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

RHAUANE ALMEIDA GALVÃO

APLICAÇÃO DE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE TIO_2 E TA_2O_5 SENSIBILIZADAS COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

Recife
2020

RHAUANE ALMEIDA GALVÃO

APLICAÇÃO DE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE TiO_2 E Ta_2O_5 SENSIBILIZADAS COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

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

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Giovanna Machado

Coorientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

Recife
2020

Catalogação na fonte
Bibliotecária: Mônica Uchôa, CRB4-1010

G182a Galvão, Rhauane Almeida.
Aplicação de sistemas fotocatalíticos para produção de hidrogênio a partir de estruturas nanotubulares de TiO_2 e Ta_2O_5 sensibilizadas com nanopartículas bimetálicas / Rhauane Almeida Galvão. – 2020.
119 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Giovanna Machado.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais. Recife, 2020.
Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Fotocatálise. 2. Síntese de nanopartículas. 3. Nanotubos. 4. Produção de hidrogênio. I. Machado, Giovanna (Orientadora). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 178

RHAUANE ALMEIDA GALVÃO

APLICAÇÃO DE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE TiO_2 E Ta_2O_5 SENSIBILIZADAS COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

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: 16/11/2020.

BANCA EXAMINADORA

Participação via Videoconferência

_____

Profª. Drª. Giovanna Machado (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

_____

Profº. Dr. Renato Vitalino Gonçalves (Examinador Externo)
Universidade de São Paulo

Participação via Videoconferência

_____

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho à minha família e ancestralidade, que sempre me deram forças na minha jornada. Especialmente *In-memoriam* ao meu avô Expedito Galvão que partiu vítima da Covid-19.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Fátima Almeida, e ao meu pai, Jair Galvão, por me mostrarem desde cedo a importância da educação.

Aos meus irmãos Yagna e Filipe, que mesmo tão novos me ensinam muito a cada dia. À minha irmã Ghita, que sempre me inspirou a ser uma pessoa melhor e me presenteou com o sobrinho mais fofo do universo.

Ao meu namorado, Thalisson Alves, que aguentou meus estresses nesse período e ajudou a tornar as coisas mais leves.

Às minhas tias e tios, primas e primos, minha avó Arlinda, agradeço pelo carinho, compreensão e aprendizado. Aos meus avôs e avó que já estão em outro plano, agradeço por todos os ensinamentos e todo o legado. Tenho certeza de que estariam muito orgulhosos em presenciar esse momento.

Agradeço à minha orientadora, Giovanna Machado, por todas as oportunidades e aprendizado obtidos nos últimos anos. Com certeza levarei comigo para a vida inteira. Agradeço também ao meu co-orientador Bráulio Barros.

Agradeço a Germana Silva por ter me acolhido no laboratório e me ensinado tantas coisas desde o começo. A Larissa Santa Cruz por toda a troca de conhecimentos, dentro e fora do laboratório. A Emanuely Souza, com quem tive a oportunidade de dividir a casa. A Paloma, Letícia, Jeice, Noelia, Rayane, Thais, Hanna e todos os outros colegas do grupo, muito obrigada pela oportunidade de trabalhar e dividir momentos com vocês.

Ao Programa Futuras Cientistas agradeço pela oportunidade de conhecer a ciência e tecnologia, abrindo portas para que eu possa estar aqui hoje. Agradeço também por ter tido a oportunidade de atuar nesse programa nos anos seguintes, contribuindo para que mais meninas e mulheres possam ingressar nas áreas de ciências. O programa me deu ainda a oportunidade de conhecer e trabalhar com pessoas incríveis, como Luísa e Nayara. Obrigada.

Ao professor Antônio Marcos Helgueira de Andrade, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela colaboração para análises de Difração de Raios-X.

Ao CETENE pela disponibilização de infraestrutura para realização do projeto.

Aos órgãos de fomento FACEPE e CNPq, que através da disponibilização de bolsa de estudos e financiamento de projetos de pesquisa foram essenciais para a realização desta dissertação.

RESUMO

Considerando a crescente demanda mundial por novas fontes de energia, a dissertação de mestrado aqui apresentada teve como objetivo o estudo de métodos de síntese de nanopartículas mono e bimetálicas para serem utilizadas como co-catalisadoras em reações fotocatalíticas para produção de hidrogênio e a análise de viabilidade econômica para aplicação dos materiais obtidos. Foram sintetizadas nanopartículas bimetálicas de ouro-prata e platina-ouro e as monometálicas de ouro e platina por métodos químicos com aquecimento convencional e por micro-ondas e por método sonoquímico, ao que o método sonoquímico se mostrou mais eficaz para a obtenção de nanopartículas com melhor distribuição de tamanho, comprovada por microscopia eletrônica de transmissão, e maior atividade de redução e oxidação, analisada por voltametria cíclica. As nanopartículas obtidas por este método foram utilizadas nas etapas seguintes do estudo, onde nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2 NTs) e de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5 NTs), obtidos por anodização, foram utilizados como fotocatalisadores para a produção de hidrogênio. A escolha do método de deposição das nanopartículas foi realizada através de planejamento fatorial, sendo escolhida a deposição *in situ* após o tratamento térmico dos nanotubos como a mais adequada. As análises fotoeletroquímicas mostraram que o uso de nanopartículas com os TiO_2 NTs aumentou a fotocorrente gerada pelos nanocompósitos, sendo as amostras contendo platina as mais promissoras para a geração de hidrogênio. Esses resultados corroboraram com o observado nos testes de produção de hidrogênio, onde houve um aumento de até 5,41 vezes na quantidade de hidrogênio produzido por fotocatálise ao se utilizar nanopartículas em conjunto com os nanotubos. Na produção fotoeletroquímica (PEC), os TiO_2 NTs foram capazes de produzir 13,59 vezes mais hidrogênio do que na produção por fotocatálise, sendo um resultado muito satisfatório. Já ao utilizar os Ta_2O_5 NTs, o resultado em fotocatálise foi cerca de 2 vezes maior que o TiO_2 NTs e somente 5 vezes maior na PEC. Os resultados obtidos em conjunto com a análise de custo de produção indicam que o uso de Ta_2O_5 NTs, apesar do melhor resultado na fotocatálise, não é favorável em relação aos TiO_2 NTs ao se utilizar os materiais suportados, devido ao seu alto custo de obtenção.

Palavras-chave: fotocatálise, síntese de nanopartículas, nanotubos, produção de hidrogênio.

ABSTRACT

In view of the worldwide increasing energy sources demand, the master thesis here present has as a goal the study of synthetic routes of mono and bimetallic nanoparticles to be used as co-catalysts in photocatalytic reactions for hydrogen production and the analysis of economic viability for the application of the obtained materials. Bimetallic gold-silver and platinum-gold and mono-metallic gold and platinum nanoparticles were obtained by chemical methods with conventional and microwave heating, and also by sonochemical methods. The sonochemical route was proved to be more efficient to obtain a better distribution size of the nanoparticles, which was shown by transmission electron microscopy, and also a better activity of reduction and oxidation, analyzed by cyclic voltammetry. The obtained nanoparticles were used on the next step of this study, where titanium dioxide (TiO_2 NTs) and tantalum pentoxide (Ta_2O_5 NTs)nanotubes obtained by anodization were used as photocatalysts for hydrogen production. The selection of the deposition method of nanoparticles was used through factorial planning, from which in situ deposition and heat treatment of nanotubes before deposition were chosen as more suitable. Photoelectrochemical characterization showed the use of TiO_2 NTs with nanoparticles increased the photocurrent generated by the formation of nanocomposites, from which the samples containing platinum were the most promising for hydrogen generation. These results corroborate with the observed on the hydrogen production tests, where an increase of 5.41 times on the amount of gas generated was observed when using nanocomposites. On photoelectrochemical (PEC) hydrogen production, the TiO_2 NTs could produce 13.59 times the amount of hydrogen produced by photocatalysis, which was a satisfactory result. By this side, when using Ta_2O_5 NTs the result for photocatalytic hydrogen production was 2 times higher than for TiO_2 NTs and the increase using PEC was just 5 times. The obtained results in agreement with the cost analysis indicate the use of Ta_2O_5 NTs is not favorable, besides its better result for photocatalysis, in relation to TiO_2 NTs when using supported materials, due to the high obtainment cost.

Key-words: photocatalysis, nanoparticles synthesis, nanotubes, hydrogen production.

Lista de Figuras

Figura 1: Geração líquida de eletricidade por combustível.....21
Figura 2: Capacidade mundial de geração de eletricidade on-grid a partir de tecnologia renovável.....23
Figura 3: Matriz energética mundial em 2016 (a) e brasileira em 2017 (b).....23
Figura 4: Comparação entre a matriz energética brasileira e a mundial em relação ao tipo de fonte de energia.....24
Figura 5: Ilustração do preenchimento das bandas nos sólidos: isolantes (esquerda), semicondutores (centro) e condutores (direita).....27
Figura 6: Diagramas de energia para quebra da água por fotocatálise baseada na excitação em uma etapa (a) e em dua etapas ou esquema-Z (b); a quebra da água fotoeletroquímica (PEC) usando um fotoânodo (c), um fotocátodo (d) ou célula tandem (e). Os bandgaps em (b) e (e) foram propositalmente menores para enfatizar que semicondutores de bandgap pequeno podem ser utilizados. 30
Figura 7: Ilustração do processo de fotocatálise com excitação em etapa única: absorção de energia pelo semicondutor com geração do par elétron-buraco (1), separação de cargas (2) e reações de oxi-redução (3). B.C.=banda de condução; B.V.=banda de valência.....31
Figura 8: Ilustração esquemática das estruturas de banda de vários fotocatalisadores semicondutores e suas limitações.....34
Figura 9: Aumento da área superficial (área/volume) com a redução do tamanho....35
Figura 10: Ilustração esquemática da dimensionalidade estrutural dos materiais e suas propriedades esperadas.....36
Figura 11: Ilustração do processo de anodização: inicialmente a folha apresenta a formação de pites (a), que evoluem para pequenos tubos (b), que crescem com o tempo de anodização (c).....37
Figura 12: Oscilações da LSPR em nanopartículas de metais nobres.....40
Figura 13: Esquema dos microscópios eletrônicos de transmissão (esquerda) e varredura (direita).....45
Figura 14: Difração de raios-X entre os planos de átomos A-A' e B-B'.....46
Figura 15: Principais estruturas cristalinas do TiO2: anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).....47
Figura 16: Principal estrutura cristalina do Ta2O5 (ortorrômbica).....48

Figura 17: Estrutura cristalina cúbica de face centrada representada no modelo de esferas rígidas (a) e no modelo de esferas reduzidas (b).....49
Figura 18: Esquema de funcionamento do espectrofotômetro no UV-vis.....49
Figura 19: Esquema de funcionamento do UV-vis com uso do acessório de esfera integradora.....50
Figura 20: Gráfico de impedância de células solares sensibilizadas por corante: curva Nyquist (a) e curva Bode (b).....52
Figura 21: Ilustração do processo de produção de hidrogênio, contendo fonte de potência (a), simulador solar e reator de quartzo (b), sistema de resfriamento (c) e cromatógrafo a gás (d).....53
Figura 22: Ilustração do processo de síntese das AuNPs (Au-Banc) em bancada, com aquecimento convencional.....55
Figura 23: Ilustração da obtenção das nanopartículas core-shell Au@Ag a partir das AuNPs.....56
Figura 24: Processo de síntese de nanopartículas de ouro utilizando reator por microondas.....56
Figura 25: Ilustração do procedimento de síntese assistido por ultrassom.....57
Figura 26: Ilustração do processo de anodização.....59
Figura 27: Gráficos de UV-vis e imagens de MET das amostras de ouro obtidas pelos diferentes métodos: em bancada (a e b), micro-ondas (c e d) e ultrassom (e e f).....67
Figura 28: Gráficos de UV-vis das amostras de ouro-prata sintentizadas em bancada (a), por micro-ondas (b) e por ultrassom (c); e imagens e MET da amostra Au@Ag-B4 (d) e Au@Ag-US.....69
Figura 29: Gráfico de DRX das nanopartículas de Ouro (Au-US_20min) e Ouro-Prata (Au@Ag-US).....71
Figura 30: Espectros de UV-vis das amostras à base de platina: utilizando diferentes redutores usando ultrassom (a), obtida por micro-ondas (b), Pt@Au utilizando MESNa como estabilizante (c), Pt@Au utilizando citrato e sódio como estabilizante (d); Imagens de MET das amostras Pt-US_1-pH2 (e), Pt-US-1_pH10 (f), Pt@Au-US (g).....73
Figura 31: Gráfico de DRX das amostras Au-US_20min, Pt@Au-US e Pt-US-1_pH10.....74

Figura 32: Gráficos de voltametria cíclica das nanopartículas de ouro (a), ouro-prata (b), platina (c) e platina-ouro (d) obtidas pelos diferentes métodos estudados.....78
Figura 33: Formação dos nanotubos de dióxido de titânio: curva de anodização - corrente em função do tempo (a), imagens de MEV do topo (b) e seção transversal (c).....81
Figura 34: Gráfico de GI-DRX da amostra de Nanotubos de TiO2.....83
Figura 35: Curva de anodização da folha de tântalo para obtenção dos nanotubos de Ta2O5.....84
Figura 36: Gráfico de DRX dos nanotubos obtidos a partir da anodização do Tântalo metálico após tratamento térmico.....85
Figura 37: Resultados do design de experimentos.....87
Figura 38: Gráfico de interação entre os efeitos das variáveis.....88
Figura 39: Gráfico de pareto dos efeitos para os resultados de fotocorrente obtidos 89
Figura 40: Otimização da resposta de fotocorrente através do design de experimentos.....89
Figura 41: Gráfico de otimização.....90
Figura 42: Gráfico de UV-vis por reflectância difusa das amostras de TiO2 obtidas pelos diferentes métodos estudados.....91
Figura 43: Gráficos de UV-vis por reflectância difusa para as amostras de Ta2O5 NTs e Ta2O5 NTs + Pt.....92
Figura 44: Voltametria cíclica no escuro e sob iluminação solar (1.5AM-G) das amostras de TiO2: NTs puros (a), TiO2 + Au In-situ (b), TiO2 + Au Pós-síntese (c), TiO2 + Au@Ag-US (d), TiO2 + Pt-US_1-pH10 (e), TiO2 + Pt@Au_US (f), comparação das amostras no escuro (g) e comparação das amostras sob iluminação (h).....94
Figura 45: Comparação do comportamento das amostras analisadas sob iluminação solar (1.5AM-G) para as análises de voltametria cíclica (30 ciclos) (a) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (b).....96
Figura 46: Gráfico de IPCE para as amostras à base de TiO2.....97
Figura 47: Gráficos de: produção de hidrogênio por fotocatálise das amostras à base de TiO2 (a), comparação entre produção de hidrogênio por PC e por PEC para amostras selecionadas (b), taxa de produção de hidrogênio das amostras à

base de TiO2 (c), comparação das taxas de produção de hidrogênio para as amostras selecionadas (d), comparação da produção de hidrogênio por PC e PEC (e) e taxa de produção de hidrogênio (f) das amostras à base de Ta2O5.....99
Figura 48: Curvas de fotocorrente obtidas alternando-se a disponibilidade de iluminação (on-off) para a amostra de TiO2 (a), TiO2+Pt-US_1-pH10 (b) e Ta2O5 (c) a diferentes voltagens; Curvas de fotocorrente obtidas durante a produção de hidrogênio fotoeletroquímica para as amostras de TiO2 e Ta2O5 (d).....102
Figura 49: Mecanismo de produção de hidrogênio proposto para a amostra TiO2-Pt. Os mecanismos para as outras amostras com nanopartículas é similar.....104

