tem se mostrado um dos fotocatalisadores mais ativos para a reação de quebra da molécula da água. Basicamente as pesquisas envolvendo o pentóxido de tântalo vem seguindo três linhas, 1) os métodos de sínteses afim de se obter materiais com grandes áreas de superfície e pequenas dimensões; 2) alternativas para modificar o *band gap* desse óxido, como por exemplos a dopagem e junções com outros semicondutores sensíveis a luz visível; 3) modificações na morfologia visando aumentar sua atividade fotocatalítica, visto que metodologias adequadas podem levar a otimização da sua morfologia para aplicações no processo de produção de hidrogênio.

2.7 SÍNTESE DE $\text{NT}_{(s)}\text{TA}_2\text{O}_5$ POR ANODIZAÇÃO

2.7.1 Nanomateriais

Como as reações de fotocatalise ocorrem na superfície do semiconductor, as áreas superficiais desses materiais são de grande interesse, pois são essenciais para a boa performance dos sistemas catalíticos. Neste sentido, materiais nanoestruturados tem ganhado destaque visto que apresentam elevada área superficial. Nanomateriais são aqueles em que ao menos uma de suas dimensões estão na escala manométrica (10^{-9} m) e devido a sua faixa de tamanho eles exibem propriedades específicas ocasionada por fatores como por exemplo, o efeito do confinamento quântico (CAO, 2004; ROY, BERGER e SCHMUKI, 2011). A **Figura 9** apresenta as diferentes dimensões de materiais em escala manométrica.

Figura 9 – Diferentes dimensões dos materiais e as respectivas vantagens.



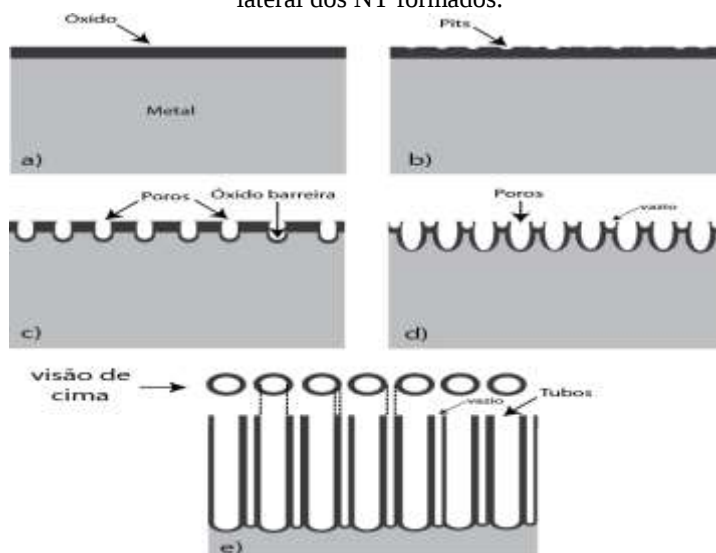
Fonte: Soares, 2017.

Dentre as várias geometrias manométricas, os materiais com dimensão 1D (nanotubos, nanofios e nanobastões) tem sido muito utilizado nas reações de fotocatalise pois apresentam o efeito de confinamento quântico, mobilidade eletrônica, alta área superficial que contribui para reduzir a taxa de recombinação do par elétron/buraco melhorando a eficiência fotocatalítica (GONÇALVES, 2012). Apesar dos nanotubos de carbono ser o material mais explorado, outros materiais como óxidos e sulfetos de metais de transição vem sendo sintetizados com dimensão 1D e suas aplicações tem sido voltada para as áreas biomédica, fotoquímica, elétrica e ambiental (ROY, BERBER e SCHMUKI, 2011).

2.7.2 Anodização do Tântalo

Filmes finos de Ta_2O_5 tem sido preparado por diversas técnicas como por exemplo, *sputtering*, deposição de vapor, sol gel, anodização eletroquímica (MELO, 2016; MOMENI *et al.*, 2016). Dentre elas a reação de oxidação anódica, também chamada de anodização tem a vantagem de ser um processo simples e útil para modificar superfícies metálicas produzindo filmes de óxidos bastante organizados, uniformes, nanoporosos ou nanotubular. O processo de anodização ocorre numa célula eletroquímica, onde um potencial é aplicado entre dois eletrodos e um eletrólito. Um dos eletrodos é o ânodo, o metal a ser anodizado e o segundo é o cátodo, um material inerte de referência para completar o circuito. Sob a ação do campo elétrico, forma-se uma camada de óxido na superfície do metal. Dependendo do eletrólito pode haver a dissolução dessa camada de óxido gerando os “*pits*”, que são pequenos “poros” e que pela constante ação de dissolução e formação do óxido pode aumentar e formar os tubos (BONATTO, 2009; Namur, 2014; VAZ, 2016). A **Figura 10** apresenta um esquema da formação dos nanotubos.

Figura 10 – Crescimento dos nanotubos sobre a camada de óxido: (a) formação da camada de óxido compacta, (b) formação dos “*pits*” na camada de óxido, (c) crescimento dos *pits* em forma de nanoporos, (d) formação de vazios entre os nanoporos pela dissolução assistida do campo elétrico (e) visão do topo e lateral dos NT formados.

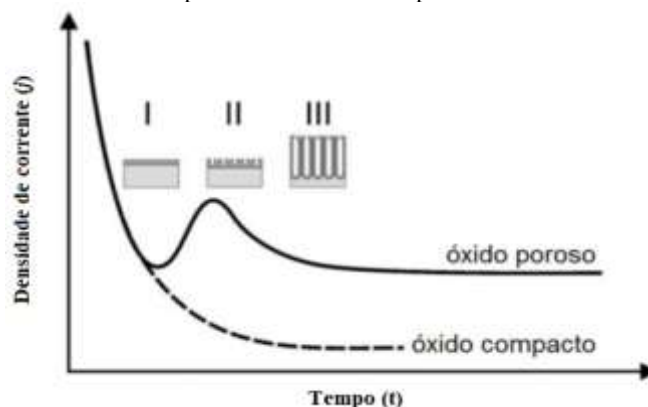


Fonte: Gonçalves, 2012.

Pelo fato do Ta_2O_5 ser um óxido bastante estável a ataque químico, para que as nanoestruturas possam ser formadas deve-se utilizar eletrólitos agressivos. Estudos têm sido relatados sobre a utilização de uma solução eletrolítica composta por ácido sulfúrico

(H_2SO_4), ácido fluorídrico (HF) e água deionizada. A formação das estruturas nanotubulares de pentóxido de tântalo apresentam comportamento semelhante as demais anodizações de metais. Neste processo há três estágios diferentes da reação os quais podem ser acompanhados pelo comportamento da curva da “densidade de corrente *versus* tempo”, também chamadas de *cronoamperométricas*, como é apresentada na **Figura 11**. O primeiro deles consiste na formação de uma densa camada de óxido barreira devido a oxidação do metal. Como esse óxido formado apresenta baixa condutividade elétrica, verifica-se uma queda brusca na densidade de corrente. No segundo estágio, verifica-se um pequeno aumento da densidade de corrente devido ao ataque dos íons de (F^-) sobre a camada de óxido, iniciando a dissolução dessa camada e formando assim os nanoporos. No terceiro e último estágio, o equilíbrio entre as reações de oxidação e dissolução da camada de óxido leva ao crescimento dos nanotubos formados dando origem a estrutura nanotubular (NAMUR, 2014).

Figura 11 – Representação das curvas cronoamperométricas obtidas para as anodizações de óxidos porosos e óxidos compactos.



Fonte: Adaptado de NAMUR, 2014.

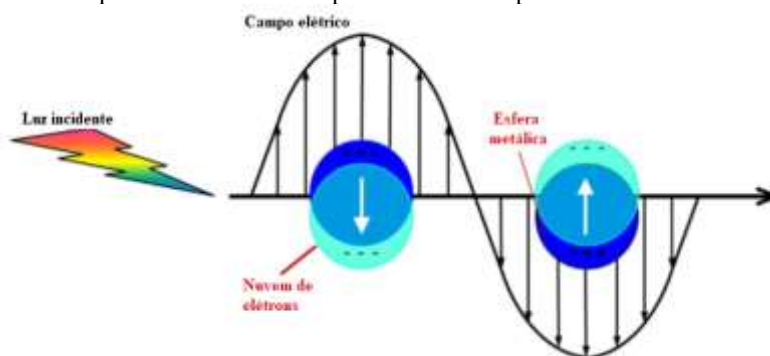
O processo de anodização permite o controle de aspectos morfológicos dos nanotubos, tais como comprimento e diâmetro, visto que os parâmetros da reação como a tensão aplicada, pH, tipo e concentração do eletrólito, temperatura e duração da anodização, influenciam na morfologia do material sintetizado. O diâmetro dos nanotubos pode ser controlado pelo potencial aplicado; o tempo de reação interfere no comprimento desses materiais; no caso do Ta_2O_5 , o eletrólito precisa ser agressivo a fim de poder dissolver a camada de óxido e estudos mostram que concentrações elevadas de HF podem favorecer a formação de uma fina camada de TaF_5 na interface entre os nanotubos e o substrato que leva ao desprendimento dos NT (MOMENI *et al.*, 2016; ROY, BERGER e SCHMUKI, 2011).

Esta reação eletroquímica é reproduzível e permite a formação de um óxido uniforme, porém amorfo. Nas reações de fotocatalise, a estrutura cristalina do material é um fator importante para o seu desempenho, visto que devido ao seu grau de ordenamento das estruturas cristalinas, favorecem o processo de transferência das cargas fotogeradas. Desta forma, para que possa aumentar sua eficiência nas reações de fotocatalise, os nanotubos formados pelo processo de anodização devem ser calcinados a fim de se obter estruturas cristalinas.

2.8 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

O interesse em aplicações científicas e tecnológicas de nanopartículas metálicas tem aumentado nos últimos anos devido as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e catalíticas diferenciadas que essas nanoestruturas apresentam. Com relação as propriedades ópticas, esse comportamento deve-se ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície. Quando um campo eletromagnético interage com a superfície plasmônica do metal provoca uma oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução e assim uma banda de absorção pode ser observada em alguma região do espectro eletromagnético dependendo da composição, tamanho, morfologia e do tipo de estrutura da nanopartícula (CSAPÓ *et al.*, 2012; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2004; Yuan *et al.*, 2014; ZALESKA-MEDYNSKA *et al.*, 2016). A **Figura 12** apresenta um esquema da ressonância plasmônica de superfície em uma esfera metálica.

Figura 12 – Esquema da ressonância plasmônica de superfície em uma esfera metálica.



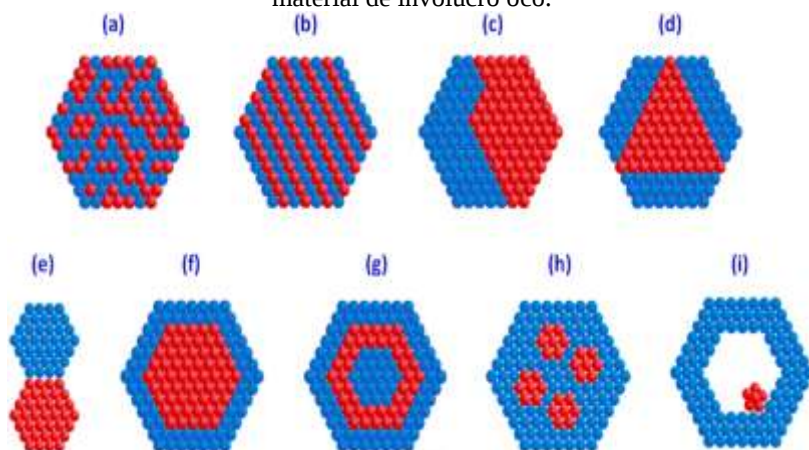
Fonte: Adaptado de Zaleska-Medynska *et al.*, 2016.

De acordo com alguns metais, como cobre, prata, ouro e os metais alcalinos, a frequência de ressonância plasmônica encontra-se dentro da faixa visível do espectro eletromagnético e quando metais diferentes estão contidos dentro de uma única

nanopartícula, as propriedades ópticas resultantes surgem de uma contribuição combinada de ambos os metais. Este é um dos motivos pelos quais o interesse em partículas bimetálicas vem ganhando atenção nos últimos anos, pois elas exibem melhores propriedades quando comparados com as nanopartículas monometálicas (DEVARAJAN, VIMALAN e SAMPATH, 2004).

Nanopartículas bimetálicas são aquelas que apresentam dois elementos metálicos diferentes em sua composição e dependendo do modo de como estes se distribuem na nanopartícula há dois tipos principais de estruturas possíveis, a liga ou *core-shell*, como pode ser observado na **Figura 13**. Na estrutura do tipo liga, os elementos vão estar distribuídos de maneira aleatória ou de *cluster*, enquanto no arranjo *core-shell*, haverá a presença de duas regiões distintas, um núcleo, composto de um metal, recoberto por um camada de um segundo metal (CSAPÓ *et al.*, 2012; ZALESKA-MEDYNSKA *et al.*, 2016). A forma, o tamanho e o tipo de estrutura apresentada por estes materiais são dependentes do método e condições de síntese, tais como, solvente, temperatura, potencial redox das duas espécies, miscibilidade, nucleação, etc.

Figura 13 – Estruturas de nanopartículas bimetálicas: (a) ligas mistas; (b) ligas aleatórias; (c) *subclusters* com duas interfaces (d) *subclusters* com três interfaces; (e) *subclusters* com pequeno número de ligações A – B; (f) nanopartículas *core-shell*; (g) nanopartículas *core-shell* com multi *shell*; h) material de múltiplos pequenos núcleos revestidos por um único material de invólucro, i) núcleo móvel no interior do material de invólucro oco.



Fonte: Zaleska-Medynska *et al.*, 2016.

Várias metodologias diferentes são descritas na literatura para a síntese de nanopartículas de bimetálicas dentre elas o processo poliol, redução fotolítica, decomposição de precursores organometálicos, ablação a laser, etc, utilizando solvente orgânico ou em meio aquoso, sendo este último preferível para a síntese de nanopartículas bimetálicas (TSUJI *et al.*, 2006). O método de redução química se baseia na transferência

de elétrons do agente redutor (doador de elétrons) para os íons metálicos (receptor de elétrons). As estruturas do tipo liga geralmente são obtidas por redução simultânea dos íons precursores. Os arranjos *core-shell* são obtidos por redução sucessiva, ou seja, primeiramente se reduz um dos íons e em seguida os íons do segundo metal são reduzidos sobre o *core*, uma partícula monometálica *pré*-formada (MALLIK *et al.*, 2001).

Nanopartículas bimetálicas de prata e ouro tem se destacado pelo fato de além de absorverem radiação na região visível do espectro eletromagnético, apresentam alta estabilidade, esses metais apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina, cúbica de face centrada (cfc) e parâmetros de rede muito similares, o que torna muito propício a sua miscibilidade e formação das nanoestruturas bimetálicas. Nanopartículas bimetálicas como por exemplo, do tipo Au-Ag e Au-Pt tem sido bastante utilizado na área da catálise, pelo fato de apresentarem melhor desempenho fotocatalítico em relação as nanopartículas monometálicas. Além disso, as técnicas de síntese permitem o controle da morfologia, tamanho, estrutura a fim de melhorar a absorção de luz e consequentemente a atividade fotocatalítica.

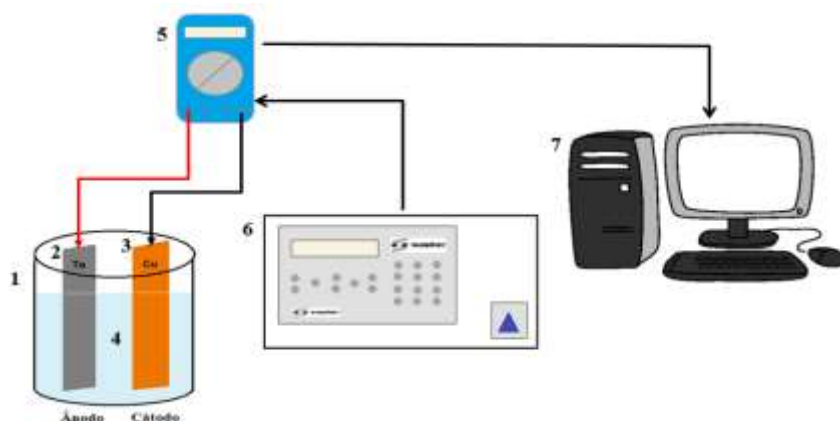
3 METODOLOGIA

Todos os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). O trabalho foi desenvolvido em 5 etapas: 1) síntese dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$; 2) síntese dos colóides das NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu; 3) adsorção das NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAus sobre os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$; 4) caracterização morfológica e estrutural dos materiais sintetizados; 5) fotogeração de H_2 . Nos procedimentos realizados neste trabalho, foram utilizados como reagentes os seguintes compostos:

- Ácido Fluorídrico - HF (40%) - *Sigma Aldrich*;
- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 P.A. - *Química Moderna*;
- Boro-hidreto de sódio - NaBH_4 (99%) - *Fluka*;
- Citrato de Sódio Di-hidratado - $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%) - *Sigma Aldrich*;
- Ácido Tetracloroáurico (III) - $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,9%) – *Alfa Aesar*;
- Glicerina – *Synth*.
- Nitrato de prata - AgNO_3 (99,9%, Molar) – *Alphatec*;
- Peróxido de Hidrogênio - H_2O_2 P.A. - *Química Moderna*

3.1 SÍNTESE DOS $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO

Os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ foram sintetizados mediante o processo de anodização e seguiu uma metodologia adaptada de Gonçalves (2012). O sistema de anodização, como apresentado na **Figura 14**, foi composto por: 1) reator de teflon; 2) placa de tântalo; 3) placa de cobre; 4) eletrólito; 5) multímetro; 6) fonte de tensão e 7) computador com o software.