Índice de tabelas

Tabela 1: Nomenclatura das amostras de nanopartículas obtidas pelos diferentes métodos estudados.....60
Tabela 2: Parâmetros do planejamento fatorial 2^3 (nanopartículas Pt e Pt-Au).....61
Tabela 3: Dados obtidos para as nanopartículas a partir das imagens de MET: diâmetro médio, número de átomos/partícula (Gn), número de átomos superficiais (Sn) e % de átomos superficiais.....76
Tabela 4: Parâmetros morfológicos obtidos para os nanotubos de TiO2.....82
Tabela 5: Quantidade de hidrogênio produzida pelas amostras após 3 horas de reação e sua comparação em relação ao hidrogênio produzido pelo TiO2 puro.....101
Tabela 6: Custos envolvidos na obtenção dos fotocatalisadores.....105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BNEF	Bloomberg New Energy Finance (Financiamento de Energias Novas e Emergentes)
BSE	Backscattering Electrons (elétrons retroespalhados)
CE	Charge Extraction (extração de cargas)
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (espectroscopia por dispersão de energia)
hv	energia
IEA	International Energy Agency (Agência Internacional de Energia)
IPCE	Incident Photon Conversion Efficiency (eficiência de conversão do fóton incidente)
ISTC	Intrinsec Solar to Chemical (eficiência intrínseca de conversão de energia solar em energia química)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	Open-Circuit Potential (potencial de curto-circuito)
RD	Reflectância Difusa
SC	semicondutor
SC	Short-Circuit (curto-circuito)
SE	Secondary Electrons (elétrons secundários)
SPR	Surface Plasmon Ressonance (ressonância plasmônica superficial)
STH	Solar-to-Hydrogen (energia solar para hidrogênio)
UV-vis	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria Cíclica
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscospy (espectroscopia de massa por plasma acoplado por indução)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopia de raios- X por fotoelétron)

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Au	Ouro
e^-	Elétron
g	Grama
h^+	Buraco
J_{photo}	Fotocorrente gerada pelo fotoanodo.
J_{sc}	Densidade de fotocorrente de curto-circuito
λ	Lâmbida (comprimento de onda)
µm	Micrometro
mL	Mililitro
mmol L^{-1}	Milimol por litro
η_F	Eficiência Faradaica para a evolução de hidrogênio
nm	Nanometro
NPs	Nanopartículas
NTs	Nanotubos
P	Densidade de potência luminosa incidente
Pt	Platina
Ta_2O_5	Pentóxido de tântalo
TiO_2	Dióxido de titânio
U_{eff}	Potencial efetivo
U_{dark}	Potencial que precisa ser aplicado ao fotoanodo para atingir determinada corrente (J_{photo}) no escuro.
V_{photo}	Fotovoltagem gerada pelo fotoanodo.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: geração do par elétron-buraco
Equação 2: oxidação da água
Equação 3: redução do hidrogênio
Equação 4: equação geral da quebra da água
Equação 5: eficiência STH
Equação 6: eficiência de conversão ISTC
Equação 7: lei de Bragg
Equação 8: equação de Tauc
Equação 9: total de átomos por partícula
Equação 10: total de átomos superficiais
Equação 11: percentual de átomos superficiais por partícula
Equação 12: oxidação do Titânio metálico
Equação 13: formação de camada compacta de TiO_2
Equação 14: dissolução do TiO_2 pelo fluoreto
Equação 15: redução do Ti^{+4} pelo fluoreto
Equação 16: coeficiente de difusão
Equação 17: formação do Ta_2O_5 compacto
Equação 18: dissolução do Ta_2O_5 pelo fluoreto

Sumário

1 INTRODUÇÃO....19
2 JUSTIFICATIVA....21
2.1 Cenário energético mundial....21
2.2 A matriz energética brasileira....22
2.3 Capacidade de geração de energia solar no Brasil....24
3 OBJETIVOS....26
3.1 Objetivos específicos....26
4 REFERENCIAL TEÓRICO....27
4.1 O que são semicondutores....27
4.2 Uso de semicondutores para fotocatálise....28
4.2.1 Fotocatalisadores para produção de hidrogênio....33
4.3 Cocatalisadores para aumento de eficiência....38
4.3.1 Uso de nanopartículas de metais nobres....39
4.3.2 Métodos de síntese de nanopartículas....43
4.4 Caracterização de fotocatalisadores....43
4.4.1 Caracterização físico-química....44
4.4.2 Caracterização da atividade fotocatalítica....50
5 MATERIAIS E MÉTODOS....54
5.1 Síntese dos fotocatalisadores....54
5.1.1 Síntese das nanopartículas bimetálicas Au-Ag (AuAgNPs)....54
5.1.2 Síntese das nanopartículas bimetálicas Pt-Au (PtAuNPs)....58
5.1.3 Síntese dos nanotubos....59
5.2 Adição das NPs aos NTs....61
5.3 Caracterização morfológica, estrutural e composicional....62
5.4 Caracterização fotoeletroquímica....63
5.5 Produção de Hidrogênio....64
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO....65
6.1 Síntese de nanopartículas....65
6.2 Síntese de Nanotubos....80
6.3 Formação dos nanocompósitos....82
6.4 Avaliação da atividade fotocatalítica....92

6.5 Viabilidade econômica dos sistemas propostos.....104
7 CONCLUSÕES.....107
7.1 Perspectivas futuras.....108
REFERÊNCIAS.....109
ANEXO A – ESPECTRO DO FILTRO 1.5AM-G.....117
ANEXO B – RELAÇÃO ENTRE COMPRIMENTO DE ONDA E ENERGIA. .118
APÊNDICE A – TABELA UTILIZADA NO DESIGN DE EXPERIMENTOS…119

1 INTRODUÇÃO

A natureza tem inspirado o desenvolvimento humano desde os tempos mais remotos. É a partir da observação de sistemas presentes nela que temos criado e melhorado dispositivos capazes de realizar funções em diversos ramos, como a física, química e biologia. O entendimento acerca das propriedades, características e aplicabilidade dos materiais desenvolvidos deu origem a um novo campo de estudos, a Ciência e Engenharia de Materiais. Nela são estudadas diferentes classes de materiais, cada uma com suas peculiaridades. Cabe destacar a classe dos nanomateriais, onde são realizadas modificações em escala nanométrica (10^{-9} m) que provocam o surgimento de novas e interessantes propriedades.

Foi a partir do desenvolvimento de materiais semicondutores que a observação do processo de fotossíntese levou a estudos sobre a possibilidade de utilizar luz solar para absorção de energia e realização de reações químicas de interesse. Essas reações ocorrem naturalmente, mas apresentam baixa cinética reacional. Assim, a obtenção de novos materiais, denominados fotocatalisadores, tem possibilitado o aumento da velocidade de reação, no sentido de facilitar a aplicação prática da luz solar como catalisadora.

Dentre as reações de fotocatálise uma que tem sido amplamente estudada é a reação de quebra da molécula de água nos gases hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2), em virtude do grande potencial calorífico do primeiro gás, o que o torna uma excelente alternativa aos combustíveis tradicionais. Desde o estudo desenvolvido por Fujishima e Honda (1972), dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo estudado como um fotocatalisador promissor para esta aplicação.

Diante do exposto, o presente trabalho se concentra na obtenção de fotocatalisadores à base de dióxido de titânio, os quais serão sensibilizados por nanopartículas bimetálicas e aplicados na produção de hidrogênio. Para comparação e obtenção de relação custo x benefício, também serão realizados testes utilizando pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) como semicondutor, cuja eficiência será comparada com a melhor amostra obtida com TiO_2.

Para permitir uma melhor compreensão sobre esses resultados, este trabalho está dividido em: introdução (este capítulo); justificativa, onde serão abordados os aspectos econômicos e sociais que impulsionam a necessidade

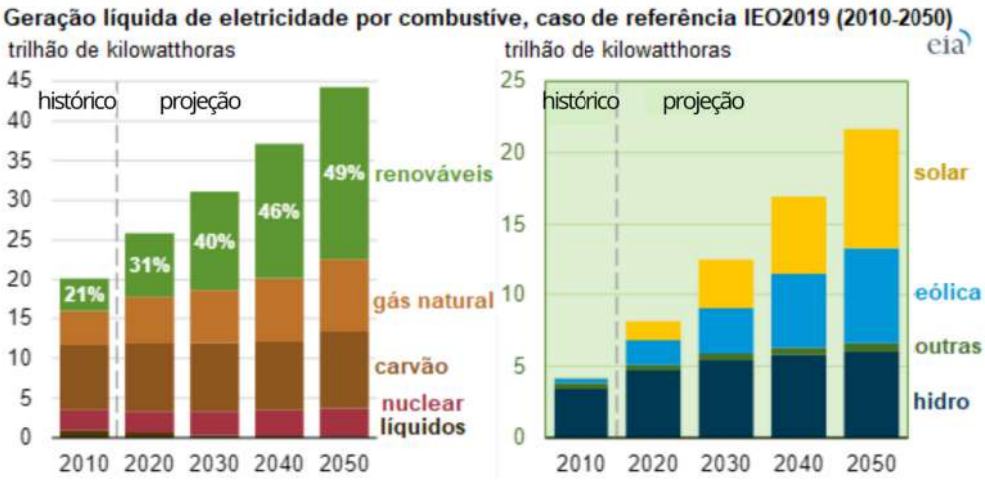
deste estudo; objetivos, onde serão elucidadas as metas a serem alcançadas pela realização do trabalho; referencial teórico, em que será apresentada uma revisão de literatura sobre os tópicos aqui abordados, a qual servirá de base para a compreensão e discussão dos resultados; metodologia, onde serão elucidados os detalhes referentes aos materiais e métodos desenvolvidos aqui; resultados e discussão, onde serão apresentados e discutidos os resultados, relacionando-os com estudos atuais disponíveis na literatura; conclusões e perspectivas, onde as principais conclusões do trabalho serão apresentadas de forma resumida, bem como os desafios futuros que são vislumbrados a partir de tais resultados.

2 JUSTIFICATIVA

2.1 Cenário energético mundial

A Revolução Industrial impulsionou o consumo energético mundial devido ao rápido desenvolvimento econômico e social dos países, associado à melhora no padrão de vida da população dos países em que a geração de energia é aumentada. Assim, esse aumento pressupõe um maior controle sobre a natureza e extração de seus recursos *(ANTONIO et al., 2006).* Dessa forma, o maior grau de desenvolvimento dos países ao redor do mundo deve levar a uma maior demanda energética nos próximos 30 anos (ver figura 1). Na figura também é possível observar que há uma maior tendência no uso das fontes renováveis de energia, devido à sua natureza menos poluente, sendo mais amigáveis do ponto de vista ambiental. Tendo isso em vista, é acreditado que estas fontes passem de 21 % (em 2010) a 50 % em 2050 do total da energia gerada do mundo (INTERNATIONAL Energy Agency). É esperado que este aumento seja relacionado principalmente à maior capacidade de utilização da energia solar, que apresenta baixo impacto de implementação com relação às outras fontes de energia renováveis.

Figura 1: Geração líquida de eletricidade por combustível.



Fonte: Adaptado de U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2019. Disponível em www.eia.gov. Acesso em março de 2020.

De acordo com o jornal The Guardian, o fundador do grupo de pesquisa “Bloomberg New Energy Finance” (BNEF, ou Financiamento de Energias Novas e

Emergentes, em tradução livre), Michael Liebreich, afirmou que em breve as tecnologias renováveis de produção de energia serão capazes de ser implementadas em alta escala, uma vez que as mudanças tendem a ocorrer de forma exponencial – de forma lenta no início do desenvolvimento (até atingir 5%) e então dão um salto dos 5% para os 50%. Com isso ele espera que o mundo esteja muito perto da transição da forma de consumo de energia, que será impulsionada pelo aumento da produção de energia solar (THE GUARDIAN). Neste sentido, gerar energia elétrica a partir da energia solar é uma alternativa promissora para a obtenção de energia limpa, sendo este recurso mais do que suficiente para suprir toda a demanda de energia elétrica existente no mundo atualmente.

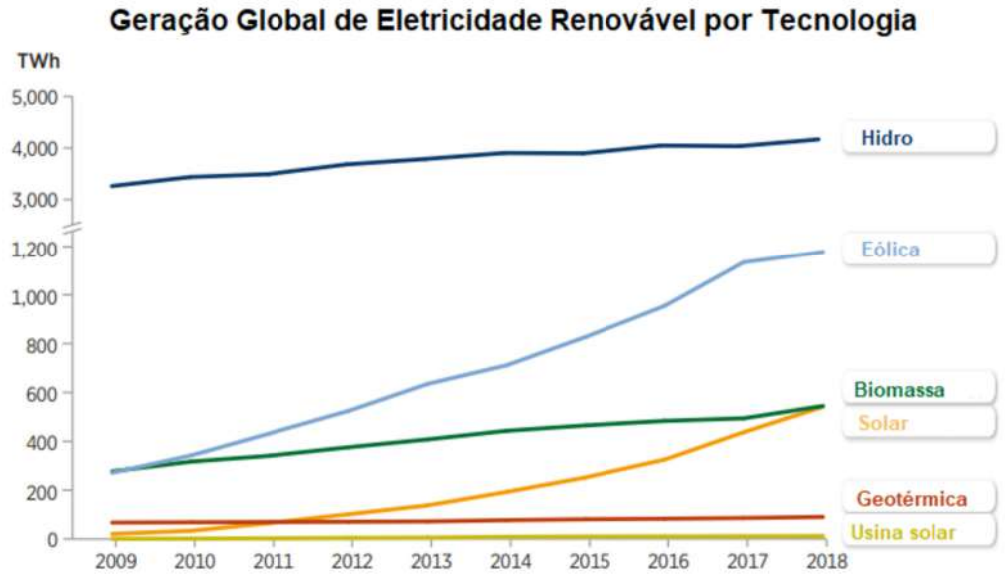
Analisando o gráfico da figura 2 é possível observar o aumento da capacidade de produção de energia a partir das principais fontes renováveis, registrado nos últimos anos. Vemos como a energia solar tem se destacado, sendo uma forte candidata como substituta aos combustíveis fósseis, quando consideramos sua tendência de crescimento em relação à tendência de linearização das outras fontes. Entre 2012 e 2018, a capacidade mundial de produção de energia solar quase que triplicou em virtude dos recentes avanços tecnológicos, o que indica uma forte tendência de crescimento nos próximos anos. Adicionalmente, outras fontes renováveis como hidroelétricas e biomassa têm estado quase que estagnadas em relação à sua capacidade produtiva – sendo estas as principais fontes em uso no Brasil –, o que ressalta a necessidade de desenvolvimento da energia solar no país.

2.2 A matriz energética brasileira

Matriz energética é o termo usado para definir o conjunto de formas de energia utilizadas, incluindo desde combustíveis para automóveis até a geração de eletricidade doméstica. A nível global, os principais componentes dessa matriz são o petróleo, seus derivados, carvão e gás natural (figura 3-a), o que equivale a cerca de 86% da matriz ser composta por combustíveis fósseis (figura 4). No Brasil, essa matriz apresenta-se de forma mais variada (figura 3-b) e esse percentual é reduzido a cerca 56,5% (figura 4). Isso se relaciona principalmente ao amplo uso

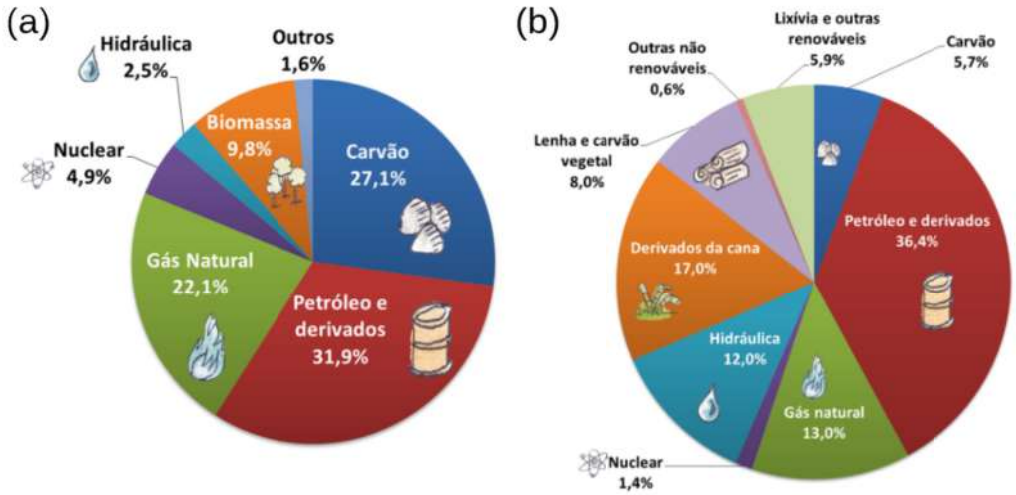
de derivados da cana para obtenção de combustíveis, como o etanol, e ao uso majoritário de energia hidroelétrica para o abastecimento de residências.

Figura 2: Capacidade mundial de geração de eletricidade on-grid a partir de tecnologia renovável.



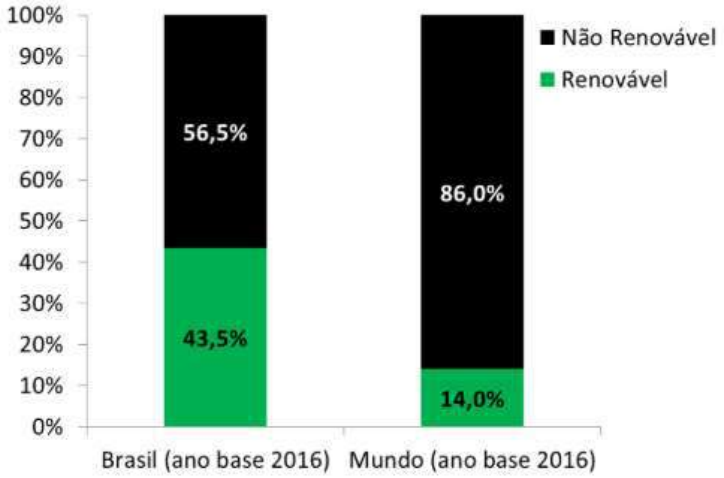
Fonte: Adaptado de Koebrich, S., Bowen, T., & Sharpe, A. 2018 Renewable Energy Data Book. U.S. Department of Energy (DOE), Office of Energy Efficiency & Renewable Energy (EERE). Disponível online em: www.nrel.gov. Acesso em março de 2020.

Figura 3: Matriz energética mundial em 2016 (a) e brasileira em 2017 (b).



Fonte: MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA. Disponível em www.epe.gov.br/pt/. Acesso em março de 2020.

Figura 4: Comparação entre a matriz energética brasileira e a mundial em relação ao tipo de fonte de energia.



Fonte: MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA. Disponível em www.epe.gov.br/pt/. Acesso em março de 2020.

A matriz renovável brasileira encontra como principais desafios a sazonalidade no cultivo da cana e o esgotamento dos solos, em se tratando dos biocombustíveis, e a necessidade de inundação de grandes áreas para que as hidroelétricas sejam instaladas. Com as mudanças climáticas experimentadas nos últimos anos, os longos períodos de estiagem têm se tornado mais comuns, reduzindo a capacidade de geração das hidroelétricas e requerendo a ativação de termoelétricas, que emitem gases poluentes e apresentam maior custo de geração de energia.

Vemos então que o Brasil, apesar de ter posição de destaque mundial no uso de fontes renováveis de energia, ainda tem grandes desafios para garantir sua autonomia energética, sendo o aproveitamento da energia solar uma alternativa promissora para superá-los.

2.3 Capacidade de geração de energia solar no Brasil

A irradiação solar média no Brasil é de 5,6 $kWh \cdot m^{-2} dia^{-1}$ (BOREAL SOLAR). É possível estimar uma capacidade de produção de até 1900 vezes toda a demanda energética do país (aproximadamente 461.000 GWh em 2016) utilizando dispositivos com apenas 5 % de eficiência de conversão de energia solar em sua extensão territorial de 8.511.000 km². Estudos indicam que estes dispositivos já

estariam aptos a serem instalados no mercado ao apresentarem tempo de vida útil de cerca de 10 anos (HISATOMI; TAKANABE; DOMEN, 2015). Essa realidade é possível, pois se comparamos tais dados ao de países como a Alemanha, onde a irradiância média anual é de 3,1 $kWh \cdot m^{-2} dia^{-1}$ (SOLARGIS), mas 7 % de sua energia consumida já é proveniente de fontes solares (CLEAN ENERGY WIRE), vemos que este recurso tem sido subutilizado no Brasil.

Em países como a Alemanha, a energia solar produzida está principalmente relacionada ao uso de tecnologias *on grid*, onde painéis solares são conectados diretamente à rede elétrica e se somam às outras fontes de energia. No entanto, a energia solar também pode ser aproveitada para suprir a demanda por outros tipos de combustível, como aqueles de automóveis e aeronaves, através de sua conversão em gás hidrogênio (H_2) por rota fotoquímica. Assim é possível armazenar e transportar a energia solar na forma de combustível que pode ser utilizado diretamente em motores, e uma vez que o hidrogênio produz apenas água ao ser consumido em reações de combustão, é considerado um combustível limpo se produzido a partir de fontes renováveis, como a energia solar. Além disso, se produzido pela quebra da molécula de água, ao sofrer combustão estará apenas fechando o ciclo produtivo.

Dessa forma, podemos calcular o volume de hidrogênio gerado por metro quadrado de área irradiada ao ano. Considerando a irradiância solar de 2016 $kWh \cdot m^{-2} ano^{-1}$ e eficiência de conversão de 10%, temos 201,6 $kWh \cdot m^{-2} ano^{-1}$ de possível energia solar aproveitada e convertida a energia química na forma de Hidrogênio. Temos ainda que 237 kJ de energia são necessários para converter 1 mol de hidrogênio, lembrando que nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) 1 mol de qualquer gás ocupa 22,4 L, isso seria o equivalente à produção anual de 70,56 m^3 de H_2 por m^2 de área irradiada (HISATOMI; DOMEN, 2017).

Diante do exposto, o desenvolvimento destes dispositivos se apresenta de forma essencial para o crescimento socioeconômico do Brasil, com redução dos impactos causados pelas outras fontes de energia utilizadas atualmente. O desafio que permanece, então, é o de promover redução de custos e aumento de eficiência de dispositivos para geração de energia elétrica renovável, abrindo um importante caminho para o processo de transição elétrica.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento tecnológico de um sistema fotoquímico nanoestruturado a partir de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) e pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), com a adição de sensibilizadores de metais nobres aplicados à geração de H_2 por fotocatálise, permitindo o aproveitamento da energia solar de forma limpa, mais barata e descentralizada.

3.1 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo proposto, os seguintes objetivos específicos se fazem necessários:

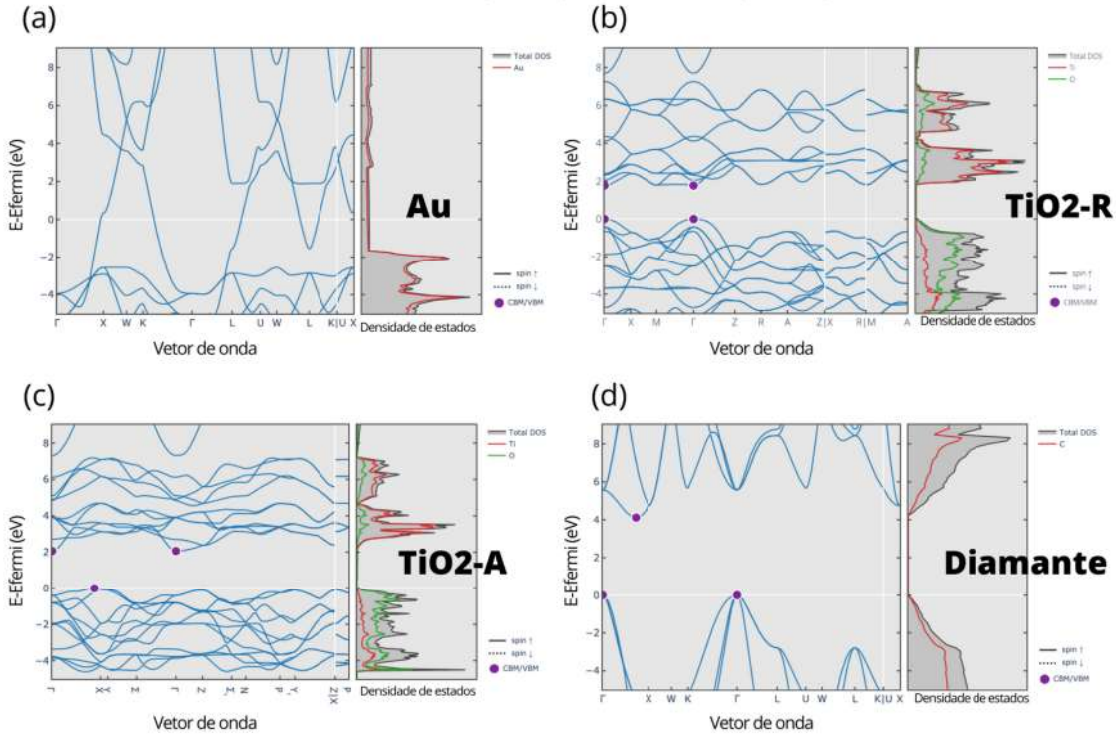
- ✓ Fabricação de nanotubos por oxidação anódica;
- ✓ Preparação de nanopartículas bimetálicas modificadas (Au@Ag e Pt@Au) como sensibilizadoras;
- ✓ Produção de nanotubos de TiO_2 e Ta_2O_5 sensibilizados com nanopartículas bimetálicas;
- ✓ Caracterização físico-química dos materiais nanoestruturados;
- ✓ Caracterização fotoeletroquímica dos materiais obtidos;
- ✓ Produção de Hidrogênio (H_2) das amostras por meio de fotocatálise e fotoeletrocatálise;
- ✓ Qualificação e quantificação do H_2 utilizando-se da técnica de cromatografia gasosa;
- ✓ Relação custo x benefício entre os diferentes sistemas montados.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 O que são semicondutores

De acordo com Busch (1989), os primeiros relatos de semicondutores datam do século 18, sendo descritos por Alessandro Volta. Esses materiais se destacam por ter propriedades elétricas intermediárias entre isolantes e condutores, de acordo com as condições em que se encontram, conforme ilustrado na figura 5. Devido ao pequeno espaço entre as suas bandas energéticas de valência (última camada preenchida) e condução (primeira camada livre), os semicondutores passam a ter um comportamento similar ao dos condutores quando recebem um estímulo externo (energia) de intensidade igual ou maior que o seu *bandgap* (do inglês, espaçamento entre bandas).

Figura 5: Ilustração do preenchimento das bandas nos sólidos: isolantes (esquerda), semicondutores (centro) e condutores (direita).



Fonte: Adaptado de The Materials Project (https://materialsproject.org).

De acordo com Łukasiak & Jakubowski (2010), o efeito fotovoltaico foi descoberto no começo do século 19, por Becquerel, através da junção entre um

semicondutor e um eletrólito. Segundo os autores, mais tarde, no mesmo século, Adams e Day notaram o efeito em um sólido, e no final do século Charles Fritts fabricou a primeira célula solar, apresentando menos de 1% de eficiência, cerca de 100 anos depois que o termo semicondutores foi usado pela primeira vez.