Figura 14 – Sistema de anodização do Tântalo.

Fonte: Autoria própria

A reação de oxidação anódica foi realizada dentro de uma célula eletroquímica de teflon. O ânodo desta célula foi uma placa de Ta metálico comercial com pureza de 99,98%, da *ESPI METALS* que foi cortada em dimensões de 5 cm de comprimento x 1,9 cm de largura. Como cátodo foi utilizado uma placa de Cu com as mesmas dimensões da placa de Ta. Inicialmente as placas de tântalo e Cu foram polidas manualmente com palha de aço a fim de remover resíduos de reações anteriores. Em seguida, a placa de Cu foi lavada com água destilada e seca com secador da *Amvox*. As placas de tântalo foram lavadas com acetona P.A. da *Química Moderna*, posteriormente imersas em solução de *Extran MA 01* (10%) durante 15 minutos no banho de ultrassom da marca *Ultracleaner 1600 A* e novamente foram enxaguadas com água destilada e secas com secador. Assim as placas ficaram prontas para posterior uso no processo de anodização.

O eletrólito da reação teve volume total de 72 mL sendo destes 95% (em volume) de H_2SO_4 ; 4% de H_2O destilada e 1% de HF (40%). A temperatura do eletrólito foi acompanhada a fim de garantir que todas as anodizações fossem realizadas sob mesma temperatura inicial de 50° C. Foi utilizado a fonte *Supplier AC Power Source* aplicando-se um potencial de 50 V e corrente de 2 A por 10 min com rampa de subida de 2 s e rampa de descida de 5 s. O software registrou os dados de densidade de corrente vs tempo da durante a reação.

Ao término da reação de oxidação anódica, a placa de Ta contendo os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ recém formados foi enxaguada com água destilada, imersa numa placa de petri e levada ao ultrassom, por aproximadamente 30 minutos a fim de que todos os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ fossem desprendido do substrato e para eliminar resíduos de H_2SO_4 e HF que ainda estivessem presentes. Os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ foram centrifugados na centrífuga *Hettich Zentrifugen*, modelo

rotina 420R, com rotação de 4.000 rpm durante 20 minutos, transferidos para um cadinho de porcelana e calcinados a 800°C por 60 minutos, com rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ em uma mufla *EDG 10P-S* da marca *EDG equipamentos*. O tratamento térmico realizado nas amostras teve por finalidade a cristalização dos NT_(s)Ta₂O₅ para a fase ortorrômbica.

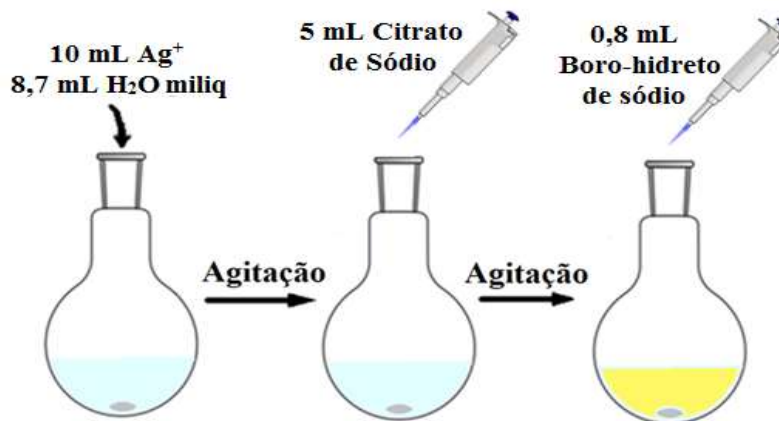
3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS (NP)

A síntese dos coloides das NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu e a adsorção das mesmas sobre a superfície dos NT_(s)Ta₂O₅ foi realizada pelo método de redução química. O Citrato de sódio di-hidratado (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O) foi o agente estabilizante das NP. Na síntese das NP_Ag foi utilizado também um agente redutor sendo este o boro-hidreto de sódio (NaBH₄). Todas as vidrarias foram previamente lavadas com solução piranha, sendo enxaguadas com água *milli-Q* e secas na estufa do modelo TE-393/1 da Tecnal a 65° C. A solução piranha foi composta de H₂O₂ e H₂SO₄ na proporção de 1.:3. Todas as soluções aquosas utilizadas nos procedimentos foram preparadas com água *milli-Q* com resistividade de 18.2 MΩ.cm.

3.2.1 Síntese das NP_Ag

A síntese das NP_Ag foi adaptada da metodologia descrita por Csapó *et al.* (2012). Resumidamente, em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 10 mL de uma solução de AgNO₃ de 2x10⁻⁴ M (n = 2x10⁻³ mmol) e 8,7 mL de água *milli-Q*. Este sistema foi submetido a agitação magnética por 10 min. Em seguida, foi adicionado, gota a gota, 5 mL da solução de C₆H₅Na₃O₇.2H₂O de 2x10⁻³ M permanecendo a agitação por 10 min (proporção entre Ag⁺ e citrato de sódio foi de 1.:5). Por fim, foi adicionado 0,8 mL da solução de NaBH₄ de 2,5x10⁻² M sendo este sistema agitado por 5 min. A solução antes incolor a partir deste momento adquiriu coloração amarelo-clara indicando a redução dos íons de Ag⁺ e a formação das NP_Ag. Todo o processo ocorreu a temperatura ambiente. A **Figura 15** apresenta um esquema da síntese das NP_Ag:

Figura 15 – Esquema da síntese das NP_Ag.

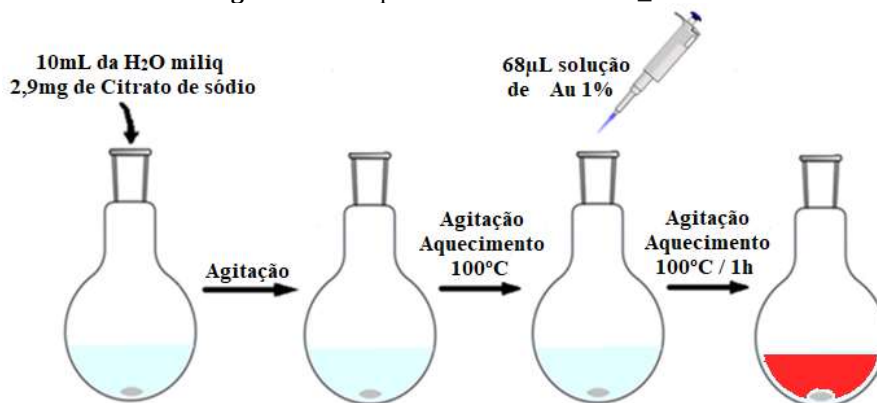


Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Síntese das NP_Au

A síntese das NP_Au foi adaptada da metodologia descrita por Ojea-Jiménez, Bastús e Puentes (2011). Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram inicialmente adicionados 2,9 mg de $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ e 10 mL de água *milli-Q*. Este sistema foi submetido a agitação magnética por 10 minutos e posteriormente foi aquecido a 100° C num banho de vaselina sob a chapa de aquecimento *IKAR C-MAG HS 7* com controlador de temperatura da *IKAR ETS-D5*. Em seguida, foram adicionados 68 µL da solução de $HAuCl_4$ de 1×10^{-3} M (proporção entre Au e citrato de sódio foi de 1.:5) permanecendo a agitação e aquecimento por 1h. A solução inicialmente incolor, ao longo da reação adquiriu coloração vermelha indicando a redução dos íons de Au e a formação das NP_Au. A **Figura 16** apresenta um esquema da síntese das NP_Au:

Figura 16 – Esquema da síntese das NP_Au.



Fonte: Autoria própria

3.2.3 Síntese das BNP_AgAu

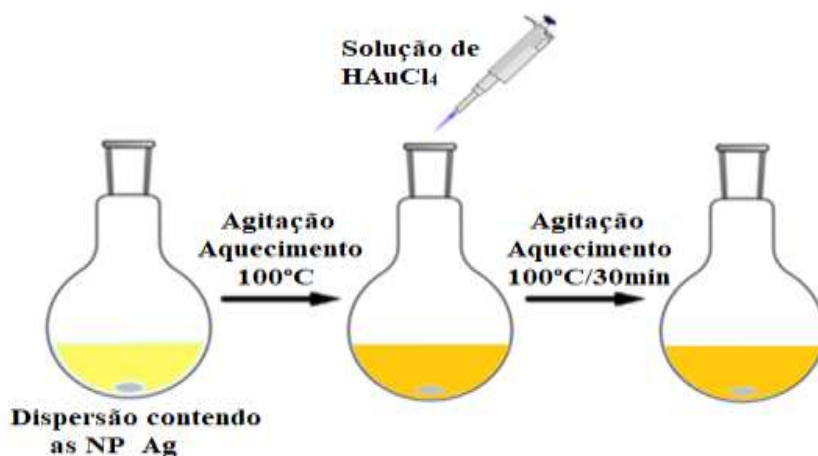
A síntese das BNP_AgAu foi adaptada da metodologia descrita por Csapó e colaboradores (2012). Esta consistiu de duas etapas. A primeira, a síntese das NP_Ag como descrita no item 3.2.1 Na segunda, foi adicionado o ouro ao sistema reacional a fim de formar as BNP_AgAu. Para a adição do ouro, a dispersão contendo as NP_Ag foi aquecida a 100° C durante 10 minutos num banho de vaselina. Em seguida foi adicionado a este sistema a solução de HAuCl₄ de 1x10⁻³ M e o mesmo foi mantido em agitação e aquecimento por 30 minutos. Foram sintetizadas três amostras de BNP_AgAu com diferentes volumes de Au³⁺ sendo estes de 0,22 mL; 0,50 mL e 0,85 mL respectivamente. A **Tabela 2** mostra a relação entre Ag e Au nas amostras sintetizadas:

Tabela 2 – Relação entre Ag e Au nas amostras sintetizadas de BNP_AgAu.

Amostras Sintetizadas	Volume da solução Ag ⁺ (mL)	Volume da solução Au ³⁺ (mL)	Proporção n° de mol Ag ⁺ :Au ³⁺
Amostra 1	10	0,22	10:1
Amostra 2	10	0,50	10.:2,5
Amostra 3	10	0,85	10.:4

A dispersão contendo as NP_Ag tinham inicialmente coloração amarelo-clara, porém com a adição do Au³⁺ adquiriu coloração laranja, o que indica a formação das BNP_AgAu. A **Figura 17** mostra um esquema da síntese das BNP_AgAu:

Figura 17 – Esquema da síntese BNP_AgAu.



Fonte: Autoria própria

3.3 ADSORÇÃO DAS NP AOS NT_(s)Ta₂O₅

Para a adsorção das NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu aos NT_(s)Ta₂O₅ foram utilizadas as mesmas metodologias de sínteses descritas no item 3.2, porém adicionando 5 mg dos NT_(s)Ta₂O₅ em cada uma das reações. Desta forma, na adsorção das NP_Ag à superfície dos NT_(s)Ta₂O₅, o fotocatalisador foi adicionado à reação após a agitação da solução de Ag⁺ com a água *milli-Q* sendo as etapas seguintes realizadas sem modificações. Os NT_(s)Ta₂O₅ inicialmente de coloração branca adquiriram coloração bege.

Na adsorção das NP_Au ao semiconductor, os NT_(s)Ta₂O₅ foram adicionados à reação após a agitação da água *milli-Q* com o C₆H₅Na₃O₇.2H₂O também sendo seguida as etapas seguintes da reação sem modificações. Os NT_(s)Ta₂O₅ apresentaram coloração lilás ao final dos procedimentos.

Na adsorção das BNP_AgAu aos NT_(s)Ta₂O₅, o semiconductor foi adicionado à reação já na primeira etapa da síntese que foi a adsorção das NP_Ag à superfície do fotocatalisador sendo os demais procedimentos da reação realizado sem modificações. Assim como na síntese dos coloides das BNP_AgAu, foram sintetizadas amostras com três diferentes volumes de Au³⁺ sendo estes de 0,22 mL; 0,50 mL e 0,85 mL respectivamente.

Ao término de cada síntese, as amostras foram centrifugadas na *Hettich Zentrifugen*, modelo *rotina 420R*, em duas rotações de 4.000 rpm, com duração de 20 minutos, transferidas para um eppendorf, lavadas com água destilada, posteriormente com acetona e secas na estufa *TE-393/1* da *Tecnal* a 65° C por 24h.

As amostras de NT_(s)Ta₂O₅ decorados com as NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu foram nomeadas por abreviações as quais serão utilizadas ao longo deste trabalho. As abreviações foram: NT_(s)Ta₂O₅; NT_Ag; NT_Au; NT_AgAu_0,22mLAu; NT_AgAu_0,50mLAu; NT_AgAu_0,85mLAu.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES

A morfologia dos NT_(s)Ta₂O₅ foi analisada mediante as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), num microscópio da marca *FEI* modelo *Quanta 200 FEG* de 30 kV. Fazendo uso destas imagens e do *software* ImageJ foi realizada a medição no comprimento e no diâmetro dos NT_(s)Ta₂O₅.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM) foi realizada no CETENE em um microscópio *FEI TECNAIG2* com uma tensão de aceleração de 200 kV. Este equipamento está equipado com uma lente de alta resolução e um sistema de análise elementar por raios-X sendo possível a realização da técnica de Espectroscopia por Energia Espalhada de Raios X (EDS) permitindo a identificação dos elementos presente nas amostras.

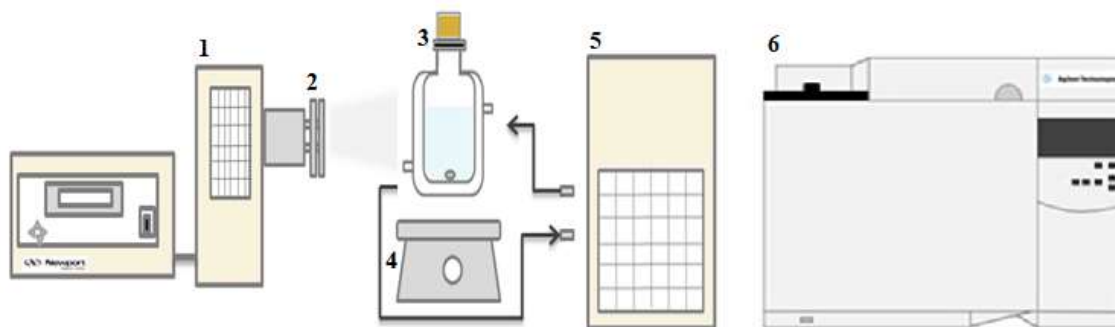
Foi realizada a técnica de Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-VIS) para as amostras coloidais das NP a fim de se verificar os espectros de absorção. O equipamento utilizado foi espectrômetro *Cary 300 UV-Vis* da *Agilent Technologies* na faixa de varredura $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$, disponível no Laboratório de Nanotecnologia 1 do CETENE. No mesmo equipamento, utilizando uma esfera integradora, foi realizada a Espectroscopia por Reflectância difusa (DRS) a fim de analisar a absorção das amostras sólidas. Mediante estas medidas foi realizado o cálculo do *band gap* das amostras.

As estruturas cristalinas das amostras foram analisadas no difratômetro de Raio X, *D8 ADVANCE* da *Bruker*, disponível no CETENE, sendo a fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), na faixa de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e passo no tempo de 3,0 s. Para a avaliação das estruturas cristalinas foram utilizadas as fichas cristalográficas do banco de dados *Crystallographica Search-Match*.