No entanto, de acordo com Gurevich & Pleskov (1983), somente em meados dos anos 1950 as propriedades fotoeletroquímicas dos semicondutores voltaram a ser foco da comunidade acadêmica, sendo amplamente estudadas na década seguinte, tendo como mote três razões. (I) O surgimento de técnicas como Reflexão Total Atenuada (na sigla em inglês, ATR) e Infravermelho, que fazem uso de semicondutores. (II) A estabilidade dos semicondutores contra a fotocorrosão passou a ter importância prática. (III) A descoberta da capacidade de conversão de energia solar e em energia elétrica pelo uso de uma interface semicondutor-eletrólito, por Fujishima & Honda em 1972. Esses autores mostraram que o dióxido de titânio seria capaz de produzir hidrogênio sob irradiação solar simulada com auxílio de potencial externo, revolucionando o uso dos semicondutores e iniciando a corrida pela busca de materiais fotoativos, estáveis e de baixo custo para uso na fotocatálise.

4.2 Uso de semicondutores para fotocatálise

Os anos que se seguiram foram marcados por diversas descobertas na área de fotocatálise, e mesmo quase 50 anos após a descoberta de Fujishima e Honda a busca por um fotocatalisador ideal continua no meio científico. Neste sentido, são estudados quatro tipos de sistemas, descritos na figura 6. Os sistemas apresentados podem ser classificados de duas formas: quanto à aplicação ou não de potencial externo em fotoeletroquímicos (c, d e e) e fotoquímicos (a e b), respectivamente; bem como em relação à quantidade de fotocatalisadores utilizados como sistemas de fotocatalisador único (a, c e d) ou de duplo fotocatalisador (b e e). Cada um desses sistemas possui vantagens e desvantagens, com opiniões ainda divergentes na literatura acerca de qual opção seria a mais viável para aplicação em larga escala, que serão brevemente apresentadas a seguir.

Antes, porém, serão descritos os princípios básicos da fotocatálise para a quebra da molécula de água e definido o conceito de eficiência de conversão de energia solar para hidrogênio (STH na sigla em inglês) e de eficiência intrínseca de conversão de energia solar em energia química (ISTC), o que permitirá um melhor entendimento acerca do funcionamento dos sistemas que serão apresentados. Brevemente, a reação de quebra da água ocorre em três etapas, equacionadas abaixo e mostradas na figura 7. Na primeira, ocorre a absorção de fótons pelo fotocatalisador, representado aqui como SC, com geração do par elétron-buraco (equação 1). Na segunda etapa, o par fotogerado migra para a superfície do fotocatalisador. Na terceira etapa, ocorrem as reações de oxidação da água (equação 2) e redução do hidrogênio (equação 3). A equação geral balanceada está descrita na equação 4 (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Eq. 1: $SC + hv \rightarrow SC + h^+ + e^-$

Eq. 2: $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$

Eq. 3: $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$

Eq. 4: $2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$

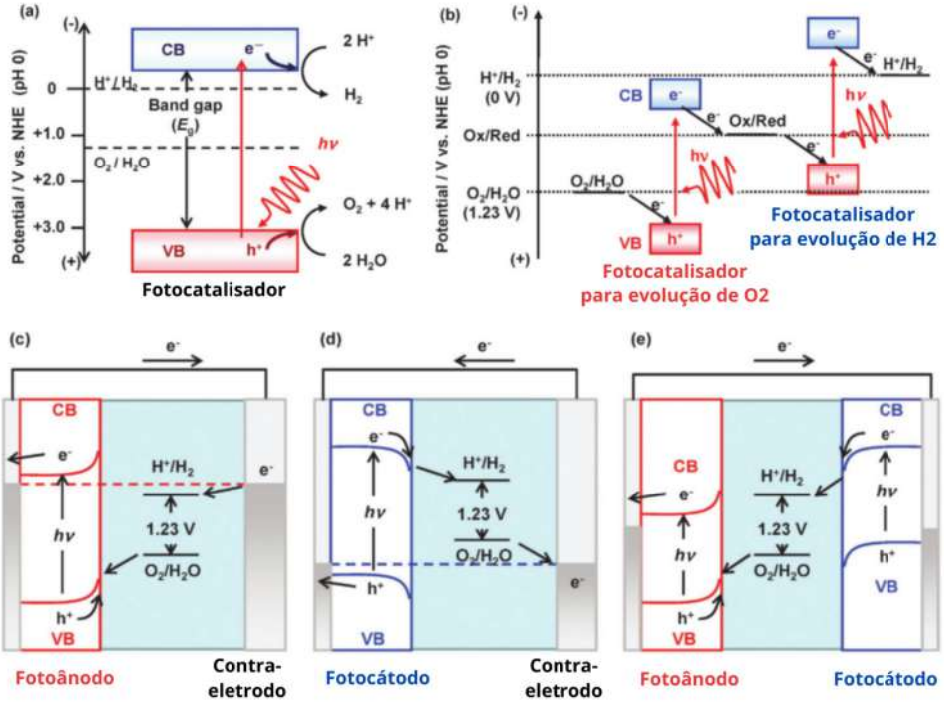
Outro conceito importante é o de eficiência de conversão de energia solar em hidrogênio, ou solar-to-hydrogen efficiency (STH), descrito na equação 5. Ela se refere à célula fotoeletroquímica completa, isto é, composta por dois fotoeletrodos, eletrólito, separadores, fios, etc.

Eq. 5:
$$\mathrm{STH} = \left[\frac{|J_{sc}(\mathrm{mA/cm^2})| \times 1.23(\mathrm{V}) \times \eta_F}{P(\mathrm{mW/cm^2})} \right]_{\mathrm{AM1.5G}}$$

onde J_{sc} é a densidade de fotocorrente de curto-circuito, η_F é a eficiência Faradaica para a evolução de hidrogênio e P é a densidade de potência luminosa incidente, considerando iluminação solar padrão (AM1.5G, que pode ser verificada no anexo 1 deste documento), sem reagentes de sacrifício, pH 0 e sem aplicação de potencial elétrico externo entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo (DOTAN *et al.*, 2014). Ressalta-se que a equação considera não somente as

contribuições positivas, mas também as perdas advindas de cada um desses componentes. Assim, não é uma medida exata da eficiência do fotoeletrodo, tornando-se irrelevante para medidas tomadas isoladamente, isto é, sem o resto da célula tandem (DOTAN et al., 2014).

Figura 6: Diagramas de energia para quebra da água por fotocatálise baseada na excitação em uma etapa (a) e em dua etapas ou esquema-Z (b); a quebra da água fotoeletroquímica (PEC) usando um fotoânodo (c), um fotocátodo (d) ou célula tandem (e). Os *bandgap*s em (b) e (e) foram propositalmente menores para enfatizar que semicondutores de *bandgap* pequeno podem ser utilizados.



Fonte: Adaptado de Hisatomi; Kubota; Domen (2014).

Dotan e colaboradores sugeriram, então, como alternativa, o uso de uma célula de três eletrodos para a realização de voltamogramas, com medidas no escuro e sob iluminação, a partir dos quais seriam obtidos os pontos de potência máxima (máxima fotocorrente x fotovoltagem). Segundo estes pesquisadores, é possível obter a eficiência intrínseca de conversão de energia solar em energia química (ISTC) a partir do produto dessa eficiência interna de conversão de energia com a eficiência de eletrólise do fotoelétrodo na conversão de energia elétrica em ligações químicas. A eficiência de conversão de energia solar do fotoeletrodo será maximizada em valores específicos de corrente e potencial, que definem condições

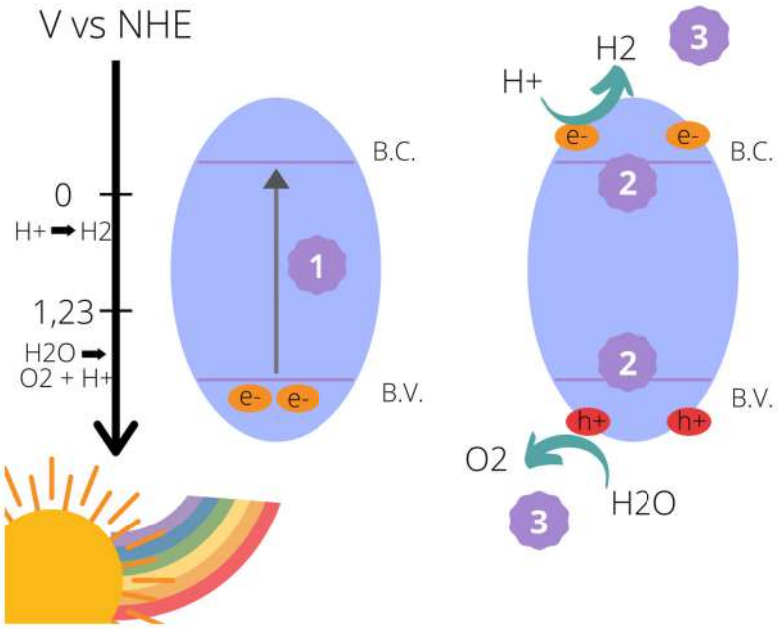
ideais do fotoeletrodo, essenciais para projetar o acoplamento dos outros componentes da célula tandem, isto é, fotocátodo, eletrólito e circuito externo, que serão melhor apresentados a seguir (DOTAN et al., 2014). A ISTC do fotoeletrodo pode ser calculada conforme demonstrado na equação 6, e não deve ser confundida com a eficiência de conversão de energia solar em hidrogênio (STH) da célula tandem definida pela equação 5.

Eq. 6:

$$ISTC = \left[\eta_{el}\frac{J_{photo}(\mathrm{mA/cm^2}) \times V_{photo}(\mathrm{V})}{P(\mathrm{mW/cm^2})}\right]_{AM1.5G} \cong \frac{1.23(V_{RHE})}{U_{dark}(V_{RHE})}\left[\frac{J_{photo}(\mathrm{mA/cm^2}) \times V_{photo}(\mathrm{V})}{100(\mathrm{mW/cm^2})}\right]_{AM1.5G}$$

onde $\eta_{el} = \eta_F$ x 1,23 eV/U_{eff}, $U_{eff} = U_{dark}$, P é a potência incidente e U_{dark} é o potencial que precisa ser aplicado ao fotoanodo para atingir aquela determinada corrente (J_{photo}) no escuro, considerando iluminação solar padrão (AM1.5G), sem reagentes de sacrifício e pH 0.

Figura 7: Ilustração do processo de fotocatálise com excitação em etapa única: absorção de energia pelo semicondutor com geração do par elétron-buraco (1), separação de cargas (2) e reações de oxi-redução (3). B.C.=banda de condução; B.V.=banda de valência.



Fonte: Autoria própria.

Após estabelecidos estes conceitos, podemos iniciar a tratar sobre os sistemas apresentados na figura 6. Os sistemas fotoquímicos com um único

fotocatalisador, como o apresentado na figura 6-a, possuem como principal vantagem a maior simplicidade de fabricação e operação (KIM *et al.*, 2019). Além disso, durante o uso não exigem a aplicação de potenciais externos, sendo assim não necessitam estar acoplados a uma outra fonte de energia ou ligados em série a diferentes circuitos, como painéis solares (ZHU, SHASHA; WANG, 2017). Seu funcionamento se inicia com a absorção do fóton pelo semicondutor, após a qual serão realizadas as reações de oxidação e redução. Para tornar isso possível, o posicionamento das bandas de valência e condução do fotocatalisador precisam ser tais que sua banda de valência possua um potencial mais positivo que o potencial de oxidação da água e sua banda de condução possua um potencial mais negativo que o potencial de redução do hidrogênio, conforme ilustrado na figura 7. Isso limita as possibilidades de aplicação dos semicondutores a basicamente óxidos metálicos de largo *bandgap*, restringindo a absorção de energia à região UV do espectro solar, equivalente a cerca de 5% (ZAYAT; GARCIA-PAREJO; LEVY, 2007).

Os sistemas apresentados na figura 6-b são denominados de esquema-Z. Neles, dois semicondutores são usados em conjunto, cada um sendo responsável por uma das reações (oxidação e redução), sendo mediados por um par red-ox ou um condutor sólido capaz de efetuar a transferência de cargas entre os fotocatalisadores (HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014). Por usar dois fotocatalisadores, esses sistemas possibilitam o uso de semicondutores com menores *bandgap*s. No entanto, a transferência de cargas entre os componentes ainda é ineficiente, não compensando o custo de obtenção dos sistemas obtidos.

Já as imagens apresentadas na figura 6-c e d indicam sistemas fotoeletroquímicos, isto é, onde os semicondutores, além de serem excitados através de radiação solar para realização das reações, são acoplados a um circuito externo que fornece parte do potencial necessário para a realização do trabalho. Nos sistemas apresentados, o fotoânodo é o material responsável pela reação de oxidação, enquanto o fotocátodo é o responsável pela reação de redução, e o contra-eletrodo realiza a reação complementar (HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014).

Na figura 6-e é demonstrada a configuração de célula Tandem, onde são utilizados um fotoânodo e um fotocátodo em conjunto, sem o uso de um contra-

eletrodo. Assim, é possível que ambos absorvam luz solar e a aplicação de um potencial externo seja realizada ao mesmo tempo. No entanto, a engenharia necessária para integrar e otimizar as propriedades óticas e elétricas de dois fotoeletrodos ao mesmo tempo ainda exige desenvolvimento (DOTAN et al., 2014).

Com isso, apesar de trazerem inúmeros avanços, as tecnologias apresentadas nas imagens da figura 6 (b a e), estas ainda estão bastante incipientes e carecem de grandes estudos e desenvolvimento. Sendo assim, o foco deste trabalho se dá no aprimoramento da eficiência de sistemas como apresentados na figura 6-a.

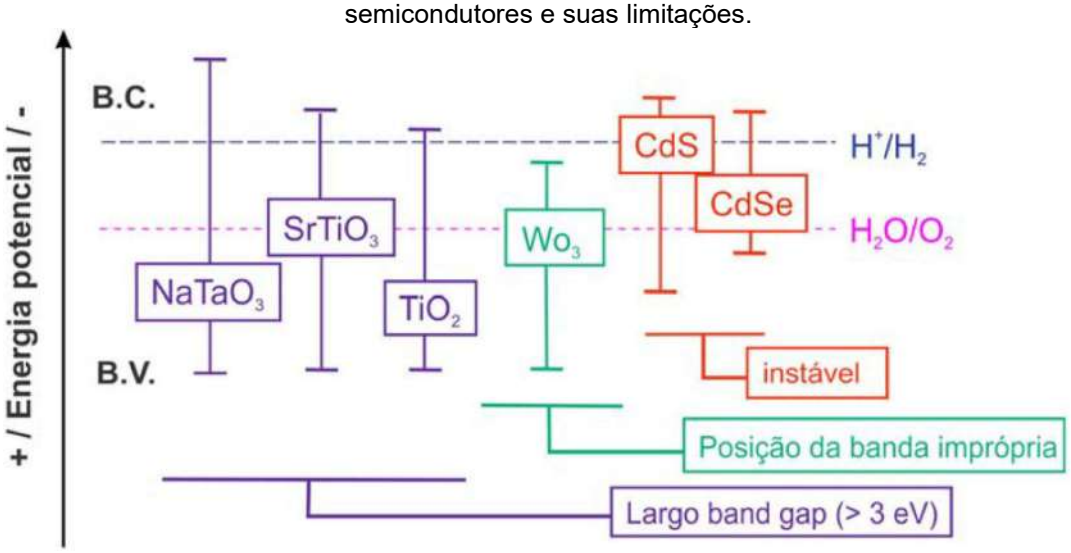
4.2.1 Fotocatalisadores para produção de hidrogênio

Os sistemas fotoquímicos com excitação em etapa única, quando utilizados para produção de hidrogênio, devem, conforme mencionado anteriormente, obedecer a alguns requisitos de posicionamento de bandas, os quais estão melhores elucidados na figura 8. É possível observar que os materiais apresentam três principais problemas: o primeiro deles é a instabilidade, sendo suscetíveis à fotocorrosão em meio aquoso; o segundo é a posição de banda inapropriada, onde o material estaria inabilitado a realizar reação de redução e/ou oxidação da água; e o terceiro é a largura do *bandgap*, que limita a quantidade de radiação solar que o material é capaz de absorver, uma vez que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação (o gráfico ilustrando a relação para o espectro solar está disponível no anexo 2 deste documento).

Dentre estes, os que apresentam maior versatilidade e capacidade de manipulação para obtenção de materiais aplicáveis são aqueles de largo *bandgap*, como o dióxido de titânio (TiO_2), que vem sendo estudado desde o trabalho pioneiro de Fujishima & Honda (1972) acerca do uso de semicondutores na fotocatálise. Desde então o TiO_2 tem sido estudado como um material bastante promissor para tais aplicações, por ter baixo custo, ser eficaz, de fonte limpa e fotoquimicamente estável (DAL 'ACQUA et al., 2013). Sua eficiência, no entanto, tem sido reportada abaixo do esperado quando comparada a outros materiais similares, o que tem sido atribuído à estrutura eletrônica e as altas taxas de recombinação no interior do material (HISATOMI; TAKANABE; DOMEN, 2015).

Diversos têm sido os esforços no sentido de encontrar um substituto para o TiO_2. Um candidato que muitos consideram promissor é o pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), por apresentar posições favoráveis de bandas de valência e condução e melhores propriedades eletrônicas (ADHIKARI *et al.*, 2015). Seu custo de produção, no entanto, é muito mais elevado que o do dióxido de titânio, o que limita a sua aplicação.

Figura 8: Ilustração esquemática das estruturas de banda de vários fotocatalisadores semicondutores e suas limitações.



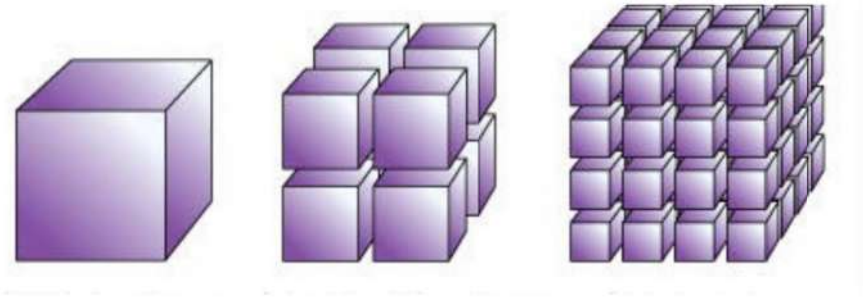
Fonte: Adaptado de Maeda & Domen (2007).

Diversas alternativas têm sido propostas para possibilitar a aplicação destes materiais na fotocatálise. A primeira delas consiste na redução do tamanho do material para aumento da área superficial, conforme ilustrado na figura 9. Nessa abordagem, chamada de nanoestruturação, é possível reduzir a quantidade de material utilizado pelo melhor aproveitamento das superfícies disponíveis, visto que uma maior área estará exposta para interação com o meio externo.

No sentido de melhor aproveitar a superfície, diferentes arquiteturas foram propostas para os nanomateriais, que podem ser classificadas de acordo com quantas dimensões estão confinadas (figura 10). As estruturas confinadas nas três dimensões são chamadas de 0D, como nanopartículas e quantum dots; aquelas confinadas em duas dimensões são as 1D, como nanotubos e nanofios; e aquelas confinadas em uma dimensão são chamadas de estruturas 2D, como as nanoplacas. Já estruturas 3D não possuem confinamento em quaisquer de suas

dimensões, no entanto são compostas internamente por elementos com confinamento em, pelo menos, uma dimensão.

Figura 9: Aumento da área superficial (área/volume) com a redução do tamanho.

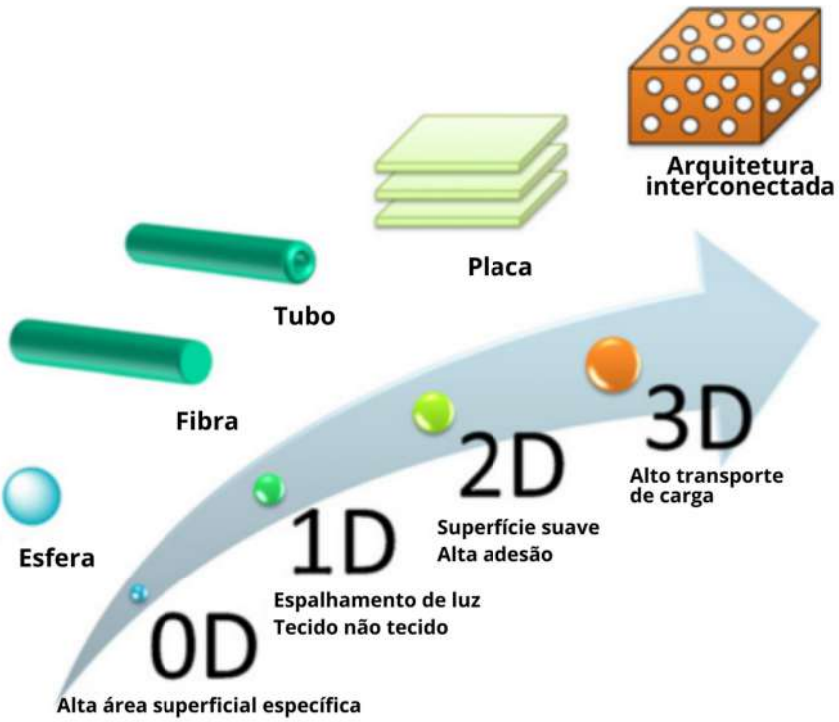


	1 cubo l = 4 cm	8 cubos l = 2 cm	64 cubos l = 1 cm
Área (cm^2)	96	192	384
Volume (cm^3)	64	64	64
Área / Volume (cm^{-1})	1,5	3	6

Fonte: Autoria própria.

As estratégias de confinamento em zero, uma, duas ou três dimensões são adotadas de acordo com os objetivos que se desejam, uma vez que possibilitam diferentes propriedades e, consequentemente, aplicações (NAKATA & FUJISHIMA, 2012). Destes, os materiais 0D são os mais amplamente estudados devido às diferentes possibilidades estruturais, que proporcionam interessantes propriedades. Pela configuração geométrica, apresentam alta área superficial específica, e costumam ter altos volumes e tamanho de poro, o que aumenta a área superficial disponível e a taxa de transferência de massa em reações químicas (NAKATA & FUJISHIMA, 2012). Assim, como as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície, a maior fotoatividade é identificada com o aumento da área superficial.

Figura 10: Ilustração esquemática da dimensionalidade estrutural dos materiais e suas propriedades esperadas.



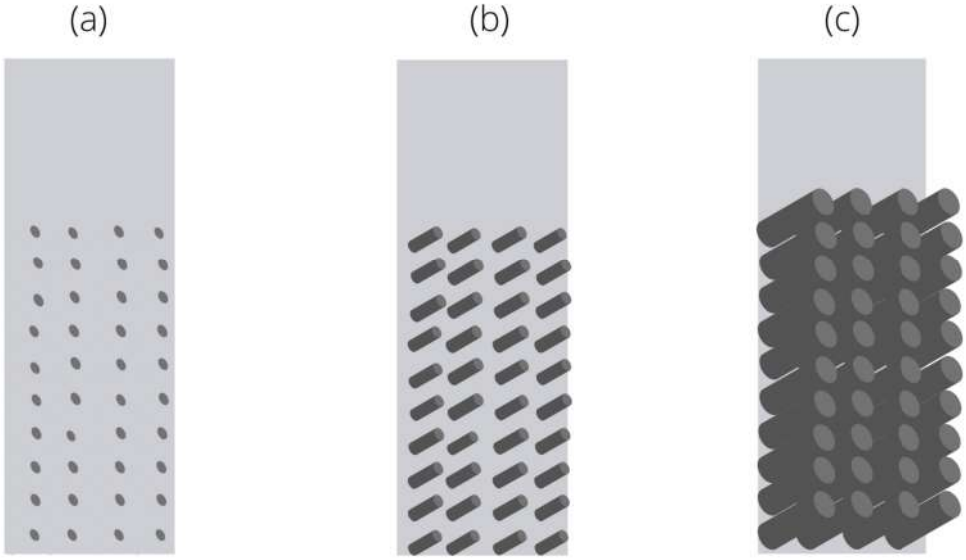
Fonte: Adaptado de Nakata & Fujishima (2012).

Algumas limitações, no entanto, são observadas do ponto de vista prático. Podemos destacar a elevada área superficial que devido a alta reatividade das nanopartículas perdem a estabilidade com facilidade e consequentemente tendem a aglomerar. Além disso, estes nanomateriais precisam ser separados da solução após o uso, o que inclui uma etapa no processo, acarretando perda de material e aumento de custo. Assim, ao pensarmos em aplicações de larga escala voltadas à fotocatálise, as nanopartículas têm sua viabilidade reduzida.

As nanoestruturas unidemensionais, como tubos e fibras, por sua vez, possuem vantagens e propriedades únicas para aplicações em fotocatálise. A alta razão entre superfície e volume permite diversos efeitos benéficos, como a redução da taxa de recombinação do par elétron-buraco e uma alta taxa de transferência de cargas interfacial. As nanofibras são usadas em inúmeras aplicações, como baterias (WU et al., 2016), sensores de gás (CHEN *et al.*, 2019), células solares (GONZALEZ-GARCIA *et al.*, 2012), enquanto os nanotubos têm se destacado na fotocatálise.

Dentre os métodos de fabricação de nanotubos, um dos mais empregados devido à facilidade de controle dos parâmetros é a anodização. Neste método utiliza-se um eletrólito contendo fluoreto para escavar continuamente as placas de titânio metálico até que nanotubos sejam formados com diâmetro e comprimento desejados. Para isso, conecta-se a placa de titânio a um contra-eletrodo, imerge-se ambos no eletrólito contendo fluoreto e conecta-se o circuito a uma fonte de potencial constante, controlando-se o tempo. A formação dos nanotubos dá-se como ilustrado na figura 11: ao aplicar-se o potencial ocorre a formação dos pites na superfície das placas (a); esses pites evoluem, dando início à formação dos tubos (b), que crescem de acordo com o tempo de anodização (c). O formato nanotubular é favorável às aplicações em fotocatálise por permitir uma maior difusão das moléculas (XU, KAIQI; CHATZITAKIS; NORBY, 2017).

Figura 11: Ilustração do processo de anodização: inicialmente a folha apresenta a formação de pites (a), que evoluem para pequenos tubos (b), que crescem com o tempo de anodização (c).



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de diâmetro e comprimento do nanotubo e espessura da parede, no entanto, também exercerão forte influência sobre está atividade (ZHUANG *et al.*, 2007). A redução da espessura das paredes, por exemplo, reduz a recombinação do par elétron-buraco fotogerado, uma vez que a distância percorrida pelos portadores na parede do tubo se torna significativamente menor que o comprimento de difusão do portador de carga do TiO_2, aumentando a

eficiência fotocatalítica dos nanotubos. Quanto ao comprimento do nanotubo, o seu aumento provocará um aumento na atividade fotocatalítica pela maior área superficial específica. No entanto, nanotubos muito longos podem levar à quebra do mesmo, não sendo desejável. O diâmetro dos nanotubos, por sua vez, devem ser controlados de tal forma que permitam o aproveitamento da luz internamente, sem, no entanto, perder-se a escala nanométrica (LI, YONGKUN *et al.*, 2013).

As nanoestruturas bidimensionais, por sua vez, como nanofolhas e nanoplacas, possuem superfícies planas e alta proporção. Além disso, são extremamente finas, com espessuras entre 1-10 nm e área lateral com dezenas de nanometros até alguns micrometros (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). As nanoplacas de TiO_2 apresentam superhidrofilicidade, além de superfícies suaves, o que tem feito com que sejam aplicadas como superfícies auto-limpantes (SHICHI; KATSUMATA, 2010). Para as aplicações fotocatalíticas, apesar de as nanoplacas apresentarem *bandgap* menor do que as nanopartículas e os nanotubos de TiO_2, destacam-se por apresentarem isolamento entre as nanoplacas, o que reduz a transferência de cargas, e consequentemente sua fotoatividade (SAKAI *et al.*, 2004).

Há, ainda, as estruturas do tipo tridimensionais, que apresentam grande potencial para uma nova classe de materiais e aplicações inovadoras. Nessa classe podemos destacar as redes metal-orgânicas e estruturas similares, que vêm sendo aplicadas com sucesso em atividades catalíticas (LEE, JEONGYONG *et al.*, 2009). Elas apresentam poros com altas razões superfície-volume, trazendo grande vantagem para aplicações que requerem a difusão de espécies hospedeiras, como purificação, separação e armazenamento (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Diante do exposto, optou-se por utilizar estruturas nanotubulares no desenvolvimento deste trabalho. Como estratégia para a aplicação de semicondutores de largo *bandgap* na fotocatálise, tem sido proposto também o uso de cocatalisadores, o qual será abordado no tópico a seguir.