3.5 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi realizada por meio da reação de fotólise da água, ou seja, a quebra da molécula de H_2O utilizando energia solar. Todos os 6 tipos de amostras sintetizadas (NT; NT_Ag; NT_Au; NT_AgAu_0,22mLAu; NT_AgAu_0,50mLAu; NT_AgAu_0,85mLAu) foram submetidas ao teste de fotogeração de H_2 e para cada sistema os experimentos foram realizados em duplicatas a fim de verificar suas reprodutibilidades. A **Figura 18** apresenta o sistema de fotocatalise utilizado o qual é composto por: 1) simulador solar; 2) filtro; 3) reator de quartzo; 4) chapa de agitação magnética, 5) Chiller e 6) cromatógrafo gasoso.

Figura 18 – Sistema de fotocatalise para a produção de H₂: 1) simulador solar; 2) filtro; 3) reator de quartzo; 4) chapa de agitação magnética; 5) Chiller e 6) cromatógrafo gasoso.



Fonte: Adaptada de Nascimento, 2018.

As soluções fotocatalíticas foram compostas de 15 mL do agente de sacrifício que neste caso foi a glicerina (5%) conforme a metodologia descrita por Lalitha *et al.* (2010) e 2 mg dos fotocatalisadores sintetizados pesados numa balança analítica do modelo AYW220D da Shimadzu. As amostras foram colocadas num reator de quartzo desenvolvido pelo grupo de pesquisa da professora Giovanna Machado (CETENE). Este tem paredes duplas para permitir a circulação de água pelo sistema, volume máximo de 58 mL e uma válvula com septo para a coleta de gases.

Antes de cada experimento injetou-se dentro do reator um fluxo contínuo de argônio ultra puro durante 15 minutos a fim de se obter uma atmosfera inerte. Para as fotogerações de H₂ cada amostra foi exposta foram ao simulador solar, da marca NEWPORT modelo 67005, equipado com uma lâmpada de Xenônio, da marca Ushio, com potência de 140 W. Em cada reação foi utilizado também o filtro 1.5 AM para refinar o espectro de radiação da lâmpada a qual foi calibrada para um sol por meio de um medidor de radiação UV da Instrutherm modelo MRU-201. Uma vez estabelecida a distância para se ter a potência de um sol (100 mW/cm^2), cada sistema foi irradiado, sob agitação magnética. O chiller permitiu que a temperatura da solução fotocatalítica fosse mantida constante em 28 °C durante os experimentos de durante todo os experimentos. As reações de produção de H₂ foram acompanhadas durante 8 horas.

Os gases gerados durante as reações foram quantificados por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso, modelo 7820A, da Agilent, equipado com colunas capilares HP-Plot/Q (30m x 0,53mm, 40u) e HP-Molesieve (30m x 0,53mm, 0,25u) e detector de condutividade térmica (DCT). O argônio foi o gás de arraste. A cada trinta minutos de reação foram retiradas alíquotas de 450 µL dos gases acumulados no *headspace* do reator a fim de serem analisadas pela CG.

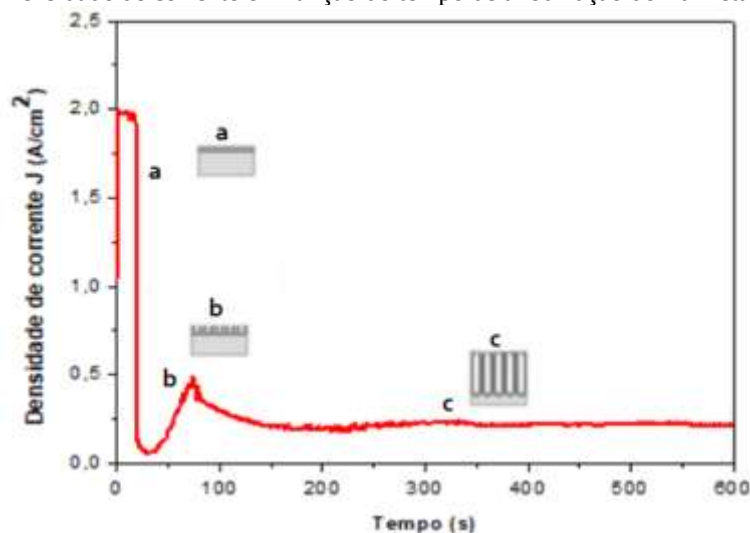
Após o término de cada reação as amostras foram centrifugadas na *Hettich Zentrifugen*, modelo *rotina 420R*, com rotação de 4.000 rpm durante 20 minutos a fim de se recuperar a massa do fotocatalisador. Foram lavadas com acetona e secas na estufa do modelo TE-393/1 da marca Tecnal a 65° C por 24h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NT_(s)Ta₂O₅

O processo de anodização do Ta para a formação dos NT_(s)Ta₂O₅ foi acompanhado em tempo real mediante a curva de densidade de corrente (J) *versus* tempo (t), também chamada de curva *cronoamperométrica*, apresentada na **Figura 19**. De acordo com Gonçalves (2012), esta curva fornece informações a respeito dos estágios de formação dos NT. É possível verificar pelo gráfico, que os NT formados apresentam as três etapas características do processo como descrito na literatura: (a) inicialmente a reação de oxidação do tântalo metálico leva a formação de uma densa camada de óxido barreira de Ta₂O₅ e como este óxido tem baixa condutividade elétrica ocorre uma queda brusca na densidade de corrente; (b) após alguns segundos de reação, ocorre a migração dos íons de F⁻ na interface óxido/eletrolito, ocasionando a dissolução do óxido e levando a formação de nanoporos na interface; (c) o equilíbrio entre as reações de oxidação e dissolução dão origem a estrutura nanotubular e nesta fase a densidade de corrente permanece constante (GONÇALVES, 2012).

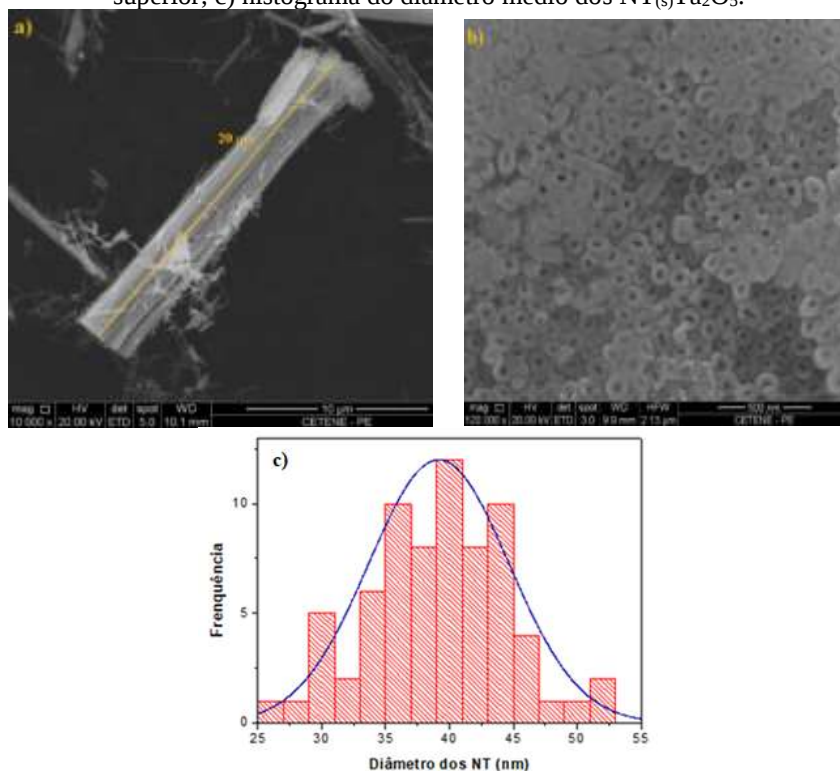
Figura 19 – Densidade de corrente em função do tempo de anodização do Ta metálico.



Alguns parâmetros da reação anódica, como por exemplo tensão aplicada, temperatura, tempo de reação e concentração do eletrólito influenciam nas propriedades do material sintetizado bem como na sua morfologia. Neste sentido, as condições experimentais utilizadas neste trabalho (50 V, 50 °C, 10 min) levaram a um crescimento

auto-organizado dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$, tendo estes uma morfologia tubular bem definida, sendo a parte superior destes aberta e a parte inferior fechada. Com auxílio do *software* ImageJ foi possível mensurar o comprimento médio dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ sintetizados sendo este de 20 μm bem como seu diâmetro médio de 40 nm tendo desvio padrão de $\pm 5,0$ nm. A **Figura 20** apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da vista lateral e da vista superior dos nanotubos de pentóxido de tântalo formados. Resultados similares foram obtidos em estudos anteriores por Melo (2016).

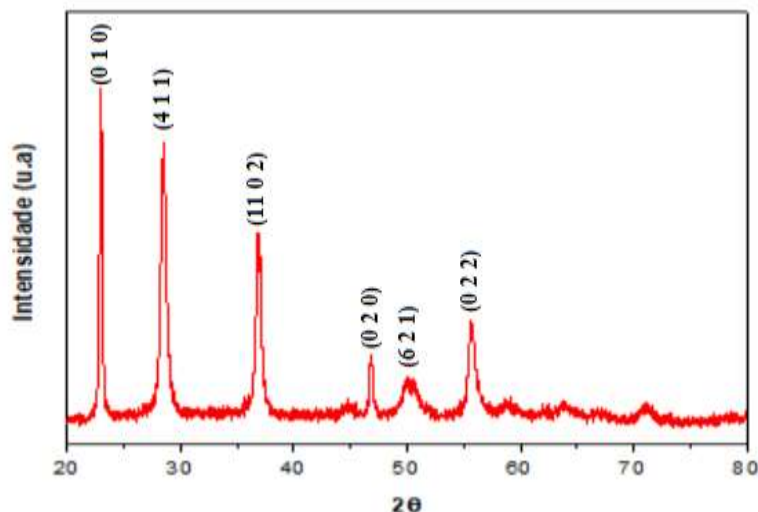
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$: a) vista lateral; b) vista superior; c) histograma do diâmetro médio dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$.



A temperatura de 50°C a que foi realizada a reação anódica do Ta favoreceu o desprendimento dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ recém-formados do substrato, entretanto estes são amorfos, ou seja, não possuem uma ordem de longo alcance em sua estrutura. Quase todos os tipos de defeitos de um cristal podem promover a recombinação de cargas, logo, os materiais com maior grau de cristalinidade apresentam melhor separação de cargas e uma menor taxa de recombinação se tornando desta forma mais reativos e eficientes no processo de fotocatalise (LI, SALVADOR e ROHER, 2014; GONÇALVES, 2012). Pelo exposto, os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ sintetizados foram submetidos a um processo de calcinação a fim de serem cristalizados. A **Figura 21** apresenta os padrões de Difração de Raios-X (DRX) dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ após o tratamento térmico e pela análise do difratograma percebe-se que

a calcinação à 800°C por 60 min não é suficiente para a total cristalização dos nanotubos. Este fato está em concordância com a literatura pois Gonçalves (2012) em seus estudos verificou que a cristalização completa dos NT ocorre a temperaturas mais elevadas, em torno de 900-1000°C e/ou por um período maior de tempo (2-3h), entretanto estas condições de calcinação ocasionam a descaracterização dos nanotubos de pentóxido de tântalo, deixando a estrutura tubular.

Figura 21 – Difratoograma de raios-X dos NT_(s)Ta₂O₅ calcinados.

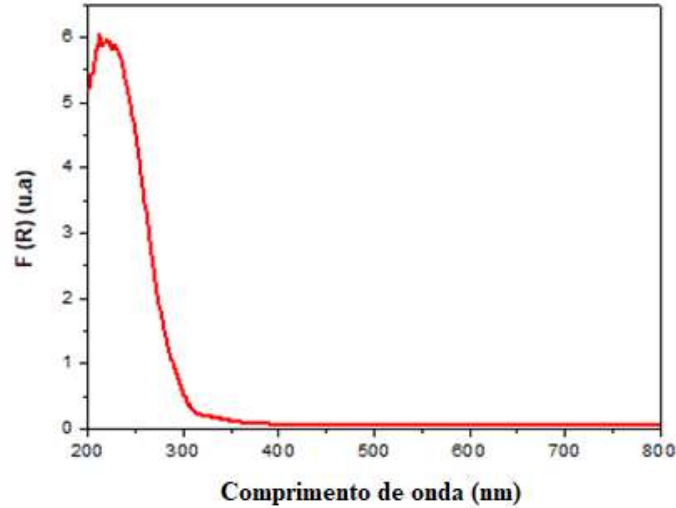


Pela análise do difratograma é possível verificar também a presença de picos de difração característicos do Ta₂O₅ na fase ortorrômbica. Estes picos foram identificados pela ficha cristalográfica de nº 79-1375 do banco de dados do software *PCPDFWIN* (Anexo A). A amostra apresenta reflexões de Bragg nos ângulos de difração $2\theta = 22,82^\circ$; $28,24^\circ$; $36,61^\circ$; $46,61^\circ$; $50,60^\circ$ e $55,68^\circ$ sendo os três primeiros de maior intensidade. Esses ângulos mencionados correspondem aos planos cristalinos (0 1 0), (4 1 1), (11 0 2), (0 2 0), (6 2 1) e (0 2 2) respectivamente.

A caracterização óptica dos NT_(s)Ta₂O₅ foi realizada mediante análise do espectro de absorção característico após a amostra ter sido irradiada. Devido ao fato do semicondutor ser opaco, o espectro de absorção foi obtido de forma indireta por meio da espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis (DRS). A conversão das medidas óticas de reflectância difusa (R%) no fator de resposta F(R) é realizada pelo *software* do próprio espectrofotômetro. A **Figura 22** apresenta o espectro de reflectância difusa, (F(R)) *versus* comprimento de onda, para a amostra de NT_(s)Ta₂O₅. Este gráfico mostra a região de absorção do material sendo a região do ultravioleta ($\lambda > 400$ nm) aquela de maior absorção, não sendo observada absorção na região visível do espectro ($400 < \lambda$

nm). Estes resultados são similares aos observados por Luo *et al.* (2014) que justificam esta limitação devido a energia do *band gap* deste material (4,0 eV).

Figura 22 – Espectro $F(R)$ versus comprimento de onda absorvido (λ) dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$.

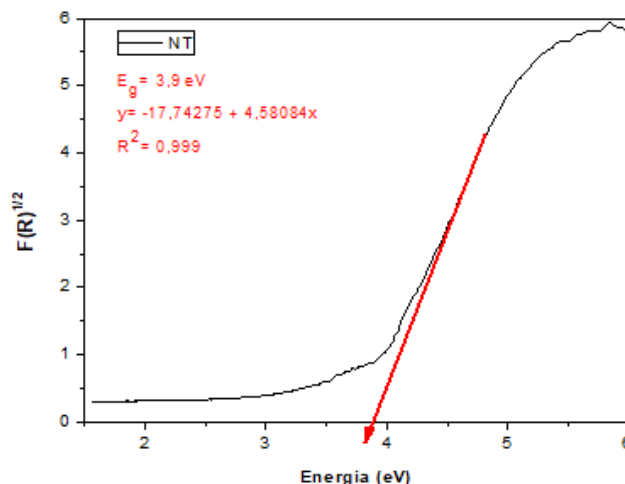


A partir da análise da espectroscopia de reflectância difusa foi possível também calcular o *band gap* estimado deste semiconductor visto que o mesmo pode ser mensurado utilizando a relação de *Tauc* (equação 4):

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 4})$$

onde α é coeficiente de absorção equivalente a $F(R)$; h é a constante de Planck; ν é a frequência de vibração; n é a natureza da transição da amostra e depende do tipo de transição; E_g é a energia de *band gap* (eV). De acordo com López e Gómez (2012) as transições diretas e indiretas podem ocorrer simultaneamente nos semicondutores e na literatura há diversas formulações para o cálculo do *band gap* associadas a diferentes transições eletrônicas, entretanto os autores não mencionam o tipo de transição adotada nem justificam o seu uso. Desta forma, foi utilizado neste trabalho a transição do tipo indireta para o cálculo estimado do *band gap* dos nanotubos de Ta_2O_5 , onde $n = 1/2$. A **Figura 23** apresenta o valor do *band gap* de 3,9 eV para os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ o qual está de acordo com a literatura (YU *et al.*, 2017). Esse valor foi obtido com a extrapolação da reta tangente até sua intersecção com o eixo das abscissas (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012).

Figura 23 – Curva para estimar o valor da energia de *band Gap* (E_g) dos NT_(s)Ta₂O₅.