4.3 Cocatalisadores para aumento de eficiência

O uso de cocatalisadores na superfície dos semicondutores consiste em uma ferramenta para aumentar sua eficiência através da redução do sobrepotencial requerido para a realização das reações de evolução do hidrogênio e oxigênio. Entre os cocatalisadores mais utilizados para a produção de hidrogênio destacam-se os metais de transição e seus óxidos, que atuam através de: (i) redução da energia de ativação, (ii) captura dos elétrons fotogerados para supressão das reações de recombinação e/ou (iii) como local para reação de redução do H^+. Os cocatalisadores são essenciais para a melhoria da atividade dos fotocatalisadores, que em geral apresentam atividades baixíssimas quando não os utilizam. (CHOU; HWANG; SUN, 2013)

Por exemplo, os elétrons gerados no fotocatalisador migram para as nanopartículas de metais nobres devido ao seu menor nível de Fermi, enquanto os buracos permanecem no fotocatalisador, migrando para sua superfície. Com isso, uma efetiva separação de cargas é obtida, impedindo as reações de recombinação do par elétron-buraco e possibilitando as reações de oxidação da água (na superfície do fotocatalisador) e de redução do hidrogênio (na superfície do cocatalisador) (CHOU; HWANG; SUN, 2013).

4.3.1 Uso de nanopartículas de metais nobres

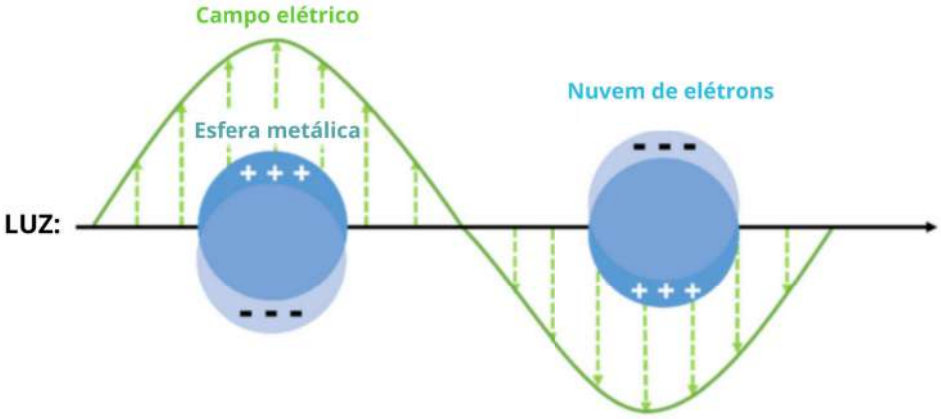
Diversos autores têm utilizado metais nobres como cocatalisadores eficientes para fotocatálise, pois estes permitem uma separação efetiva das cargas fotogeradas, uma vez que a altura da barreira energética entre o fotocatalisador e o metal nobre é menor quando comparada à do fotocatalisador e a solução (CHOU; HWANG; SUN, 2013). Este sistema é chamado de diodo fotoquímico tipo Schottky (CHOU; HWANG; SUN, 2013).

Devido à sua configuração eletrônica, nanopartículas de metais nobres apresentam propriedades físicas diferentes tanto dos metais macroestruturados (bulk), quanto dos compostos moleculares. Tais propriedades são fortemente influenciadas pelo tamanho e forma das partículas, distância entre partículas e natureza do agente protetor (DANIEL; ASTRUC, 2004; SRINOI *et al.*, 2018).

Neles, efeitos quânticos podem ser observados quando o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons de valência é da mesma ordem do tamanho das

partículas. Além disso, quando essas nanopartículas são irradiadas em comprimentos de onda específicos a luz provoca o movimento livre dos elétrons na banda de condução do metal, através da oscilação na frequência do plasma de ressonância. Esse fenômeno é chamado de banda de ressonância plasmônica superficial localizada (do inglês LSPR, Localized Surface Plasmon Ressonance) (RAYALU et al., 2014), ilustrado na figura 12, que para as nanopartículas de ouro entre 5 e 20 nm apresentam absorção em aproximadamente 530 nm. Esse efeito de quantização de energia é dependente do tamanho, forma e composição das nanopartículas, sendo mais evidente em nanopartículas bimetálicas de metais nobres (DANIEL; ASTRUC, 2004; SRINOI *et al.*, 2018).

Figura 12: Oscilações da LSPR em nanopartículas de metais nobres..



Fonte: Adaptado de Srinoi et al. (2018).

Essas propriedades ocorrem também para nanopartículas de outros metais, como chumbo, estanho e cádmio, no entanto as absorções ocorrem na região UV do espectro e, assim, não estão associadas a mudanças de cores. Além disso, também sofrem oxidação com muita facilidade. Dessa forma, os metais nobres são mais adequados, devido à sua maior estabilidade, absorção de luz visível e pequena constante dielétrica. Dentre os metais nobres, os mais comumente usados em experimentos com SPR são cobre, prata e ouro (GHOSH; PAL, 2007).

Por ser um metal nobre, o ouro se destaca por não sofre fotocorrosão durante a reação e apresentar o fenômeno de LSPR, o que lhe permite absorver parte da radiação solar visível. Assim, pode atuar como co-catalisador em reações fotocatalíticas (MOAKHAR *et al.*, 2018). Nanotubos de TiO_2 podem, por exemplo,

receber cargas adicionais dessas nanopartículas. Há diversos exemplos na literatura desses nanocompósitos, que demonstram boa interação e eficiência (BIAN *et al.*, 2014; LI, HEXING *et al.*, 2007; RAYALU *et al.*, 2014; YEN *et al.*, 2017).

Platina também tem sido usada eficientemente como um co-catalisador para a produção de hidrogênio devido à sua capacidade de atuação como um aprisionador de elétrons, impedindo a recombinação do par elétron-buraco (LIN; WANG, 2019). Um dos grandes desafios encontrados atualmente na fotocatálise e fotoeletroquímica está na uniformidade da dispersão das nanopartículas, que pode reduzir os sítios ativos e limitar a atividade fotocatalítica do material (LIN; WANG, 2019). Além disso, a interação entre o co-catalisador (neste caso, a platina) e o meio deve ser forte o bastante para que os produtos intermediários consigam se ligar à superfície para realizar a ligação, mas fraca o suficiente para que o produto possa se soltar; neste sentido, a platina é um co-catalisador ideal para as reações de redução do hidrogênio (ZHU, JING *et al.*, 2020). No entanto, a platina não apresenta absorção na região visível do espectro solar (RAHUL; MOHAN; SANDHYARANI, 2018).

As nanopartículas bimetálicas são de grande interesse por apresentar um aumento das propriedades plasmônicas em nanopartículas a base de ouro, que surgem dos efeitos eletrônicos e estruturais melhorados pelo uso conjugado das bimetálicas. Além disso, seu papel em modificar a banda plasmônica superficial pode aumentar a estabilidade e dispersão das nanopartículas, contribuindo para a uniformidade das propriedades ópticas e magnéticas (SRINOI *et al.*, 2018). Dentre as nanopartículas bimetálicas mais estudadas, destacam-se as de ouro e prata, platina ou paládio devido às suas propriedades que podem ser utilizadas em uma infinidade de aplicações (ZIELINSKA-JUREK, 2014).

Essas nanopartículas podem apresentar diferentes configurações, sendo as mais comuns a de liga e a do tipo *core-shell* (do inglês, caroço-casca). As ligas costumam apresentar perda da atividade catalítica com o tempo devido à aglomeração do das partículas ou pela lixiviação de seu componente menos nobre. Assim, as estruturas *core-shell*, que são mais estáveis, têm maiores aplicações práticas (BANERJEE; KUMARAN; SANTHANAM, 2015).

As nanopartículas bimetálicas podem, ainda ser divididas em dois grandes grupos: aquelas ativas para reações de foto-oxidação e as ativas pra reações de

fotorredução. No primeiro grupo estão inclusas, por exemplo, nanopartículas Ag-Au, Pt-Cu e Pt-Pd, enquanto o segundo grupo inclui nanopartículas Au-Pt, Au-Pd e Au-Rh (ZIELINSKA-JUREK, 2014).

As nanopartículas bimetálicas de Ouro-Prata (Au-Ag) apresentam grandes vantagens frente a outros materiais por possuírem mesmo grupo cristalino e parâmetros de rede similares, o que lhes permite formar soluções sólidas com diferentes composições, e apesar disso absorvem energia solar em diferentes regiões, o que complementará suas atuações. Além disso, o fator principal para a melhoria da atividade fotocatalítica consiste na integração entre as nanopartículas metálicas e o TiO_2 e delas entre si (PATRA; GOPINATH, 2016).

Bimetálicas de Ouro-Platina (Au-Pt) também são bastante comuns e apresentam grande estabilidade (BANERJEE; KUMARAN; SANTHANAM, 2015). Elas podem aproveitar as excelentes propriedades de redução da platina e a capacidade de absorver luz visível do ouro, o que aumenta a atividade fotocatalítica do material (RAHUL; MOHAN; SANDHYARANI, 2018). Diante do exposto, há diversos trabalhos na literatura referentes à obtenção de nanopartículas bimetálicas tanto Ag-Au como Au-Pt e sua aplicação na produção de hidrogênio.

As taxas de reação para a evolução de hidrogênio aumentam linearmente com o aumento da função trabalho do cocatalisador metálico (CHOU; HWANG; SUN, 2013). No entanto, há, também, um maior custo associado, e por isso o interesse no uso de nanopartículas bimetálicas, em que uma menor quantidade deste catalisador de maior custo possa ser utilizada. Além disso, quanto menor a diferença de altura na barreira Schottky na junção metal/semicondutor, maior o fluxo de elétrons do semicondutor para o metal, levando a uma maior produção de hidrogênio (LEE, YOUNG KEUN *et al.*, 2016).

Ouro, Platina e Prata apresentam função trabalho de 5,1, 5,65 e 4,32, respectivamente (OFUONYE *et al.*, 2014; STÖSSEL *et al.*, 1999). Este valor representa a energia mínima necessária para remover um elétron do material (HÖLZL; SCHULTE, 1979). Assim, considerando que os elétrons devem passar do TiO_2 para as nanopartículas, para garantir um transporte de carga eficiente dentro das nanopartículas *core-shell*, pode-se assumir que uma melhor atividade será obtida quando a partícula de maior função trabalho estiver no núcleo. Diante do exposto, foram escolhidas as sínteses de nanopartículas bimetálicas com núcleo-

ouro/casca-prata e núcleo-platina/casca-ouro. Para efeito de comparação, foram realizados testes de fotoatividade também com as nanopartículas dos núcleos de forma isolada.

4.3.2 Métodos de síntese de nanopartículas

Na síntese de bimetálicas de metais nobres costuma-se usar métodos de síntese química com corredução (SRINOI *et al.*, 2018), utilizando-se duas etapas para a obtenção da nanopartícula. Este processo é usado quando se deseja obter uma estrutura do tipo "*core-shell*" (do inglês, caroço-casca) bem definida, possibilitando controlar parâmetros como composição, tamanho e formato (NIU; ZHANG; XU, 2013).

Um outro método também bastante utilizado é o hidrotermal, onde a combinação de temperatura e alta pressão fornece condições favoráveis para a rápida nucleação (SINGH; KAUR; KUMAR, 2017). No entanto, nos processos hidrotermais convencionais é difícil obter altas taxas de resfriamento, o que aumenta o tempo de crescimento das nanopartículas, produzindo partículas relativamente grandes. Como uma alternativa, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas consiste em uma forma de melhorar o controle sobre essa taxa de resfriamento, reduzindo o tamanho das nanopartículas obtidas e possibilitando um maior controle sobre o seu formato.

Outro método, denominado de sonoquímico, consiste em expor a solução a campos acústicos que geram microbolhas na solução. Essas bolhas são pontos de alta pressão e temperatura, o que leva ao seu colapso, gerando o efeito conhecido como cavitação acústica (SONAWANE; PATIL; SONAWANE, 2018). Esse processo é capaz de produzir partículas especialmente pequenas devido às altas taxas de reação (SRINOI *et al.*, 2018).

4.4 Caracterização de fotocatalisadores

Várias são as técnicas empregadas na caracterização de fotocatalisadores. Neste estudo serão detalhadas algumas técnicas consideradas essenciais para a

compreensão das propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados, cujas utilidades serão descritas neste tópico.

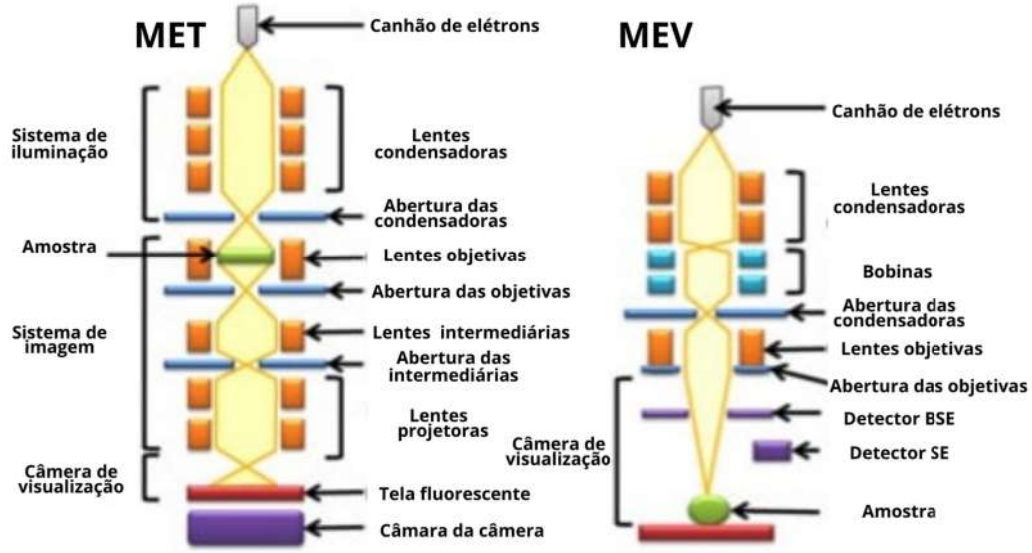
4.4.1 Caracterização físico-química

As técnicas de caracterização aqui abordadas podem ser classificadas em técnicas de imagem e técnicas espectroscópicas. As técnicas de imagens utilizadas foram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), enquanto as técnicas espectroscópicas foram Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Difração de Raios-X (DRX), e Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis). Cada uma dessas técnicas oferecem informações relevantes para a compreensão das características dos materiais desenvolvidos.

As técnicas de imagem são essenciais para a compreensão da morfologia dos materiais obtidos. Uma vez que estão sendo estudados materiais em escala nanométrica, a compreensão e o uso das técnicas de MEV e MET se fazem essenciais para o bom desenvolvimento dos trabalhos. Essas técnicas, apesar de terem um princípio de funcionamento parecido, diferem bastante no tipo de amostra e informações obtidas, sendo, portanto, complementares. Para melhor compreensão delas, um esquema dos equipamentos é mostrado na figura 13.

Em ambos os casos, elétrons são emitidos por uma fonte, a partir da aplicação de certa diferença de potencial. O feixe de elétrons é então colimado pela ação das lentes e bobinas. Através delas é possível controlar parâmetros da imagem como foco, astigmatismo e aberrações esféricas. No caso do microscópio de varredura, no entanto, o feixe interage com a amostra somente após passar pelas bobinas, e após esta interação é refletido em diversas direções, onde é captado pelos detectores (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Já no microscópio de transmissão a amostra está inserida na altura da lente objetiva, ao que o feixe de elétrons deve atravessar a amostrar e passar por um segundo conjunto de lentes antes de ser detectado pela tela fluorescente. Assim, as amostras precisam ser finas o suficiente para permitir a passagem do feixe de elétrons. Dessa forma, a espessura da amostra não pode exceder 100nm (WILLIAMS; CARTER, 1996).

Figura 13: Esquema dos microscópios eletrônicos de transmissão (esquerda) e varredura (direita).



Fonte: HUGHES, Louise. An Introduction to Electron Microscopy for Biologists. Disponível online em bitesizebio.com, acesso em maio de 2020.

Diante disso, a análise de MEV será usada principalmente para a verificação da morfologia dos nanotubos obtidos por anodização, enquanto a análise de MET será utilizada para a análise das nanopartículas obtidas pelos diferentes métodos citados anteriormente. Com isso será possível comparar a eficácia das metodologias empregadas para a obtenção de nanopartículas uniformes e bem distribuídas.

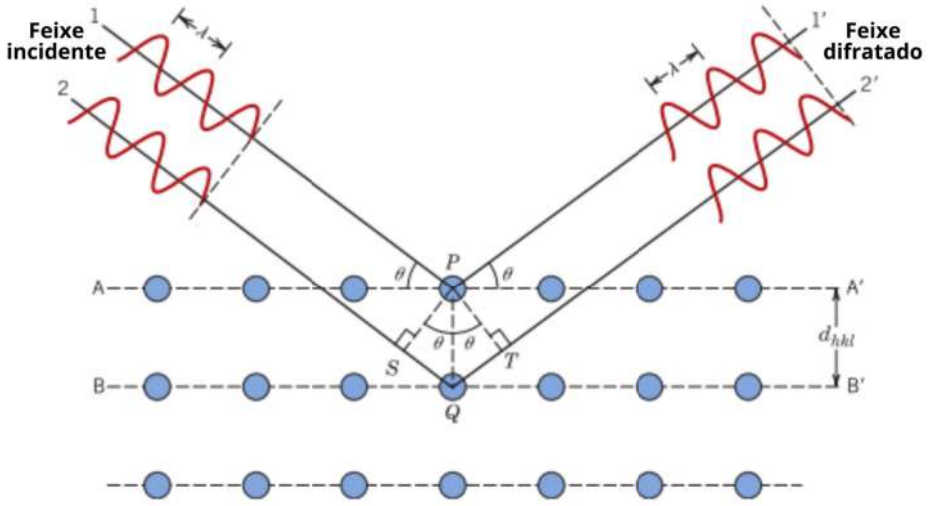
Além disso, é possível utilizar uma técnica de espectroscopia acoplada ao microscópio para obtenção de informações qualitativas a respeito da composição das amostras. Para tanto será utilizada a análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia para verificação da composição das amostras obtidas. Nela um outro detector é acoplado ao MEV ou ao MET. Esta análise se baseia nas liberações energéticas sofridas quando um elétron excitado retorna à sua camada de energia, liberando uma quantidade exata de energia (fóton). Visto que as transições são únicas para cada espécie atômica, é possível identificar a presença dos elementos nas amostras. No entanto, a técnica apresenta pouca sensibilidade para elementos de baixo número atômico (poucas transições), não permitindo sua identificação adequada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Apesar disso, como os

elementos de interesse neste estudo possuem alto número atômico é possível utilizar a técnica para sua identificação qualitativa.

A técnica de Difração de Raios-X (DRX), por sua vez, será utilizada para análise das fases cristalinas presentes nas amostras, isto é, a forma como os átomos estão ordenados no interior dos materiais (CALLISTER JR., 2007). As propriedades fotocatalíticas já discutidas estão profundamente relacionadas com o posicionamento atômico no interior dos cristais. Nesta técnica, ilustrada na figura 14, o cristal é irradiado por um feixe de luz monocromática com comprimento de onda da ordem de ângstrons. A diferença na distância percorrida entre os dois feixes consecutivos que interagem com os planos de átomos paralelos pode ser calculado pela Lei de Bragg, dada pela Equação 7.

Eq. 7: $$n\lambda = 2d_{hkl}\, sen\theta$$

Figura 14: Difração de raios-X entre os planos de átomos A-A' e B-B'.

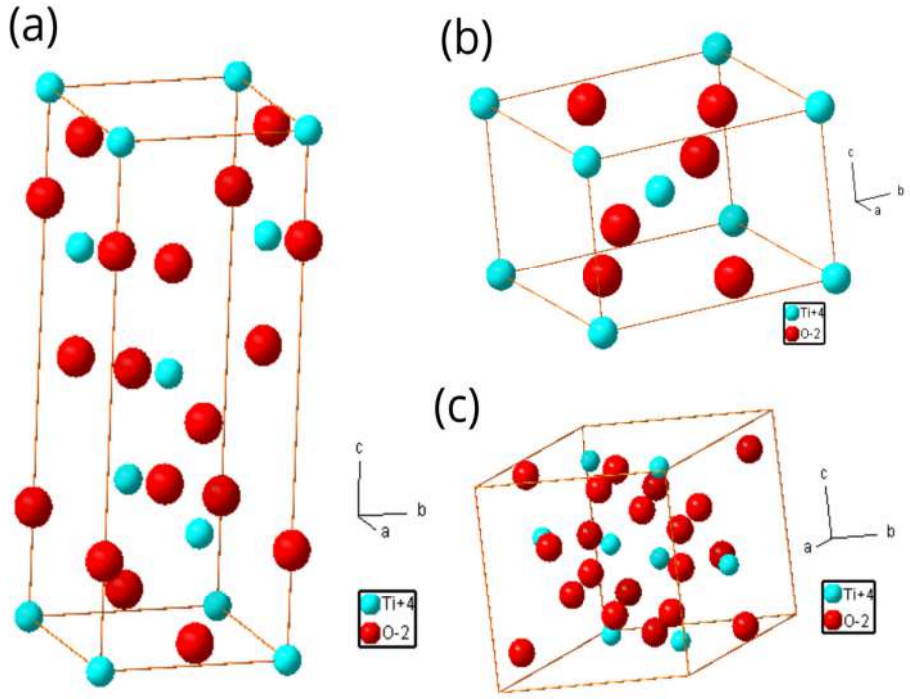


Fonte: Adaptado de Callister JR. (2007).

No caso do dióxido de titânio, os átomos podem se ordenar em três diferentes fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita, mostradas na figura 15, sendo que a fase brookita é a de menor atividade catalítica (GHOLIPOUR *et al.*, 2015). A fase anatase é destacada na literatura por apresentar maior atividade fotocatalítica, apesar de ter maior *bandgap*, devido as suas melhores propriedades de transporte de cargas, maior tempo de vida do elétron e maior capacidade de

oxidação (LUTTRELL *et al.*, 2015). Estudos indicam ainda que a orientação do cristal exerce influência na atividade fotocatalítica do TiO_2 (DARBANDI *et al.*, 2019).

Figura 15: Principais estruturas cristalinas do TiO2: anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).

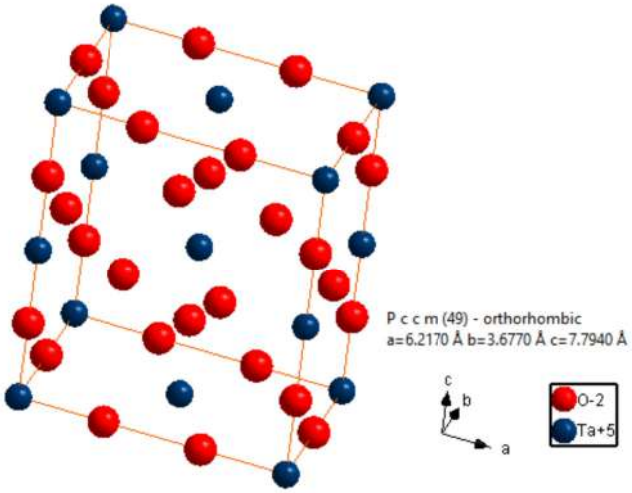


Fonte: Autoria própria. Feita com auxílio do software Diamond 4 (Demonstration Version).

O pentóxido de tântalo, por sua vez, também apresenta três fases cristalinas principais: fase beta, formada a menor temperatura; fase alfa; e fase sigma, metaestável. Destas, a fase ortorrômbica (beta) é a mais estudada para aplicações fotocatalíticas, por ser mais facilmente obtida (figura 16) (GONÇALVES, 2012).

No caso das nanopartículas metálicas, a técnica poderá ser usada tanto para a identificação da formação das nanopartículas puras a partir dos seus precursores, quanto para verificar a formação dos nanocompósitos. Isso pode ser feito pois para a síntese das nanopartículas serão utilizados precursores na forma de sais inorgânicos, onde os íons metálicos encontram-se complexados, e com a formação das nanopartículas estes passam a ter a forma metálica reduzida, modificando sua estrutura cristalina. Ambos os metais em estudo (Au, Ag e Pt) apresentam estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, como ilustrado na figura 17.

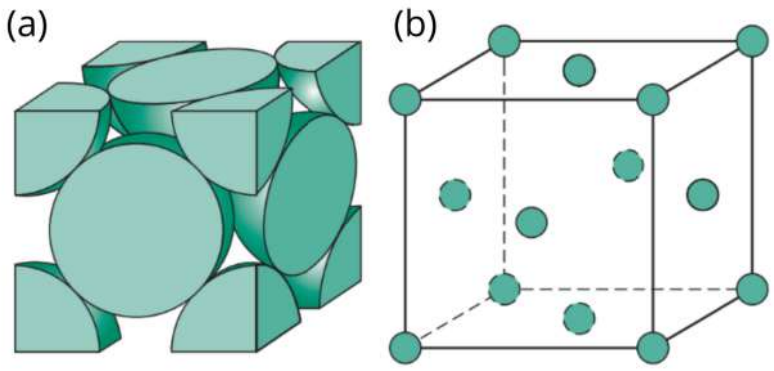
Figura 16: Principal estrutura cristalina do Ta2O5 (ortorrômbica).



Fonte: Aleshina, L.A.; Loginova, S.V. Rietveld analysis of X-ray diffraction pattern from beta-(Ta2 O5) oxide. Kristallografiya, 47, 460-464 (2002).

Uma vez que ambos os materiais de interesse nesse estudo apresentam ordem de longo alcance, com estruturas cristalinas bem definidas, é possível utilizar a técnica de difração de raios-X para caracterizá-los. É importante observar, no entanto, que uma segunda fase só é observável no DRX quando apresenta concentrações relativamente altas, da ordem de 1% em massa.

Figura 17: Estrutura cristalina cúbica de face centrada representada no modelo de esferas rígidas (a) e no modelo de esferas reduzidas (b).

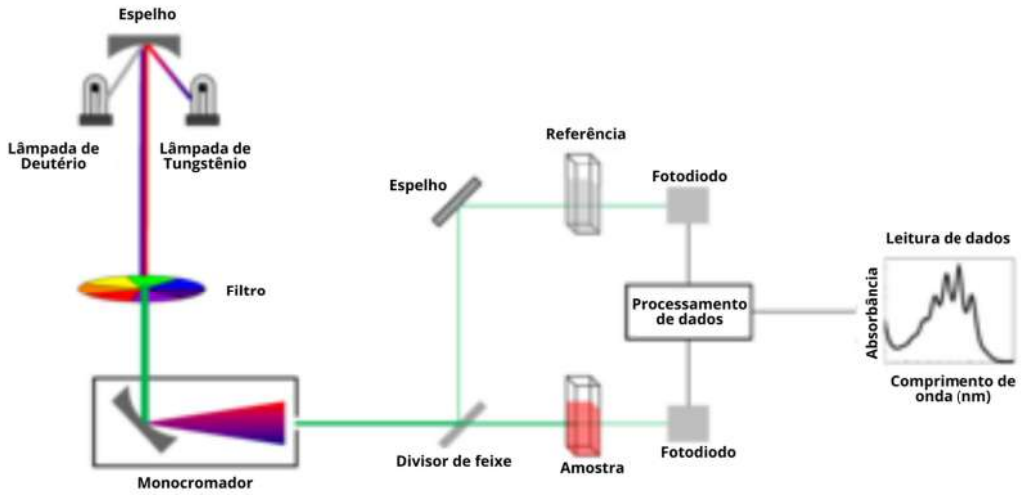


Fonte: Callister JR. (2007).

A técnica de espectroscopia no UV-vis consiste em verificar a resposta do material sob radiação na região UV/visível do espectro solar, sendo aplicada

geralmente para líquidos ou soluções (figura 18). Esta técnica permite a identificação da região de absorção da ressonância plasmônica das nanopartículas de metais nobres, sendo uma análise qualitativa para verificar de forma prática, rápida e eficiente sua formação.

Figura 18: Esquema de funcionamento do espectrofotômetro no UV-vis.