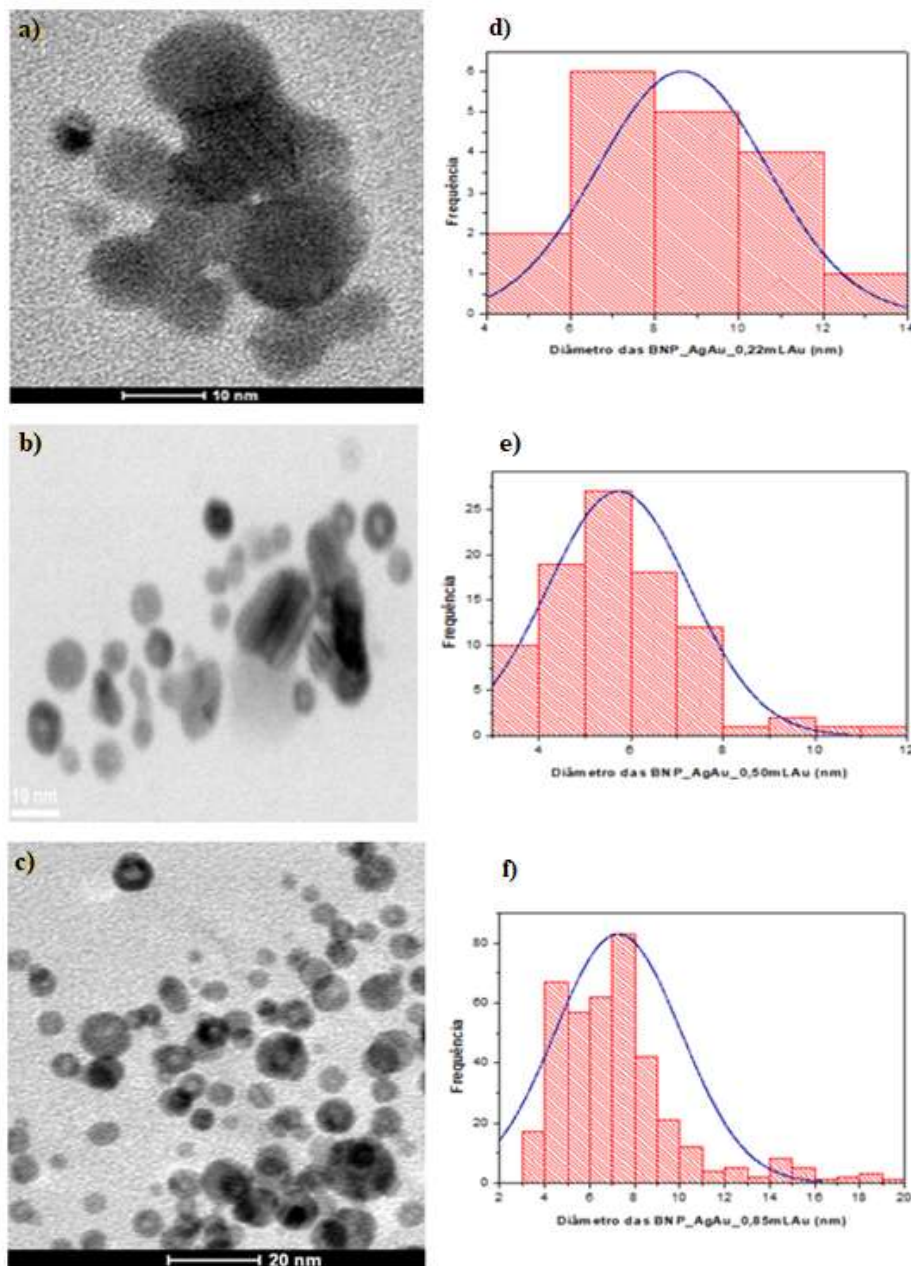
Pelo gráfico acima, verifica-se que os NT apresentam ativação fotocatalítica apenas na região ultravioleta do espectro eletromagnético, o que corrobora com o que já foi observado e descrito neste trabalho na análise de espectroscopia de reflectância difusa dos NT_(s)Ta₂O₅.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES COLOIDAIS DAS NANOPARTÍCULAS

4.2.1 Morfologia

Uma técnica indispensável na caracterização de materiais em escala nanométrica é a microscopia eletrônica de transmissão (MET), a qual possibilitou a caracterização morfológica das nanopartículas bimetálicas (BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu). Pelas imagens obtidas, as quais são apresentadas na Figura 24, verifica-se que o método de síntese por redução química sucessiva foi eficaz para sintetizar as nanopartículas mencionadas. Foram realizadas também sínteses das amostras NP_Ag e de NP_Au a fim de também serem caracterizadas, porém não foi possível realizar a análise de microscopia dessas amostras a tempo de os resultados serem inseridos neste trabalho. Na **Figura 24** também são apresentados os histogramas dos diâmetros médio das nanopartículas para cada amostra.

Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e histograma do diâmetro médio das BNP_AgAu: (a,d) BNP_AgAu_0,22mLAu; (b,e) BNP_AgAu_AgAu_0,50mLAu; (c,f) BNP_AgAu_AgAu_0,85mLAu.



Pelas imagens de MET apresentadas, observa-se a formação de nanopartículas esféricas nas três amostras analisadas (BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu). Entretanto, nas amostras BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu percebe-se ainda a presença de nanopartículas com um núcleo claro, bem definido recoberto por uma camada mais escura. Sabendo que a Ag e o Au apresentam diferentes densidades ($\rho_{\text{Ag}} = 10,49 \text{ g/cm}^3$) e Au ($\rho_{\text{Au}} = 19,25 \text{ g/cm}^3$) segundo Csapó *et al.* (2012), o que gera diferentes contrastes de absorção, afirma-se que essas nanopartículas são nanopartículas bimetálicas com estrutura do tipo *core-shell*, a

qual é um dos tipos de estruturas de nanopartículas bimetálicas de acordo Zaleska-Medynska *et al.* (2016), tendo o *core* composto de Ag e o *shell* composto de Au.

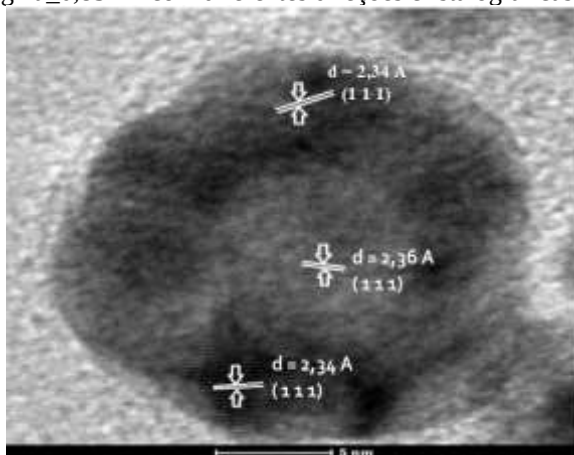
Na amostra de BNP_AgAu_0,22mLAu não foi possível perceber diferença de contrastes de absorção nas nanopartículas. Isto pode ser justificado por dois motivos. O primeiro deles é que a síntese dessa amostra não foi reproduzível como deveria, havendo a necessidade de repetir a análise, o que não pode ser realizada a tempo da finalização deste trabalho. O segundo motivo é que este fato sugere que a concentração de ouro na síntese das BNP_AgAu influencia na formação do *shell* de Au sobre o *core* de Ag. Com o aumento da concentração de Au no sistema, uma maior quantidade de Au é depositada sobre a superfície das NP_Ag aumentando assim a espessura do *shell* e consequentemente o diâmetro das nanopartículas. Como na amostra de BNP_AgAu_0,22mLAu foi adicionada o menor volume da solução de Au, considera-se que a formação do *shell* de Au é praticamente imperceptível a ponto de poder ser identificado pela análise. Já as amostras BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu foram usados maiores volumes da solução de Au, 0,50 mL e 0,85 mL respectivamente, apresentam a formação do *shell* de Au.

Pelas imagens da **Figura 24** verifica-se ainda que a estrutura do tipo *core-shell* não é o único tipo de estrutura formado nas amostras de BNP_AgAu, pois observa-se também a presença de nanopartículas polidispersas, com diâmetros variados. Foi identificado o valor da distância interplanar (*d*) dessas nanopartículas a fim de se tentar verificar a composição de Ag e/ou Au nestas nanopartículas. Para isto, foi utilizado o software *TIA* nas imagens de MET obtidas cujo valor identificado de *d* ficou entre 2,34-2,38 (Å). Para comparação com os resultados teóricos, foram utilizadas a ficha cristalográfica, em função do (*d*), do banco de dados do software *PCPDFWIN*, a de número 04-0783 (Anexo C) para a prata com estrutura cúbica e de número 04-0784 para o ouro (Anexo B). De acordo com essas fichas a distância interplanar da prata e do ouro são bastante similares, sendo 2,355 para o ouro (Å) e 2,359 (Å) para a prata, referentes ao plano (1 1 1). Desta forma os resultados obtidos experimentalmente são muito próximo do teórico, porém não são significativos a ponto de confirmar se as nanopartículas aqui mencionadas são de Ag e/ou Au, visto que pode correr erros nas medidas. Desta forma são necessárias caracterizações adicionais a fim de corroborar os resultados.

Apesar deste cálculo da distância interplanar (*d*) mencionado acima não ser significativo para confirmação da presença de Ag e Au nos sistemas analisados, pelas imagens de microscopia de alta resolução HR-TEM das nanopartículas bimetálicas do

tipo *core-shell* é possível perceber diferentes direções cristalográficas dos planos cristalinos destas nanopartículas. Este é mais um indício de que essas BNP_AgAu tem composições diferentes, indicando ser partículas bimetálicas. A **Figura 25** traz as diferentes marcações na estrutura cristalina de uma dessas nanopartículas bimetálicas com arranjo *core-shell*.

Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (HR-TEM) da amostra de BNP_AgAu_0,85mL com diferentes direções cristalográficas.



Pelas imagens de HR-TEM e com o auxílio do *software* ImageJ foi possível mensurar o diâmetro médio das BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu, como pode ser observado pelos histogramas apresentado na Figura 24. A amostra de BNP_AgAu_0,22mLAu apresentou um diâmetro médio de $8,6 \pm 2,0$ nm; a amostra de BNP_AgAu_0,50mLAu apresentou um diâmetro médio de $5,7 \pm 1,5$ nm e a BNP_AgAu_0,85mLAu um diâmetro médio de $7,2 \pm 2,8$ nm. A **Tabela 3** apresenta esses resultados bem como o número de nanopartículas medidas em cada histograma.

Tabela 3 – Número de nanopartículas medidas, diâmetro médio das NP e desvio padrão para as amostras de BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu.

Amostras	Nº de Partículas Medidas	Diâmetro Médio das NP (nm)	Desvio Padrão ($\pm$)
BNP_AgAu_0,22mLAu	18	8,6	2,0
BNP_AgAu_0,50mLAu	91	5,7	1,5
BNP_AgAu_0,85mLAu	394	7,2	2,8

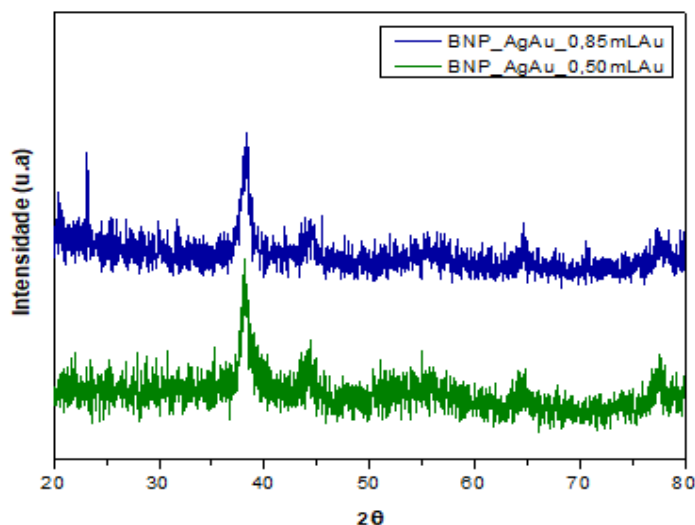
Esperava-se que o diâmetro médio das BNP_AgAu aumentasse em função do aumento da concentração de Au no sistema, visto que uma maior quantidade de Au

pudesse ser depositada sobre a superfície das NP_Ag. Apesar disto ser verificado para as amostras de BNP_AgAu_0,50mLAu e de BNP_AgAu_0,85mLAu, a amostra de BNP_AgAu_0,22 mLAu não seguiu esta tendência sendo esta, a amostra de maior diâmetro dentre as nanopartículas bimetálicas. Porém como já foi mencionado neste trabalho, a análise de MET para esta amostra de BNP_AgAu_0,22mLAu precisa ser repetida e não houve tempo de ser novamente realizada antes de finalizar este trabalho, além disso o número de contagens é muito baixo não dando uma boa estimativa deste resultado. Diante do exposto, acredita-se que a concentração de Au influencia na espessura do *shell* das BNP_AgAu e consequentemente no diâmetro das mesmas. A amostra de BNP_AgAu_0,85mLAu é a amostra que tem a maior concentração de Au e também aquela de maior diâmetro das NP.

4.2.2 Estrutura

As soluções coloidais contendo as nanopartículas bimetálicas (BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu) tiveram suas estruturas analisadas mediante a técnica de difração de raios-X (DRX). Entretanto, a análise da amostra BNP_AgAu_0,22mLAu foi inconsistente, necessitando que fosse repetida, porém não pode ser realizada a tempo de os resultados serem inseridos neste trabalho. A **Figura 26** apresenta o difratograma para as amostras BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu.

Figura 26 – Difratograma de raios-X das BNP: a) BNP_AgAu_0,50mLAu e c) BNP_AgAu_0,85mLAu.



Apesar do comportamento ruidoso, pela análise do difratograma acima verifica-se que as amostras das soluções coloidais contendo as BNP_AgAu apresentaram um pico

de difração para a Ag com geometria cúbica e para o Au. Este pico corresponde as reflexões de Bragg no ângulo de difração $2\theta = 38,2^\circ$ o qual refere-se ao plano cristalino (1 1 1) tanto para a Ag como para o Au, bem como um segundo pico em $44,2^\circ$ representado pelo plano (2 0 0), característico para Au e Ag. Este resultado está em concordância com a literatura (CSAPÓ *et al.*, 2012). Por se tratar de picos característicos da Ag e do Au com geometria cúbica, os ângulos de difração coincidem para ambas nanopartículas.

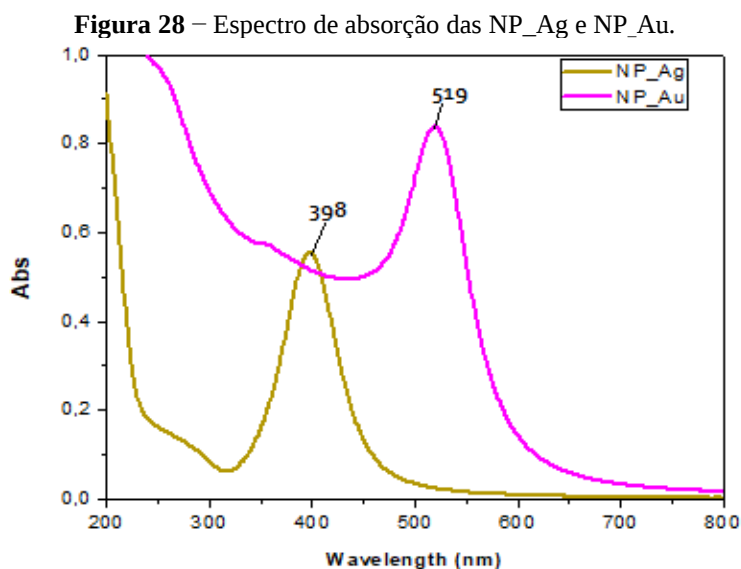
4.2.3 Óptica

A síntese dos coloides das NP_Ag, NP_Au e das BNP_AgAu foram realizadas mediante a redução química dos íons precursores de Ag e Au como descrito no item 3.7. Com a redução destes íons, cada uma das soluções contendo os coloides das NP apresentam uma cor característica dependendo da composição desta dispersas no meio. A **Figura 27** apresenta as soluções coloidais das NP_Ag, NP_Au e das BNP_AgAu (BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu) sintetizadas e suas respectivas colorações. As NP_Au apresentaram coloração vermelha; a solução contendo as NP_Ag coloração amarelo-clara e as soluções contendo as BNP_AgAu coloração amarela levemente alaranjada dependendo da concentração de Au no meio. A solução contendo as BNP_AgAu_0,85mLAu foi a que apresentou coloração mais alaranjada. Foi observado que essas soluções coloidais contendo as NP_Ag, NP_Au e as BNP_AgAu permaneceram estáveis cerca de 3 semanas após a sua síntese. Pela estabilidade refere-se que não foi observado variações nas propriedades ópticas dessas soluções.

Figura 27 – Coloração das soluções de sínteses das NP_Au; NP_Ag; BNP_AgAu_0,22mLAu; BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu.



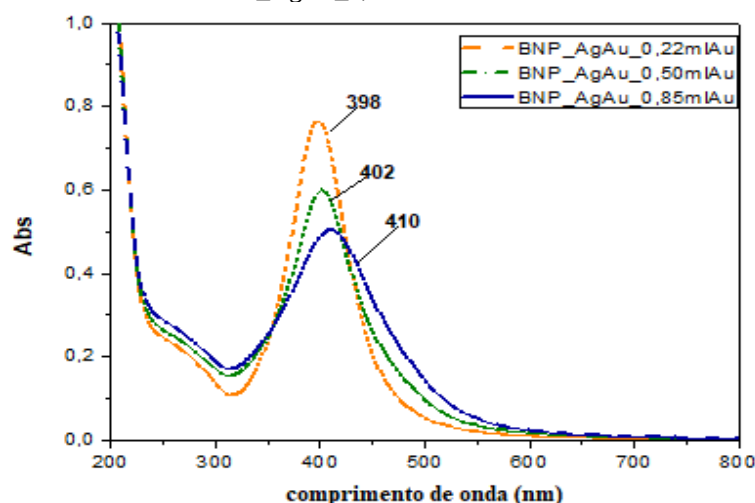
A fim de se verificar os espectros de absorção dessas soluções coloidais, estas foram submetidas a análise de Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-VIS). A **Figura 28** apresenta os espectros de absorção para as NP_Ag e NP_Au. A amostra de NP_Ag apresentou um pico de absorção bem definido com comprimento de onda SPR $\lambda_{\text{máx}} = 398$ nm. A amostra de NP_Au apresentou um pico de absorção também bem definido, porém o comprimento de onda SPR desta amostra foi de $\lambda_{\text{máx}} = 519$ nm. Desta forma, verifica-se que tanto a Ag como o Au apresentam absorções atômicas na região visível do espectro eletromagnético ($400 < \lambda < 800$ nm). Estes resultados são similares aos da literatura em que foram obtidos absorções entre 400 nm para a prata e 520 nm para o ouro (Rodríguez-González *et al.* 2004). Segundo Kamat (2002) as partículas de metal como prata de ouro apresentam absorção plasmônica bem definida na região do visível e essa absorção surge das oscilações coletivas dos elétrons livre na banda de condução quando são induzidos pela radiação eletromagnética incidente.



Também foram obtidos os espectros de absorção para as BNP (BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu, BNP_AgAu_0,85mLAu), os quais são apresentados na **Figura 29**. A amostra de BNP_AgAu_0,22mLAu apresenta uma banda de absorção entre 317 nm a 467 nm com um pico de absorção com comprimento de onda SPR $\lambda_{\text{máx}} = 398$ nm. Enquanto a amostra de BNP_AgAu_0,50mLAu apresenta uma banda de absorção entre 317 nm a 501 nm com um pico de absorção com comprimento de onda SPR $\lambda_{\text{máx}} = 402$ nm e a amostra de BNP_AgAu_0,85mLAu apresenta uma banda de absorção entre 317 nm a 546 nm com um pico de absorção com comprimento de onda SPR $\lambda_{\text{máx}} = 410$ nm. Verifica-se que em todas as amostras há

presença de uma única banda de absorção, que segundo Csapó *et al.* (2012) pode ser uma característica de nanopartículas do tipo *core-shell* em que a espessura do *shell* é pequena sobre o *core* e neste caso a banda de absorção corresponderá a banda plasmônica do *shell*.

Figura 29 – Espectro de absorção das BNP_AgAu_0,22mLAu; BNP_AgAu_0,50mLAu; BNP_AgAu_0,85mLAu.



Estes dados apontam três fatos importantes, a diminuição da intensidade do pico de absorção em torno de 398 nm que é a região de absorção das NP_Ag, o deslocamento das bandas de absorção plasmônicas das amostras bem como o seu alargamento. Resultados similares foram obtidos por Shapoval, Gorbunova e Boitsova (2012) ao adicionar uma solução de HAuCl₄ a um coloide de prata. No caso da amostra de BNP_AgAu_0,22mLAu, o $\lambda_{\text{máx}} = 398$ nm é igual ao pico de absorção da NP_Ag. Isto se deve provavelmente a espessura do *shell* de Au sobre o *core* de Ag ser muito pequena, sendo o núcleo de Ag o responsável pela banda de absorção. Este resultado condiz com as imagens de MET obtidas para esta mostra visto que não foi observado a formação do *shell*.

Entretanto, como mencionado, verifica-se ainda que as amostras de BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu houve uma diminuição na intensidade do pico correspondente a Ag, um deslocamento nas bandas plasmônicas para maiores comprimentos de onda, bem como um alargamento destas. Acredita-se que estes fatos estão relacionados ao aumento da concentração de Au nas soluções de síntese influenciar na formação da camada do *shell* de Au, pois desta forma aumenta-se a espessura do *shell* de Au sobre o *core* de Ag ficando estes *cores* gradativamente mais recobertos como Au, ocasionando as mudanças nos espectros de absorções como observado. Assim, as

diferentes absorções das nanopartículas bimetálicas deve-se a banda plasmônica do ouro. Estes resultados corroboram o que foi observado nas pelas imagens de HR-TEM e são condizentes com a literatura. Patra e Gopinath (2016) afirmam que as nanopartículas bimetálicas de prata e ouro mostram uma banda larga SPR na faixa de luz visível e o comprimento de onda em que ocorre a absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) depende da composição da partícula.

Diante desses resultados obtidos para os comprimentos de onda SPR para as amostras das NP_Ag, NP_Au e das BNP_AgAu descritos acima, atribui-se que estas últimas se tratam de nanopartículas bimetálicas de Ag e Au visto que apresentam comportamento óptico diferente da amostra de Ag pura e de Au pura.

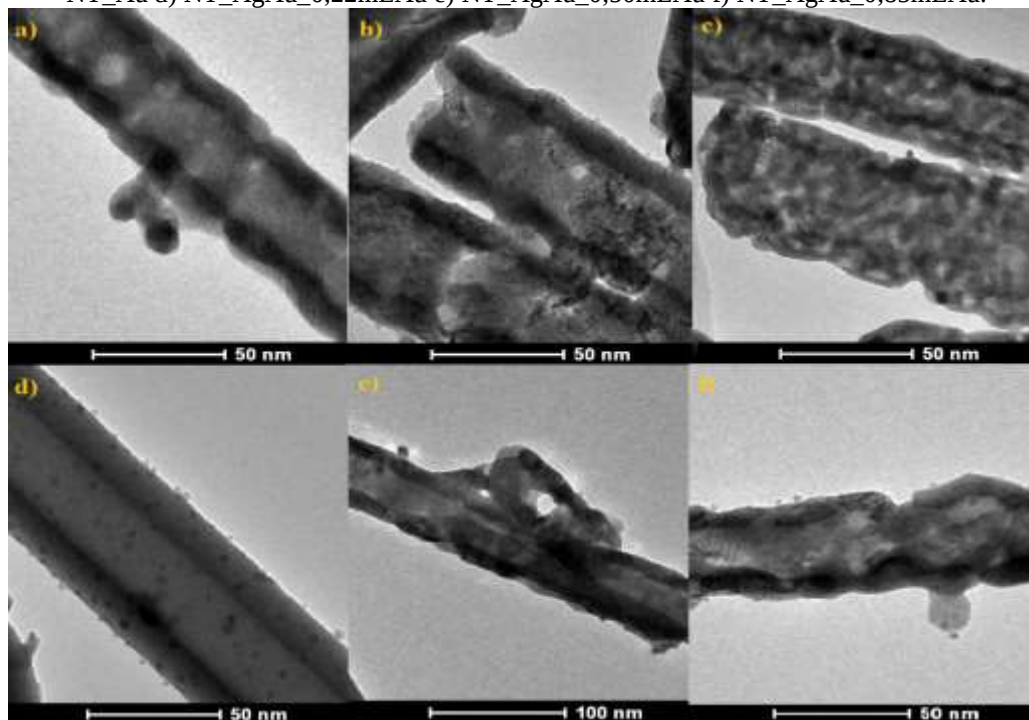
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ DECORADOS COM AS NANOPARTÍCULAS

Os $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ foram decorados com as NP_Ag, NP_Au, BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu mediante a redução química dos íons precursores de Ag e Au, *In Situ*, como descrito no item 3.8. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por diferentes técnicas, tais como: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia por energia espalhada de raios X (EDS).

4.3.1 Morfologia

As amostras dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ decorados com as NP_Ag; NP_Au e as BNP_AgAu tiveram suas morfologias caracterizadas mediante a microscopia eletrônica de transmissão (MET) cujas imagens são apresentadas na **Figura 30**. Estas apresentam uma representação visual das amostras e por elas percebe-se que foi possível adsorver as NP_Ag; NP_Au e as BNP_AgAu na superfície dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ pelo método de redução química, *In Situ*, visto que verifica-se a presença de nanopartículas sobre a superfície dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$. Não foram observadas diferenças significativas entre as amostras, mantendo-se a morfologia nanotubular regular para os nanotubos e esférica e também regular para as NP_Ag; NP_Au e as BNP_AgAu aderidas à superfície dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$.

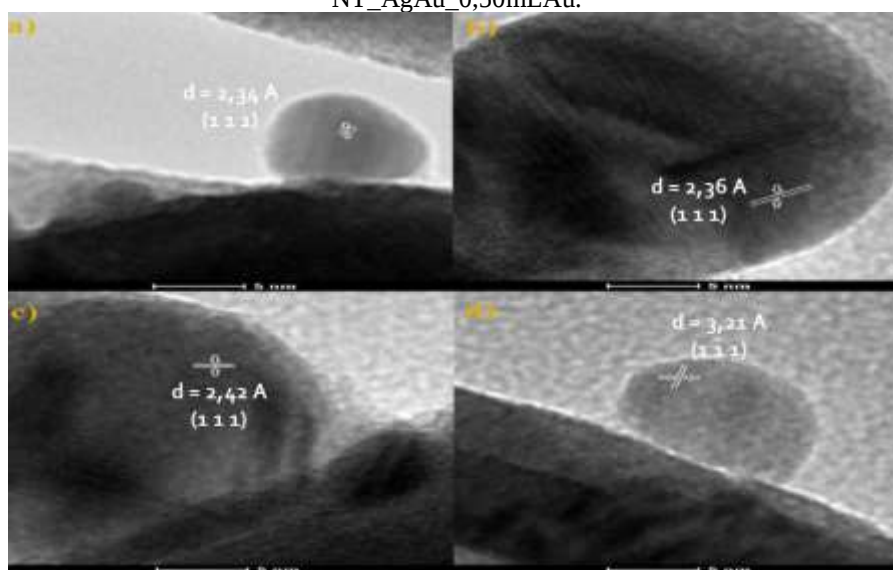
Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras: a) NT, b) NT_Ag c) NT_Au d) NT_AgAu_0,22mLAu e) NT_AgAu_0,50mLAu f) NT_AgAu_0,85mLAu.



Durante a análise de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas ainda imagens de alta resolução (HR-TEM) das nanopartículas que estavam aderidas à superfície dos nanotubos. Estas imagens são apresentadas na **Figura 31**. Não foi obtido imagem de alta resolução para a amostra BNP_AgAu_0,85mLAu, pois não foi possível repetir a análise a tempo de os resultados serem inseridos neste trabalho. Pelas imagens que foram obtidas para as amostras BNP_AgAu (BNP_AgAu_0,22mLAu e BNP_AgAu_0,50mLAu) não foi verificado a presença de nanopartículas bimetálicas com estrutura do tipo *core-shell*, com regiões distintas de contrastes de absorção e diferentes direções cristalográficas, como foi observado na análise dos coloides dessas BNP_AgAu. No caso da amostra de BNP_AgAu_0,22mLAu, isto poderia ser justificado pelo fato de que, como já foi descrito neste trabalho, acredita-se que a espessura dos *shell* seja muito pequena a ponto de não poder ser identificada nesta análise. Comportamento similar foi observado para a amostra de BNP_AgAu_0,50mLAu. Acredita-se que uma análise mais cautelosa poderia verificar a presença dessas BNP_AgAu com arranjo *core-shell* ou que o contraste de absorção dos NT_(s)Ta₂O₅ pode estar interferindo na visualização dessas nanoestruturas, visto também que o diâmetro dessas BNP_AgAu é muito inferior ao tamanho dos NT_(s)Ta₂O₅ o que pode dificultar a identificação delas. Entretanto como será discutido mais adiante neste trabalho, acredita-se que nestas amostras de nanotubos

decorados com as BNP_AgAu (NT_AgAu_0,22mLAu, NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu) há presença de nanopartículas bimetálicas de Ag e Au devido ao comportamento diferenciado dessas amostras na fotogeração de H_2 quando comparadas com as amostras de $NT_{(6)}Ta_2O_5$ decorados com a Ag pura e com Au puro (NT_Ag e NT_Au). Além disso, na análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) para as amostras de nanotubos decorados com as BNP_AgAu foi possível identificar a presença de Ag e Au em uma das amostras analisadas. Entretanto caracterizações mais específicas como por exemplo, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) poderiam confirmar a suposição aqui descrita. No entanto, não houve tempo de realizar estas medidas a tempo dos resultados serem inseridos neste trabalho.

Figura 31 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (HR-TEM) das nanopartículas aderidas aos NT com diferentes direções cristalográficas: a) NT_Au, b) NT_Ag, c) NT_AgAu_0,22mLAu e d) NT_AgAu_0,50mLAu.



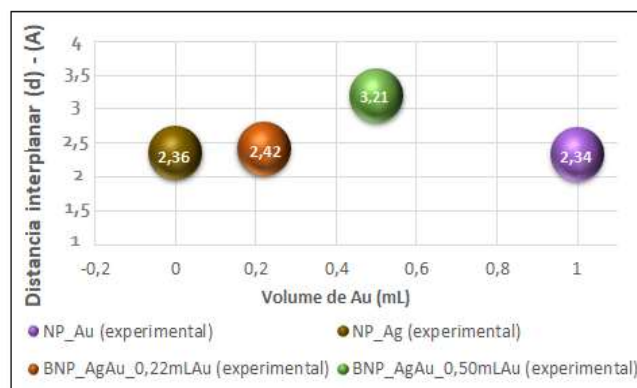
Da mesma forma que foi realizado para as NP em solução, foi realizado também o cálculo da distância interplanar (d) para as estruturas dessas nanopartículas a fim de se verificar em sua composição a presença de Ag e/ou Au. Apesar dos resultados obtidos experimentalmente serem muito próximo do teórico, estes não foram significativos a ponto de confirmar se as NP aqui mencionadas são de Ag e/ou Au, visto que pode correr erros nas medidas, já que, teoricamente, a Ag e o Au apresentam distâncias interplanares muito próximas. Neste caso são necessárias caracterizações adicionais a fim de corroborar os resultados obtidos. A **Tabela 4** apresenta os valores das distâncias interplanares (d)

obtidas experimentalmente para as NP aderidas à superfície dos NT (NP_Au, NP_Ag, BNP_AgAu_0,22mLAu e BNP_AgAu_0,50mLAu). Estes dados foram obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (HR-TEM) e do software *TIA*. Não foram inseridos na tabela os dados do (d) para a amostras NT_AgAu_0,85mLAu, visto que não foram obtidas imagens de alta resolução para esta amostra. Os valores do (d) para o Au (teórico) e Ag (teórico) apresentados na Tabela 4 foram obtidos pelas fichas do banco de dados do software *PCPDFWIN*. Para a Ag com estrutura cúbica utilizou-se a ficha JCPDF de número 04-0783 (Anexo C) e para o ouro foi utilizado a ficha JCPDF de número 04-0784 (Anexo B). Ambas se referem ao plano (1 1 1).

Tabela 4 – Distância interplanar das nanopartículas aderidas aos NT _(s) Ta ₂ O ₅ .		
Amostras	Distância Interplanar (Å)	
	teórico	experimental
Au	2,355	-----
Ag	2,359	-----
NP_Au	-----	2,34
NP_Ag	-----	2,36
BNP_AgAu_0,22mLAu	-----	2,42
BNP_AgAu_0,50mLAu	-----	3,21

Pelos dados da tabela acima, verifica-se que os valores obtidos para o (d) das NP_Au(experimental) e das NP_Ag(experimental), ambas aderidas à superfície dos NT_(s)Ta₂O₅, apresentam valores similares em relação ao valor do (d) para o Au (teórico) e para a Ag (teórico). Já as amostras das nanopartículas bimetálicas sobre os NT_(s)Ta₂O₅ apresentaram um desvio mais significativo. Apesar destes resultados não serem representativos para confirmação da presença de Ag e Au nestas amostras, eles sugerem que há uma distorção da rede cristalina (expansão) das nanopartículas. Verifica-se um aumento do (d) em função da concentração de Au, já que das amostras analisadas, a de BNP_AgAu_0,50mLAu foi a de maior (d). A **Figura 32** apresenta o gráfico da distância interplanar (d) na estrutura das nanopartículas em função da concentração de ouro.

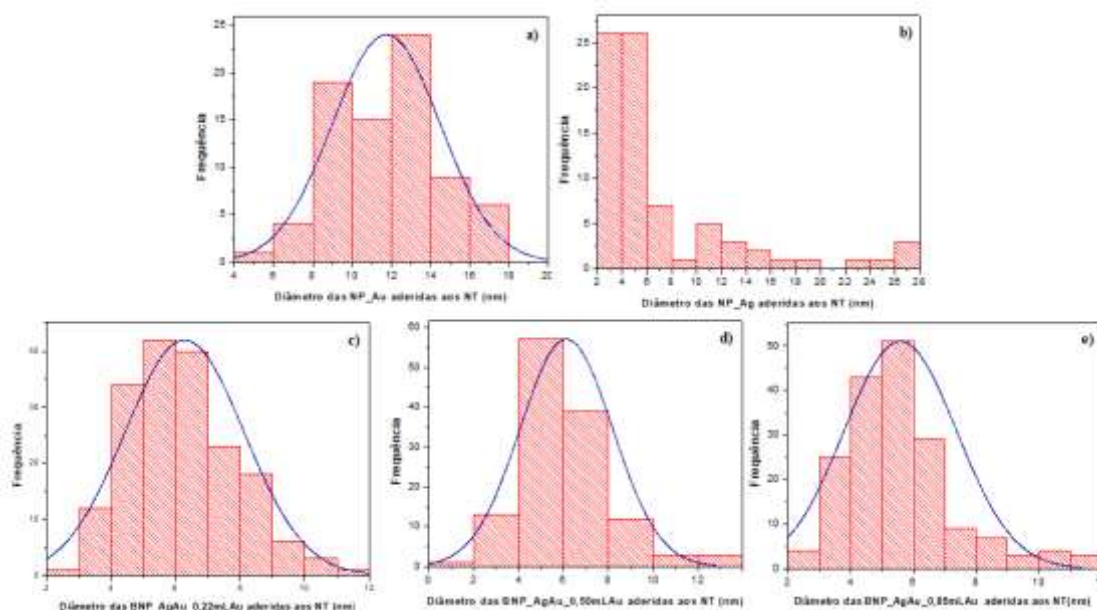
Figura 32 – Gráfico da distância interplanar (d) na estrutura das nanopartículas em função da concentração de ouro.



Esta distorção da rede pode ser devido a formação de defeitos nas NP. De acordo com Horikoshi *et al.* (2013) um defeito ou irregularidade cristalográfica dentro de uma estrutura cristalina, como deslocamento ou uma distorção dos parâmetros de rede, pode ter um impacto significativo em muitas das propriedades dos materiais. Quase todos os tipos de defeitos de um cristal podem promover a recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) diminuindo assim a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados. Desta forma, sugere-se que o aumento da concentração de ouro nas síntese das BNP_AgAu bem como nas reações de adsorção destas aos nanotubos favoreceu a formação de defeitos e assim a expansão da estrutura cristalina das BNP_AgAu sobre os NT. Consequentemente este fato pode ter influência na baixa fotogeração de H_2 . Outra técnica que pode ser realizada a fim de confirmar distorções na estrutura cristalina é a Difração de Raios X (DRX). Contudo, como será descrito adiante, não foi possível pela técnica de DRX calcular o (d) para todas as amostras.

Mediante as imagens de HR-TEM e com o auxílio do *software ImageJ* foi possível mensurar o diâmetro médio das NP_Ag, NP_Au, BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e das BNP_AgAu_0,85mLAu que se aderiram à superfície dos NT, sendo estes 7,2 nm; 11,7 nm; 6,3 nm; 6,1 nm e 5,6 nm respectivamente. A **Figura 33** apresenta o histograma dos diâmetros médios das NP aderidas aos NT_(s)Ta₂O₅.

Figura 33 – Histograma do diâmetro médio das NP aderidas à superfície dos NT: a) NP_Ag, b) NP_Au, c) BNP_AgAu_0,22mLAu, d) BNP_AgAu_0,50mLAu e e) BNP_AgAu_0,85mLAu.



O número de nanopartículas medidas em cada histograma acima é apresentado na **Tabela 5** a qual mostra também o diâmetro médio das NP (nm) e o desvio padrão ($\pm$) de cada amostra (NP_Ag, NP_Au, BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu).

Tabela 5 – Nanopartículas sobre os NT_(s)Ta₂O₅; número de nanopartículas medidas, diâmetro médio das NP e o desvio padrão.

Amostras	Nº de Partículas Medidas	Diâmetro Médio das NP (nm)	Desvio Padrão ($\pm$)
NP_Ag	77	7,2	6,1
NP_Au	78	11,7	2,7
BNP_AgAu_0,22mLAu	183	6,2	1,8
BNP_AgAu_0,50mLAu	128	6,1	2,1
BNP_AgAu_0,85mLAu	179	5,6	1,8

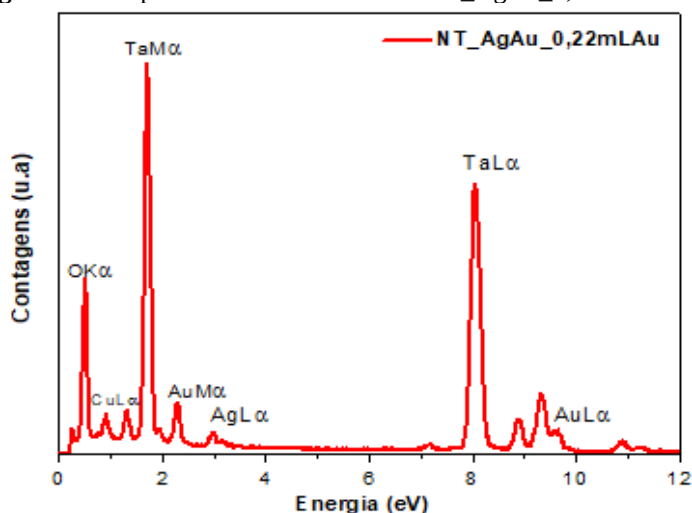
Esperava-se que a morfologia e a estrutura das BNP_AgAu, quando aderidas a superfície dos NT_(s)Ta₂O₅, não mudassem significativamente em relação à quando estão em meio a solução coloidal. Pelos resultados obtidos na **Tabela 5**, verifica-se que este fato pode ser confirmado já que não houveram alterações significativas no diâmetro médio das BNP_AgAu. Apesar da amostra de BNP_AgAu_0,85mLAu apresenta o menor

diâmetro de 5,6 nm, este tem seu desvio padrão de $\pm 1,8$ nm o que faz com que esta amostra de fato não tenha um diâmetro muito inferior as demais.

4.3.2 Elementar

Foi realizada medidas de espectroscopia por energia espalhada de raios X (EDS) para as amostras de NT_AgAu_0,22mLAu, NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu a fim de verificar a presença dos elementos Ag e Au nas amostras de nanotubos decorados com as BNP_AgAu. A **Figura 34** apresenta o espectro de EDS para a amostras de NT_AgAu_0,22mLAu. Nele é possível identificar a presença das linhas de emissão do Ta ($L\alpha$ e $M\alpha$), da Ag ($L\alpha$) e do Au ($L\alpha$ e $M\alpha$), o que se torna mais um indício da presença de nanopartículas bimetálicas sobre os NT.

Figura 34 – Espectro de EDS da amostra NT_AgAu_0,22mLAu.



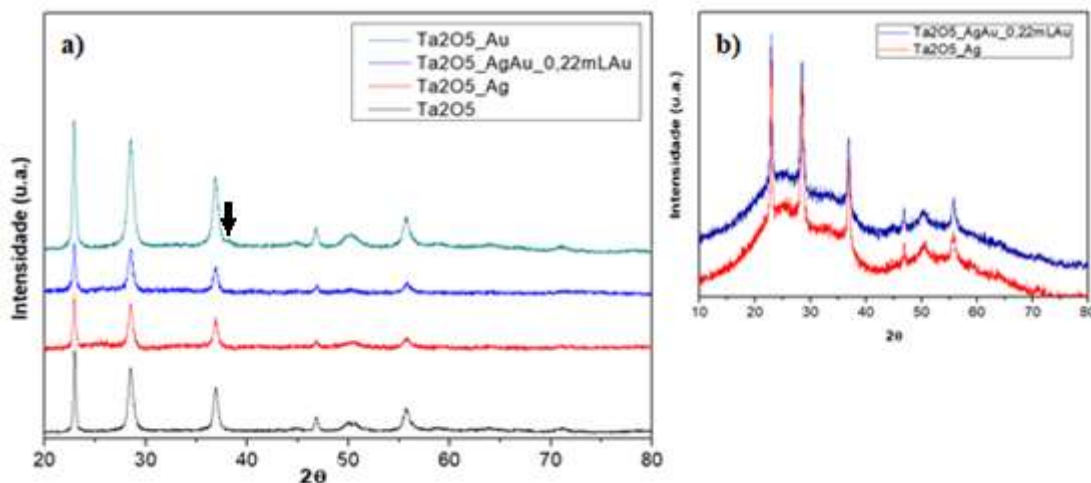
Os espectros de EDS das amostras NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu não foram significativos para confirmar a presença de Ag e Au nestas amostras e por isso não foram apresentadas aqui. Acredita-se que não foi possível verificar as linhas de emissão da Ag pois o *core* de Ag está recoberto pelo *shell* de Au ficando difícil a identificação devido a resolução do equipamento.

4.3.3 Estrutura

As amostras de NT decorados com as NP_Ag, NP_Au e as BNP_AgAu (NT_Ag, NT_Au e NT_AgAu_0,22mLAu), tiveram suas estruturas cristalinas analisadas mediante

a técnica de Difração de Raios-X (DRX). As demais (NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu) amostras não puderam ser analisadas a tempo de finalizar este trabalho. A **Figura 35** apresenta o difratograma das amostras analisadas.

Figura 35 – Difratograma de raios-X: a) tratado para as amostras NT, NT_Ag, NT_Au, NT_AgAu_0,22mLAu e b) sem tratar para as amostras de NT_Ag, NT_AgAu_0,22mLAu.



Pela análise do difratograma na Figura 35(a) é possível verificar a presença de picos de difração característicos do Ta₂O₅ na fase ortorrômbica nas quatro amostras caracterizadas. Estes picos foram identificados pela ficha cristalográfica de nº 79-1375 do banco de dados do software *PCPDFWIN* (Anexo A). A amostra apresenta reflexões de Bragg nos ângulos de difração $2\Theta = 22,82^\circ$; $28,24^\circ$; $36,61^\circ$; $46,61^\circ$; $50,60^\circ$ e $55,68^\circ$ correspondente aos planos cristalinos (0 1 0), (4 1 1), (11 0 2), (0 2 0), (6 2 1), (0 2 2) respectivamente.

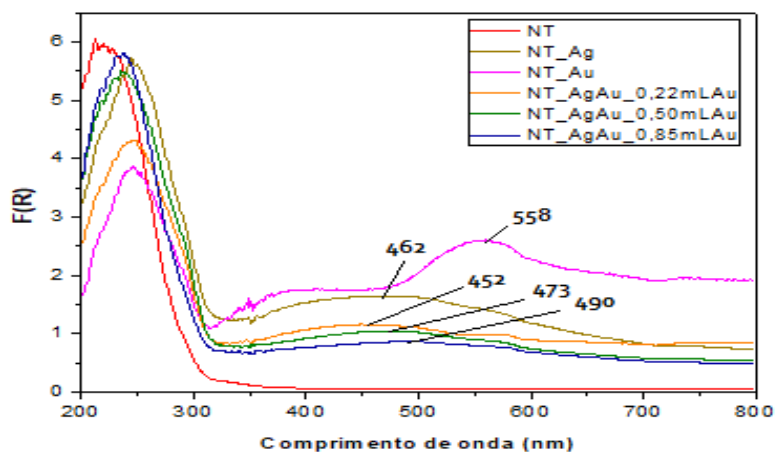
Além destes picos, verifica-se na amostra NT_Au, a presença de um pico de difração de pequena intensidade ângulo de difração $2\Theta = 38,2^\circ$, característicos do Au. Este pico correspondente aos planos cristalinos (1 1 1). Estes dados foram confirmados utilizando cristalográficas de nº 04-0784 do banco de dados do software *PCPDFWIN*.

Porém para as amostras de NT_Ag e a de NT_AgAu_0,22mLAu, não foi possível identificar reflexões de Bragg característicos de Ag e/ou Au. Essas apresentaram um halo amorfo ao serem plotadas no gráfico na região onde deveria aparecer o pico de Ag e/ou Au, como pode ser observado na Figura 35(b). Acredita-se que este fato possa ter interferido nos resultados e desta forma o halo se sobressaiu em relação aos picos de Ag e Au. Mesmo fazendo um tratamento dos dados, como é observado Figura 35(a), não se verifica a presença de Ag e/ou Au. Este amorfismo pode ser devido ao tempo de calcinação dos NT que não foi suficiente para cristalizá-los.

4.3.4 Óptica

Para a caracterização das propriedades ópticas das amostras de $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ decorados com as NP_Ag, NP_Au e as BNP_AgAu (NT_AgAu_0,22mLAu, NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu) foi realizada a técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis (DRS). Para cada amostra foi obtido o espectro de absorção característico. Como as amostras são opacas, o espectro de absorção foi obtido de forma indireta sendo feita a conversão das medidas óticas de reflectância difusa (R%) no fator de resposta $F(R)$ pelo *software* do espectrofotômetro. A **Figura 36** apresenta o espectro de reflectância difusa, ($F(R)$) *versus* comprimento de onda, para as amostras de NT decorados com as nanopartículas.

Figura 36 – Espectro $F(R)$ *versus* comprimento de onda absorvido (λ) das amostras sintetizadas.

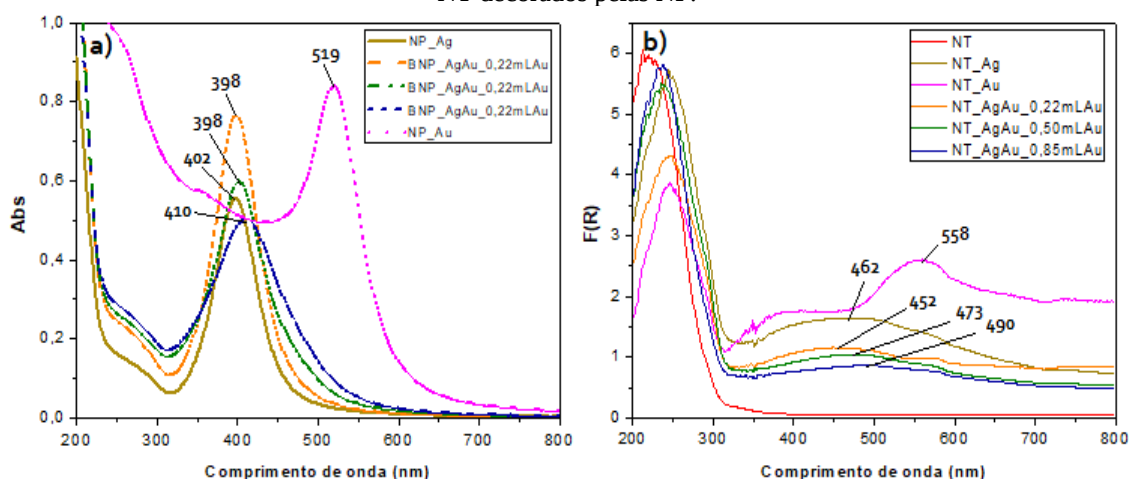


Verifica-se a região do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) como a de maior absorção dos materiais sintetizados devido a presença dos $\text{NT}_{(s)}\text{Ta}_2\text{O}_5$ como já mencionado no item 4.1. Contudo, estes nanocompósitos apresentam absorção óptica também na região visível ($400 < \lambda$ nm). Verifica-se que a amostra de NT_Au apresenta uma banda de absorção na região visível do espectro tendo $\lambda_{\text{máx}} = 558$ nm. O valor esperado para as NP_Au é de aproximadamente 520 nm, no entanto este deslocamento da banda da absorção de plasmon com tendência ao deslocamento para a região do infravermelho (558 nm), pode ser explicado pela interação entre os nanotubos com as NP_Au, visto que o Ta_2O_5 , por ser considerado um núcleo dielétrico, pode induzir uma ressonância plasmônica dipolar no infravermelho. As demais amostras apresentam uma banda larga de absorção também na região visível do espectro, porém estas têm início em 363 nm a 543 nm. A amostra de NT_Ag tem $\lambda_{\text{máx}} = 462$ nm, e as amostras com as nanopartículas bimetálicas

(NT_AgAu_0,22mLAu, NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu) apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ de 452 nm, 473 nm e 490 nm respectivamente. Esta absorção na região do visível mostra que de fato as NP (NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu) foram adsorvidas aos NT melhorando a absorção de radiação solar nos nanotubos de Ta₂O₅, o que indica que estes nanocompósitos podem ser promissores para a fotogeração de hidrogênio. Estes resultados corroboram com a literatura, pois segundo Patra e Gopinath (2016) alguns nanoclusters de metais nobres em semicondutores aumentam a absorção de luz visível através de ressonância de plasmônica de superfície (SPR).

Verifica-se que com a presença das NP sobre os nanotubos a banda de absorção dos NT(s)Ta₂O₅ na região do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) sofre uma diminuição de intensidade e um deslocamento no sentido de comprimentos de onda maiores. Verifica-se ainda que houve também um deslocamento nas bandas de absorção referente as nanopartículas metálicas quando estão em meio a solução coloidal em comparação quando aderidas aos nanotubos como pode ser observado pela **Figura 37**. As amostras dos coloides de BNP_AgAu_0,22mLAu, BNP_AgAu_0,50mLAu e BNP_AgAu_0,85mLAu por exemplo, obtiveram $\lambda_{\text{máx}} = 398$ nm, $\lambda_{\text{máx}} = 402$ e $\lambda_{\text{máx}} = 410$ nm respectivamente. Porém, quando os NT(s)Ta₂O₅ foram decorados com essas nanopartículas os $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos foram $\lambda_{\text{máx}} = 452$ nm, $\lambda_{\text{máx}} = 473$ e $\lambda_{\text{máx}} = 490$ nm respectivamente. Estes deslocamentos são justificados pelo aumento da constante dielétrica do meio que foi alterada de 1,0 na síntese dos coloides das nanopartículas devido a água para cerca de 30,0 no Ta₂O₅ ocasionando assim o ajuste na absorção da SPR dos nanocompósitos para comprimentos de onda maiores, na região do vermelho, como foi descrito por Luo et al. (2014) em estudos similares.

Figura 37 – Espectro F(R) versus comprimento de onda absorvido (λ): a) dos coloides das NP; b) dos NT decorados pelas NP.

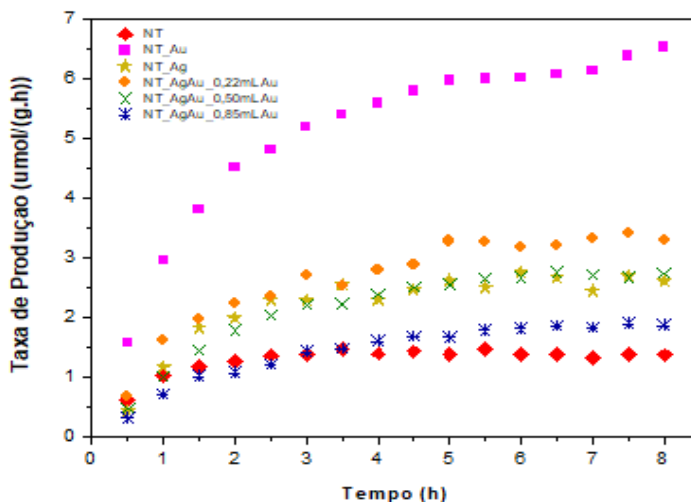


Assim como nas curvas de UV-Vis dos coloides das nanopartículas bimetálicas, as curvas reflectância difusa para as amostras de $\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$ decorados com as BNP_AgAu apresentam uma diminuição na intensidade dos picos de absorção e um deslocamento no sentido de maiores comprimentos de onda. Acredita-se que este fato se deve também ao aumento da concentração de Au nas soluções de síntese, o qual influenciam no diâmetro e na morfologia das nanopartículas decoradas nos $\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$ e consequentemente ocasiona em mudanças nos espectros de absorção. Como mencionado anteriormente, o aumento da concentração de Au, aumenta a espessura do *shell* de Au sobre o *core* de Ag ficando estes *cores* gradativamente mais recobertos com o *shell* de Au.

4.4 FOTOGERAÇÃO DE H_2

Os fotocatalisadores sintetizados ($\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$, NT_Ag, NT_Au, NT_AgAu_0,22mLAu, NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu) tiveram suas atividades fotocatalíticas avaliadas pela fotogeração de H_2 a partir da reação de quebra da molécula de água. Para cada amostra foram realizados experimentos em duplicata a fim de verificar a reprodutibilidade dos sistemas. Como mencionado no item 3.10., utilizou-se uma solução reacional contendo 2 mg do fotocatalisador e 15 mL de solução aquosa de glicerina (5%), segundo Lalitha *et al.* (2010) maiores concentrações de glicerol podem saturar os sítios ativos locais diminuindo a eficiência do sistema. A **Figura 38** mostra o gráfico comparativo de H_2 produzido após 8h de reação sob irradiação ultravioleta visível correspondente a radiação emitida por 1 sol.

Figura 38 – Evolução da produção de H_2 utilizando glicerina como agente de sacrifício.



Todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica para a fotogeração de H_2 , porém as que tiveram os $NT_{(s)}Ta_2O_5$ decorados com as nanopartículas monometálicas e bimetalicas (NT_Ag , NT_Au , $NT_AgAu_{0,22mLAu}$, $NT_AgAu_{0,50mLAu}$ e $NT_AgAu_{0,85mLAu}$) apresentaram uma maior eficiência quando comparado com os $NT_{(s)}Ta_2O_5$ que não foram decorados. Este fato confirma que pelo método de redução química dos íons precursores de Ag e Au é possível sintetizar as NP_Ag , NP_Ag e BNP_AgAu bem como decorar os nanotubos de Ta_2O_5 pelas mesmas e que este processo de adsorção de nanopartículas de metais nobres melhora a eficiência fotocatalítica do Ta_2O_5 tornando estes nanocompósitos promissores para a produção de H_2 . As amostras $NT_AgAu_{0,22mLAu}$, $NT_AgAu_{0,50mLAu}$ e $NT_AgAu_{0,85mLAu}$ tiveram um aumento na eficiência de 142%, 100% e 36% em relação a matriz nanotubular que não foi decorada, respectivamente, que correspondem a 1.583,7 $\mu mol/g$; 1.310,4 $\mu mol/g$ e 892,4 $\mu mol/g$ de H_2 gerado por cada amostra. Entretanto das amostras sintetizadas a que apresentou melhor desempenho para a reação de quebra da molécula de água foi a NT_Au tendo um aumento de 377% a mais que o $NT_{(s)}Ta_2O_5$ que não foi decorado o que corresponde a 3.126,7 $\mu mol/g$ de H_2 . Os NT_Ag apresentaram um aumento 90% a mais que o Ta_2O_5 gerando 1.246,0 $\mu mol/g$ de hidrogênio após 8h de reação. Esses valores obtidos para cada amostra podem ser observados na **Tabela 6**.

Tabela 6 – Hidrogênio produzido em 8h de irradiação UV-Vis.

Amostras	H_2 ($\mu mol/g$)	Aumento na produção de H_2 em relação aos $NT_{(s)}Ta_2O_5$ que não foram decorados
NT	654,5	-----
NT_Ag	1.246,0	1,9 vezes maior
NT_Au	3.126,7	4,7 vezes maior
NT_AgAu_0,22mLAu	1.583,7	2,4 vezes maior
NT_AgAu_0,50mLAu	1.310,4	2,0 vezes maior
NT_AgAu_0,85mLAu	892,4	1,4 vezes maior

A eficiência do processo fotocatalítico depende essencialmente da relação entre geração do par elétron-buraco e do processo de recombinação destes. Para explicar o comportamento dos fotocatalisadores sintetizados no processo de produção de hidrogênio seriam necessárias caracterizações eletroquímicas a fim de desvendar o mecanismo de

transferência eletrônica que ocorre nestes materiais. Entretanto, não houve tempo de realizar estas técnicas a tempo de os resultados serem inseridos neste trabalho. Porém acreditamos que alguns fatores possam ter influenciado nesses processos tais como, a presença das nanopartículas plasmônicas sobre a superfície dos $\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$; o diâmetro das NP aderidas aos $\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$; a presença de defeitos; o tipo de estrutura dessas nanopartículas; número de sítios ativos.

Foi verificado uma expansão da rede cristalina das BNP_AgAu aderidas a superfície do semiconductor e apesar de não ter se obtido a distância interplanar para a amostra de NT_AgAu_0,85mLAu acredita-se que isto seja uma tendência entre as amostras. Desta forma, sugere-se que essas distorções sejam devido à presença de defeitos e estes implicam na diminuição da eficiência fotocatalítica visto que podem favorecer a recombinação do par elétron/buraco. Este fato justificaria a menor produção de H_2 pela amostra NT_AgAu_0,85mLAu.

Com relação ao diâmetro das NP decoradas sobre os $\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$, como já discutido neste trabalho, a amostra de NT_AgAu_0,85mLAu apresenta uma pequena redução no diâmetro das NP que se aderiram à superfície dos $\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$. Acredita-se que isto possa ser um dos indícios para justificar o fato desta amostra também apresentar a menor produção de H_2 dentre as amostras do semiconductor decorado. Segundo Li, Salvador e Rohrer (2014), partículas menores apresentam pequenas distâncias para as cargas (e^-/h^+) fotogeradas percorrerem até chegar à superfície do material e reagirem e isto pode melhorar o desempenho fotocatalítico. Em contrapartida, pelo fato dessas pequenas distâncias entre os pares elétrons/buracos, há uma maior probabilidade de haver a recombinação destes, diminuindo assim o desempenho fotocatalítico.

Como as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do catalisador, as áreas superficiais desses materiais são muito importantes. Catalisadores em nanoescala têm a vantagem de terem grandes áreas superficiais e, portanto, apresentam um maior número de sítios ativos por volume (ou massa) do catalisador para promover a reação (LI, SALVADOR e ROHRE, 2014). O número de sítio ativos de uma nanopartícula pode ser mensurado pelo cálculo dos “números mágicos”. Para isto foi utilizado os diâmetros das NP sobre os $\text{NT}_{(\text{s})}\text{Ta}_2\text{O}_5$ obtidos pelo MET e admitido alguns fatores tais como: 1) as nanopartículas são esféricas com o volume da esfera $V_{\text{esfera}} = (4/3)\pi r^3$; 2) Ag e Au apresentam estrutura cúbica de face centrada (cfc), com 4 átomos por célula unitária e parâmetros de rede (a) de 0,408 nm para o Au e de 0,409 nm para a Ag. Utilizando a equação abaixo é possível calcular o número de átomos totais (Gn) e o número de átomos

superficiais (Sn) da partícula bem como o número de camadas atômicas (n) (DAL'ACQUA, 2017):

$$Gn = \frac{10}{3} n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3} n + 1 \quad (\text{Equação 5})$$

$$Sn = 10 n^2 + 2 \quad (\text{Equação 6})$$

Fazendo uso dessas equações foi possível mensurar o número de sítios ativos para as NP_Au e NP_Ag aderidas na superfície dos NT_(s)Ta₂O₅, os quais são apresentados na **Tabela 7**. Não foi realizado o cálculo para as BNP_AgAu sobre os NT_(s)Ta₂O₅, visto que estas nanopartículas apresentam uma distorção da rede cristalina.

Tabela 7 – Número total de átomos (Gn), números de átomos na superfície (Sn), porcentagem de átomos superficiais das NPs Au e das NPs Ag sobre os NT_(s)Ta₂O₅.

Amostra	Diâmetro da NP (nm)	Gn	Sn	% de Átomos superficiais
NP_Ag	7,2	11425,8	2124,8	18,6
NP_Au	11,7	49389,6	5789,2	11,7

Pelos dados acima, verifica-se que as NP_Ag sobre os NT_(s)Ta₂O₅ apresentaram um diâmetro menor e a maior porcentagem de átomo superficiais (18,6%) que podem agir como sítios ativos da reação de quebra da molécula da água quando comparada com a amostra de NP_Au. Esta apresentou um diâmetro maior e uma porcentagem menor de átomos superficiais (11,7%) para atuar como sítios ativos. Logo, quanto menor o tamanho da partícula, maior o número de sítios ativos ela vai apresentar. Estes resultados estão em concordância com o que é descrito na literatura (DAL'ACQUA, 2017). E isto pode aumentar a eficiência fotocatalítica do material.

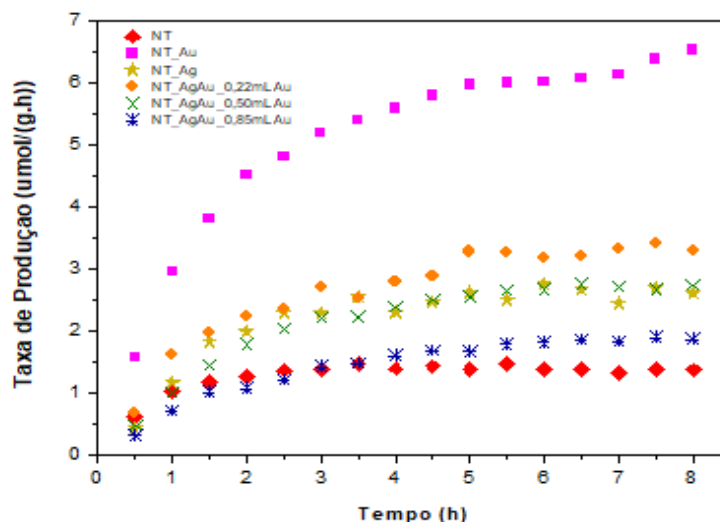
O fato da presença das nanopartículas plasmônicas de NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu sobre os nanotubos de Ta₂O₅ ter melhorado a fotogeração de hidrogênio corroborou os resultados obtidos pela análise de refletância difusa (DRS) em que foi observado uma absorção adicional na região do visível para os NT_(s)Ta₂O₅ decorados quando comparados com os NT_(s)Ta₂O₅ que não foram decorados. Tem-se ainda que estes resultados são condizentes com a literatura pois de acordo com Zielińska-Jurek (2014), a sinergia dos metais nobres com fotocatalisadores semicondutores traz mudanças significativas para a fotocatalise. Zielińska-Jurek (2014) afirma ainda que num estudo

realizado com titânio modificado com nanopartículas plasmônicas como ouro, prata, platina e paládio, o aumento da atividade do material sob luz visível foi justificado pelo impacto do metal no mecanismo de transferência de elétrons. Para confirmação deste fato para as amostras sintetizadas neste trabalho, seria necessário a realização de produções de H_2 utilizando apenas a radiação visível, o que não houve tempo de ser realizada para que os dados fossem inseridos neste trabalho. Contudo, afirma-se que o processo de adsorção das nanopartículas de metais nobres (NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu) aos $NT_{(s)}Ta_2O_5$ aumentou a atividade fotocatalítica do semicondutor Ta_2O_5 , tornando estes nanocompósitos promissores para a produção de H_2 . A justificativa para este fato é que a presença das NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu contribuem para uma maior geração de cargas no sistema.

Sugere-se que possam ocorrer dois mecanismos de transferência de elétrons entre o fotocatalisador e as NP de metais nobres Ag e Au. No primeiro, os (e^-) podem ser fotogerados no semicondutor e migrarem para as nanopartículas realizando a reação de redução $H^+ \rightarrow H_2$. No segundo, os elétrons de maior energia (HOT ELECTRONS) podem ser gerados também nas nanopartículas e migrarem para o semicondutor para assim reagirem gerando H_2 . Entretanto, acredita-se que na estrutura de nanopartículas bimetalicas com arranjo *core-shell*, os pares elétron-buracos fotogerados podem estar se recombinando nas nanopartículas e desta forma reduzem a atividade fotocatalítica do material. Este fato pode ser justificado pela amostra de NT_Au ser mais eficiente na geração de hidrogênio. Observações similares foram realizadas por Zielińska-Jurek (2014). Zielińska-Jurek (2014) afirma que TiO_2 modificados com nanopartículas bimetalicas de Ag-Au do tipo *core-shell*, apresentaram uma recombinação reforçada e que, uma maior capacidade de geração de carga na interface de uma estrutura bimetalica não significa melhor fotoatividade, pois os elétrons plasmônicos ao invés de serem transferidos para o semicondutor pode se recombinar na nanopartícula bimetalica.

Durante a reação de produção de H_2 foi acompanhado também a taxa de produção de cada amostra ($\mu mol/g.h$) durante as 8h de reação. O gráfico para a taxa de produção é apresentado na **Figura 39**:

Figura 39 – Taxa da produção de hidrogênio estimada para 8h de irradiação UV-Vis.



Pelo gráfico acima, ressalta-se a fotoestabilidade dos materiais sintetizados (NT, NT_Ag, NT_Au, NT_AgAu_0,22mLAu, NT_AgAu_0,50mLAu e NT_AgAu_0,85mLAu) visto que Zielińska-Jurek (2014) se mantiveram produzindo H_2 durante as 8h de reação. As amostras de NT decorados com as nanopartículas plasmônicas apresentaram uma taxa de produção maior em relação aos NT que não foram decorados. Destaca-se a amostra NT_Au que mesmo com 8h de reação ainda não entra em equilíbrio. Estes resultados mostram que os nanocompósitos sintetizados são promissores para a fotogeração de hidrogênio. A estabilidade de um catalisador é um fator muito importante, para aplicação desses materiais é necessário que este material não seja corroído nem mude reversivelmente durante seu uso a fim de não perder sua atividade fotocatalítica (LI, SALVADOR e ROHRER, 2014).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A proposta de síntese de nanotubos de pentóxido de tântalo pelo método de anodização foi eficaz sendo obtidas matrizes com uma estrutura tubular bem definida e cristalina após o processo de calcinação. O largo *band gap* obtido de 3,9 eV confirmam que este material absorve radiação apenas na região visível do espectro eletromagnético.

A fim de melhorar a absorção desses nanotubos, estes foram decorados com nanopartículas bimetálicas de Ag e Au pelo método de redução química, *In Situ*. Inicialmente foram realizadas a síntese das NP_Ag, NP_Au e BNP_AgAu em solução, esta última tendo variações apenas na concentração de Au. Os resultados mostraram a formação de nanopartículas bimetálicas com estrutura do tipo *core-shell*, sendo o *core* composto de Ag e o *shell* composto de Au, como uma banda de absorção com $\lambda_{máx}$ entre 398 nm a 410 nm, dependente da espessura do *shell* formado em consequência da variação da concentração de Au. As caracterizações das nanopartículas aderidas à superfície dos nanotubos mostraram que a adsorção de nanopartículas de metais nobres à essa matriz melhora a absorção do Ta₂O₅ sendo verificado bandas de absorção na região visível e um deslocamento do $\lambda_{máx}$ de 452 nm a 490 nm para as amostras contendo as nanopartículas bimetálicas.

As amostras de NT_(s)Ta₂O₅ decorados com as nanopartículas monometálicas e bimetálicas tiveram suas atividades fotocatalíticas avaliadas pela reação de quebra da molécula de água. A amostras de NT_(s)Ta₂O₅ decorados com BNP_AgAu tendo esta amostra 0,22 mL de Au foi a de resultado mais significativos dentre as amostras de NT_(s)Ta₂O₅ com as bimetálicas tendo um aumento na eficiência de 142% em relação a matriz nanotubular que não foi decorada, o qual corresponde a geração de 1583,7 $\mu\text{mol/g}$ de H₂ após 8h de reação. Entretanto do melhor desempenho fotocatalítico foi apresentado pelas amostras de NT_Au tendo um aumento de 377% a mais que os NT_(s)Ta₂O₅ que não foram decorados, que corresponde a 3.126,7 $\mu\text{mol/g}$ de H₂ gerado. Deve-se ainda ser ressaltado a estabilidade desses fotocatalisadores, se mantendo estáveis e produzindo hidrogênio durante 8h de reação.

Esses nanocompósitos tendo como base nanopartículas bimetálicas de Ag e Au e depositadas sobre a superfície dos NT_(s)Ta₂O₅ são eficientes para a fotogeração de H₂ por meio da reação de quebra da molécula da água. A eficiência desses processos deve ao equilíbrio entre as reações de fotogeração dos pares elétron-buracos e sua recombinação,

porém os mecanismos de transferência eletrônica envolvidos nessas amostras ainda são algo a ser estudado, mas acredita-se que seja influenciado por fatores por exemplo, o tamanho e o tipo de estrutura das nanopartículas bimetálicas de Ag e Au, o número de sítios ativos e a presença de defeitos.

Deste modo como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

A realização de técnicas de caracterização a fim de confirmar e complementar os resultados e discussões apresentados neste trabalho. Dentre elas a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) para identificar os constituintes das amostras, especialmente Ag e Au, e sua distribuição no material; Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS) a qual também permite determinação e quantificação elementares nas amostras. Medidas eletroquímicas que possibilite propor o mecanismo de transferência eletrônica e justificar o desempenho fotocatalítico das mesmas;

- Avaliar a síntese de BNP_AgAu utilizando menores volumes da solução de Au, como por exemplo, 0,1mLAu e verificar a fotogeração de H_2 da amostra de $NT_{(s)}Ta_2O_5$ decorados por estas nanopartículas bimetálicas;

- Avaliar o efeito da concentração de Ag na formação das BNP_AgAu.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from Photo-Catalytic Water Splitting Process: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015.
- BONATTO, F. Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Formadas Pela Anodização de Titânio. **Dissertação** (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.
- BRITISH PETROLEUM. BP Statistical Review of World Energy 2017. **British Petroleum**, n. 66, p. 1–52, 2017.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. **ChemCatChem**, v. 9, n. 9, p. 1523–44, 2017.
- CLARIZIA, L.; SPASIANO, D.; SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; DIONYSIOU, D. D. Copper Modified-TiO₂ catalysts for Hydrogen Generation through Photoreforming of Organics. A Short Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16812–31, 2014.
- CSAPÓ, E.; OSZKÓ, A.; VARGA, E.; JUHÁS, A.; BUZÁS, N.; KOROSI, L.; MAJZIK, A.; DÉKÁNY, I. Synthesis and Characterization of Ag/Au Alloy and Core(Ag)-Shell(Au) Nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, p. 281–87, 2012.
- CSAPÓ, E.; PATAKFALVI, R.; HORNOK, V.; TÓTH, L. T.; SIPOS, Á.; SZALAI, A.; CSETE, M.; DÉKÁNY, I. Effect of PH on Stability and Plasmonic Properties of Cysteine-Functionalized Silver Nanoparticle Dispersion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 98, p. 43–49, 2012.
- DAL'ACQUA, N. Produção Fotocatalítica de Hidrogênio a Partir de Filmes Finos Poliméricos Nanoestruturados Suportados Em Substrato Flexível. **Tese** (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. 2017.
- DEVARAJAN, S.; VIMALAN, B.; SAMPATH, S. Phase Transfer of Au-Ag Alloy Nanoparticles from Aqueous Medium to an Organic Solvent: Effect of Aging of Surfactant on the Formation of Ag-Rich Alloy Compositions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 126–32, 2004.
- DINCER, I. Green Methods for Hydrogen Production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954–71, 2012.
- DINCER, I.; ACAR, C. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, 2012.
- MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e Materiais Utilizados Em Fotocatálise Heterogênea Para Geração de Hidrogênio Através da Fotólise da Água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–71, 2017.

GONÇALVES, R. V. Síntese e Aplicação de Nanotubos de Óxido de Tântalo Fabricados Por Anodização: Um Promissor Fotocatalisador Para Geração de Hidrogênio. **Tese** (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.

CAO, G. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications**. Londres: World Scientific Publishing, 2004.

GHOLIPOUR, M. R.; DINH, C.; BÉLAND, F.; DO, T. Nanocomposite Heterojunctions as Sunlight-Driven Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting. **Nanoscale**, v. 7, p. 8187–8208, 2015.

HORIKOSHI, S.; MINATODANI, Y.; TSUTSUMI, H.; UCHIDA, H.; ABE, M.; SERPONE, N. Influence of Lattice Distortion and Oxygen Vacancies on the Uv-Driven/Microwave-Assisted TiO₂ Photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 265, p. 20–28, 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2017 - Highlights. **International Energy Agency**, v. 1, p. 1–162. Disponível em: <https://doi.org/10.1787/co2_fuel-2017-en>. Acesso em 09 de junho de 2018.

KAMAT, P. V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, n. 32, p. 7729-7744, 2002.

KHAN, J.; MUDASSAR, H. A. Solar Power Technologies for Sustainable Electricity Generation - A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 414–425, 2016.

KUMAR, M.; KUMAR, A. Performance Assessment and Degradation Analysis of Solar Photovoltaic Technologies: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 554–587, 2017.

LALITHA, K.; SADANANDAM, G.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; SREEDHAR, B.; HEBALKAR, N. Y. Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu₂O/TiO₂: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol : Water Mixtures. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 50, p. 22181–22189, 2010.

LI, L.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. Photocatalysts with Internal Electric Fields. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 24–42, 2014.

LIAO, C.; HUANG, C.; WU, J. C. S. Production from Semiconductor-Based Photocatalysis via Water Splitting. **Catalysts**, v.2, p. 490–516, 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.

LUO, Y.; LIU, X.; TANG, X.; LUO, Y.; ZENG, Q.; DENG, X.; DING, S.; SUN, Y. Nanoparticles Embedded in Ta₂O₅/Ta₃N₅ as Active Visible-Light Plasmonic

Photocatalysts for Solar Hydrogen Evolution. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 36, p. 14927–14939, 2014.

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.

MALLIK, K.; MANDAL, M.; PRADHAN, N.; PAL, T. Seed Mediated Formation of Bimetallic Nanoparticles by UV Irradiation: A Photochemical Approach for the Preparation of ‘Core-Shell’ Type Structures. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 319–322, 2001.

MELO, C. F. Aplicação de Nanotubos de Ta₂O₅ na Geração de H₂ Através da Fotocatálise Da Água. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2016.

MOMENI, M. M.; MIRHOSSEINI, M.; CHAVOSHI, M.; HAKIMIZADE, A. The Effect of Anodizing Voltage on Morphology and Photocatalytic Activity of Tantalum Oxide Nanostructure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 3941–3947, 2016.

MOYA, J. R. G. Nanotubos de TiO₂ Sensibilizados Com Quantum Dots de CdS e Suas Aplicações Para a Geração de Hidrogênio Mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise. **Tese** (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2016.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and Applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169–189, 2012.

NAMUR, R. S. Influência Do Eletrólito Ácido e Do Método de Obtenção No Crescimento e Propriedades de Óxidos Anódicos de Tântalo Para Aplicações Biomédicas. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2014.

NASCIMENTO, H. A. Síntese de Fotocatalisadores Nanotubulares de TiO₂ Sensibilizados com Nanopartículas de Óxido de Cobre Para Fotogeração de H₂. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2018

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OJEA-JIMÉNEZ, I.; BASTÚS, N.; PUNTES, V. Influence of the Sequence of the Reagents Addition in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p. 15752–15757, 2011.

PATRA, K. K.; GOPINATH, C. S. Bimetallic and Plasmonic Ag–Au on TiO₂ for Solar Water Splitting: An Active Nanocomposite for Entire Visible-Light-Region Absorption.

ChemCatChem, v. 8, p. 3294–3311, 2016.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B.; SÁNCHEZ-IGLESIAS, A.; GIERSIG, M.; LIZ-MARZÁN, M. AuAg Bimetallic Nanoparticles: Formation, Silica-Coating and Selective Etching. **Faraday Discuss.**, v. 125, p. 133–44, 2004.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, p. 2904–2939, 2011.

SHAPOVAL, L. V.; GORBUNOVA, V. V.; BOITSOVA, T. B. Effect of Concentrations of Silver(I) and Gold(III) Initial Compounds on the Properties of AgAu Bimetal Nanocages. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 82, n. 8, 2012.

SILVA, T. G. Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-Organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados Por Pirólise Com Nebulizador Ultrassônico. **Dissertação** (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2010.

SOARES, T. A. S. Síntese de Nanotubos Obtidos Pelo Processo de Anodização Sob a Liga Ti-75Ta como Fotocatalisador Para Fotogeração de H₂. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2017.

TSUJI, M.; MIYAMAE, N.; LIM, S.; KIMURA, K.; ZHANG, X.; HIKINO, S.; NISHIO, M. Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Prepared by the Microwave-Polyol Method. **Crystall Growth & Design**, v. 6, n. 8, p. 1801–1807, 2006.

VAZ, M. O. Síntese Caracterização de Nanotubos de Óxidos e Oxinitretos de Tântalo Para Geração de Hidrogênio Através Fotólise Da Água. **Dissertação** (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

YASUDA, M.; MATSUMOTO, T.; YAMASHITA, T. Sacrificial Hydrogen Production over TiO₂-Based Photocatalysts: Polyols, Carboxylic Acids, and Saccharides. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1627–1635, 2018.

YU, X.; LI, W.; LI, Z.; LIU, J.; HU, P. Defect Engineered Ta₂O₅ nanorod: One-Pot Synthesis, Visible-Light Driven Hydrogen Generation and Mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 48–56, 2017.

YUAN, Y.; RUAN, L.; BARBER, L.; LOO, S. C. J.; XUE, C. Hetero-Nanostructured Suspended Photocatalysts for Solar-to-Fuel Conversion. **Energy and Environmental Science**, v. 7, p. 3934–3951, 2014.

ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MARCHELEK, M.; DIAK, M.; GRABOWSKA, E. Noble Metal-Based Bimetallic Nanoparticles: The Effect of the Structure on the Optical, Catalytic and Photocatalytic Properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 80–107, 2016.

ZHANG, P.; ZHANG, J.; GONG, J. Tantalum-Based Semiconductors for Solar Water Splitting. **Chemical Society Reviews**, 2014.

ZIELINSKA-JUREK, A. Progress, Challenge, and Perspective of Bimetallic TiO₂-Based Photocatalysts. **Journal of Nanomaterials**, 2014.

ANEXO B – FICHA CRISTALOGRÁFICA DO OURO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2 θ .

04-0784		Wavelength= 1.54056					*
Au	2 θ	Int	h	k	l		
Gold	38.184	100	1	1	1		
	44.392	52	2	0	0		
	64.576	32	2	2	0		
Gold, syn	77.547	36	3	1	1		
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lorr:					
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 33 (1953)	81.721	12	2	2	2		
	98.133	6	4	0	0		
	110.798	23	3	3	1		
	115.259	22	4	2	0		
	135.416	23	4	2	2		
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)						
a: 4.0786	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp: 1061.6–1063.2			
Ref: Ibid.							
Dx: 19.283	Dm: 19.300	SS/FOM: F g = 129(.0078 , 9)					
ω :	$\eta\omega\beta$: 0.366	ω :	Sign: 2V:				
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17							
Color: Yellow metallic Pattern taken at 26 C. Sample purified at NBS, Gaithersburg, MD, USA and is about 99.997% Au. CAS #: 7440–57–5. Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?). Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=71.6, Disp.=16, VHN100=53–58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 196.97. Volume[CD]: 67.85.							



© 2000 JCPDS–International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

ANEXO C – FICHA CRISTALOGRÁFICA DO PRATA EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2 θ .

04-0783		Wavelength= 1.54056					i
Ag		2 θ	Int	h	k	l	
Silver		38.116	100	1	1	1	
		44.277	40	2	0	0	
		64.426	25	2	2	0	
		77.472	26	3	1	1	
Silver-3C, syn		81.537	12	2	2	2	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.: 5.20					
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 23 (1953)							
		97.888	4	4	0	0	
		110.497	15	3	3	1	
		114.924	12	4	2	0	
		134.882	13	4	2	2	
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)						
a: 4.0862	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp: 960.6			
Ref: Ibid.							
Dx: 10.501	Dm: 10.500	SS/FOM: F _g = 65(.0153 , 9)					
ex:	η_{ex} : 0.181	ϵ_T :	Sign:	2V:			
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, II, 17							
Color: Light gray metallic							
Pattern taken at 27 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-22-4. Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu. Purity >99.999%. Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: RR2Re=94.1, Disp.=16, VHN100=55-63, Color values .314, .321, 94.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 107.87. Volume[CD]: 68.23.							