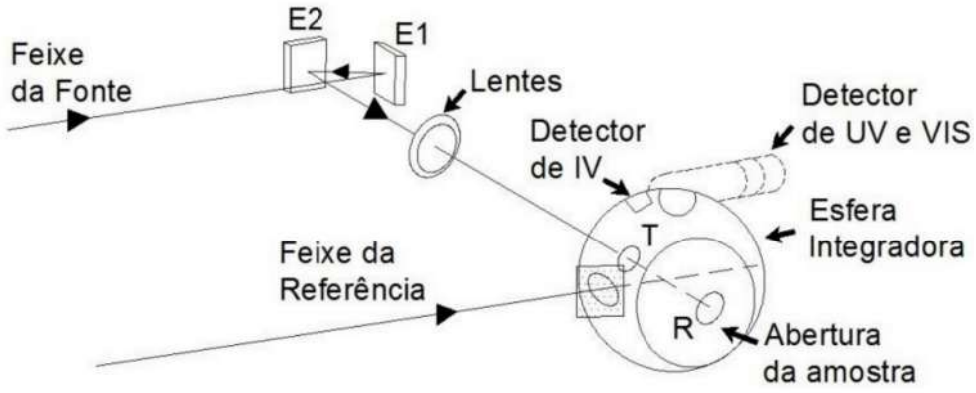


Fonte: Espectroscopia UV-Visível. Disponível online em: www.wikiwand.com/pt/Espectroscopia_UV/vis%C3%ADvel, acesso em maio de 2020.

No caso de sólidos, como os nanotubos, é utilizada uma variação da técnica, pela inserção do acessório esfera integradora que permite a análise de reflectância difusa (RD), onde um conjunto de espelhos promove a reflexão dos raios incidentes na amostra para que estes sejam captados pelos detectores (figura 19). Através da Equação 8, conhecida como equação de Tauc, é possível converter os dados obtidos em uma função similar à absorção, tornando os dados comparáveis aos obtidos com os líquidos. Nesta equação, α representa o coeficiente de absorção, hv a energia do fóton incidente, A a constante de proporcionalidade e η é uma constante que depende da natureza da transição (sendo 2 para transições indiretas e 0,5 para transições diretas no TiO_2) (GOGOI; NAMDEO; KUMAR, 2020). Assim, através dessa função é possível estimar o *bandgap* (E_g) óptico dos semicondutores, sendo uma técnica fundamental para a caracterização destes materiais.

Eq. 8: $$\alpha h\nu = A\,(h\nu - E_g)^{\eta}$$

Figura 19: Esquema de funcionamento do UV-vis com uso do acessório de esfera integradora.



Fonte: Dos Santos et al. (2018).

4.4.2 Caracterização da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos semicondutores para geração de hidrogênio pode ser medida de forma direta, através da quantidade de gás gerado durante a reação, ou de forma indireta, utilizando medidas fotoeletroquímicas. Neste estudo serão utilizadas ambas abordagens, conforme descrito a seguir.

A medição indireta da atividade fotocatalítica é realizada por meio de análises fotoeletroquímicas. Diversas técnicas podem ser empregadas, dentre as quais a que mais fornece informações acerca da capacidade de conversão de energia solar em hidrogênio do fotocatalisador é a voltametria (DOTAN *et al.*, 2014). Outras técnicas podem fornecer informações complementares, que auxiliarão a compreender os mecanismos de transferência de carga envolvidos no processo de reação, tais como: cronoamperometria, cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia de fotocorrente modulada por intensidade (IMPS), espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada (IMVS), tempo de vida do elétron, entre outras (OLIVEIRA, 2019).

A análise de voltametria permite avaliar a presença de reações oxidação e redução em diferentes meios. Como as reações que envolvem a produção de hidrogênio a partir da quebra da água (equações 2 e 3) são essencialmente reações de oxirredução, elas podem ser visualizadas utilizando esta técnica.

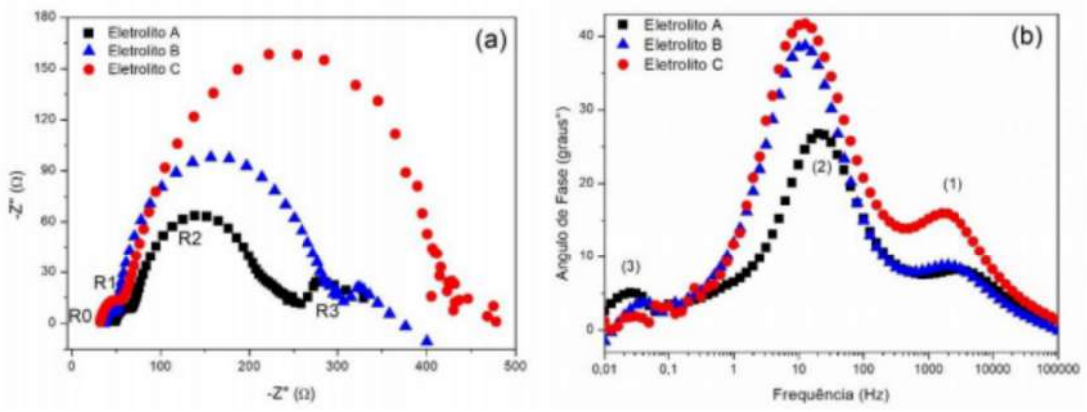
Tomando-se os devidos cuidados e utilizando as equações adequadas, é possível converter os resultados obtidos na eficiência intrínseca de conversão de energia solar em energia química, conforme explicado no tópico 4.2. Além disso, pela comparação das curvas no escuro e sob iluminação é possível inferir acerca da capacidade de absorção de fótons das amostras para aumento da atividade catalítica. Adicionalmente, através da realização de voltametria cíclica com repetição de ciclos é possível verificar a estabilidade da amostra no meio estudado (BARRETO, 2018).

A técnica de IPCE (do inglês incident photon conversion efficiency, ou eficiência de conversão do fóton incidente) pode ser usada para avaliar a capacidade do material de converter os fótons em corrente elétrica (e, consequentemente, realizar reações fotoquímicas).

A técnica de extração de cargas (do inglês charge extraction, CE) é usada para medir a quantidade de carga armazenada no semicondutor sob incidência de luz, bem como a cinética das reações de recombinação interfaciais. Para isso, a célula de medida é inicialmente mantida em estado estacionário no escuro nas condições de curto-circuito (SC). Em seguida a luz é ligada e a célula é colocada nas condições de potencial de circuito aberto (OCP). Quando a célula atinge um estado estacionário do OCP a partir da iluminação, a luz é desligada, deixando-se o OCP relaxar por um tempo de atraso variável. A partir disso, a carga instantânea na célula é determinada forçando as condições de SC, enquanto o fluxo de corrente é integrado. A medição é concluída após o tempo suficiente para extração de toda a carga. (DUFFY *et al.*, 2000)

Uma outra técnica fotoeletroquímica que fornece informações relevantes é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Através dela é possível obter informações acerca dos eventos de separação e transferência de cargas. O gráfico de impedância pode ser expresso como duas curvas distintas, demonstradas na figura 20: Nyquist (a) ou Bode (b). A curva Nyquist fornece uma combinação da capacidade de acúmulo de cargas (eixo das ordenadas) com a resistência à transferência dos elétrons (eixo das abscissas) para cada interface de transferência de carga do sistema (KALYANASUNDARAM, 2010), enquanto a curva Bode fornece informações do ângulo de fase (eixo das ordenadas) e da frequência de ocorrência dos eventos dentro do sistema (eixo das abcissas).

Figura 20: Gráfico de impedância de células solares sensibilizadas por corante: curva Nyquist (a) e curva Bode (b).



Fonte: OLIVEIRA (2019).

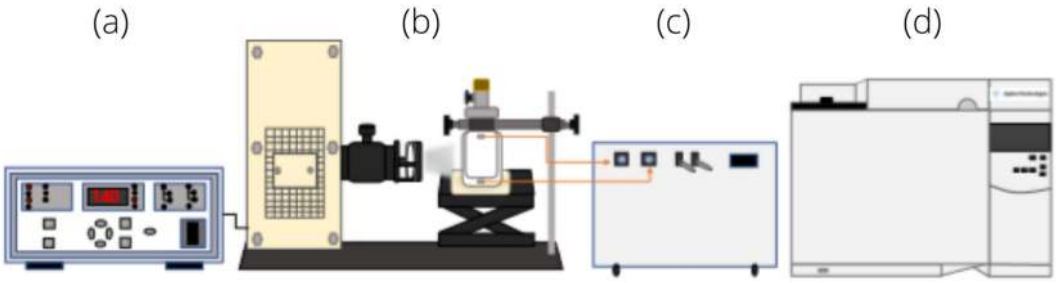
A partir dos dados obtidos por EIE em diferentes potenciais é possível obter o plot de Mott-Schottky e, com ele, determinar as posições das bandas de valência ou condução de semicondutores tipo p e tipo n, respectivamente. Assim, sabendo-se o valor do *bandgap* deste semicondutor é possível determinar a posição da outra banda (PASTOR-MORENO, 2002). Com isso é possível obter informações relevantes acerca da transferência eletrônica e do mecanismo de atuação do sistema estudado.

Por outro lado, podemos medir diretamente a atividade do fotocatalisador para geração de hidrogênio o colocando em um reator contendo água, o qual é vedado e submetido a radiação solar simulada durante um período determinado. Amostras gasosas são retiradas do reator em intervalos de tempo constantes ou continuamente (reação em batelada ou em fluxo contínuo) e analisadas através de cromatografia gasosa, conforme ilustrado na figura 21. Este processo ilustra a etapa final de aplicação do material, de onde é possível extrair diretamente sua capacidade de geração de hidrogênio.

Em ambos os casos, o eletrólito utilizado, chamado de líquido de sacrifício na medição direta, é um fator chave para o sucesso da medição. Nas medidas fotoeletroquímicas, ele é responsável por aumentar a condutividade iônica da água, permitindo o fluxo de elétrons adequado entre o fotoânodo (que desejamos medir) e o cátodo (DIAS; MENDES, 2018). Na avaliação da produção de hidrogênio, o líquido de sacrifício atua como um sequestrador de buracos, reduzindo a

recombinação do par fotogerado e contribuindo para o aumento do tempo de vida do elétron, sendo um poderoso aliado na melhoria da atividade fotocatalítica (GONÇALVES, 2012).

Figura 21: Ilustração do processo de produção de hidrogênio, contendo fonte de potência (a), simulador solar e reator de quartzo (b), sistema de resfriamento (c) e cromatógrafo a gás (d).



Fonte: Adaptado de Santos (2018).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas as metodologias utilizadas para síntese dos fotocatalisadores, bem como os procedimentos para a caracterização morfológica e estrutural utilizadas para os mesmos.

5.1 Síntese dos fotocatalisadores

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos e sem nenhuma purificação prévia. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água deionizada purificada em equipamento Milli-Q da Millipore. Para as sínteses assistidas por micro-ondas foi utilizado reator da marca CEM, modelo DiscoverSP, com potência ajustável de até 300 W. Para as sínteses assistidas por Ultrassom foi utilizado equipamento Q-Sonica, modelo Q125, com potência de 125 W e frequência de 20 kHz. Os gráficos obtidos nas caracterizações foram plotados com auxílio do software Origin 2019b.

5.1.1 Síntese das nanopartículas bimetálicas Au-Ag (AuAgNPs)

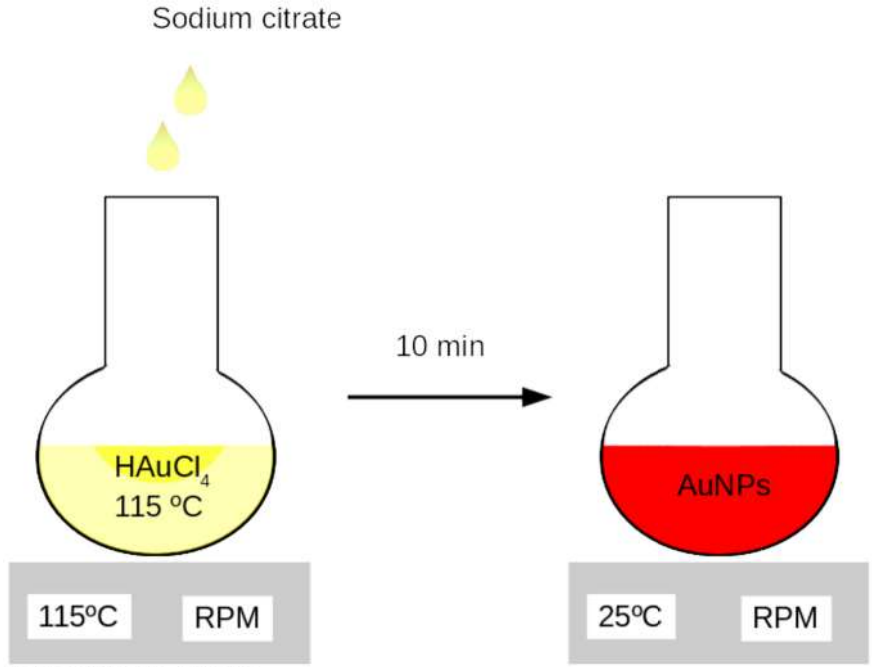
A síntese das AuAgNPs foi obtida através de um método sequencial, tanto em bancada como assistida por micro-ondas, utilizando soluções de ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$, Alfa Aesar), nitrato de prata (Alphatec), citrato de sódio (Sigma-Aldrich), borohidreto de sódio (Fluka). Um resumo das nanopartículas obtidas está apresentado na Tabela 1.

a) Síntese em bancada

Para a síntese do núcleo de ouro foi utilizado um método adaptado de (MISRA; SINGH; GUPTA, 2017). Assim, 64 mL de solução 1 mmol L^{-1} de ácido tetracloroáurico foram colocados em um balão sob agitação e aquecidos até 115 ºC. Após homogeneização da temperatura, foram adicionados 12,8 mL de solução 38,8 mmol L^{-1} citrato de sódio. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento por 10 minutos, após o que foi cessado o aquecimento e deixada resfriar ao ar, conforme ilustrado na figura 22. Essa amostra foi denominada como Au-Banc.

Após o resfriamento da solução, para a síntese da amostra Au@Ag-B4, uma alíquota de 5 mL foi retirada, à qual foi adicionada 100 µL de nitrato de prata (7,1 $mmol \cdot L^{-1}$) e 100 µL de borohidreto de sódio (49 $mmol \cdot L^{-1}$). A solução foi mantida sob agitação por 10 minutos para permitir a reação completa. O procedimento está ilustrado na figura 23. As amostras Au@Ag-B1 a B5 foram obtidas de maneira similar, variando-se as quantidades de borohidreto de sódio e nitrato de prata (100 ou 200 µL) e o tempo de adição dos reagentes (adição simultânea ou com intervalo de tempo), sendo a condição B4 a mais satisfatória.

Figura 22: Ilustração do processo de síntese das AuNPs (Au-Banc) em bancada, com aquecimento convencional.



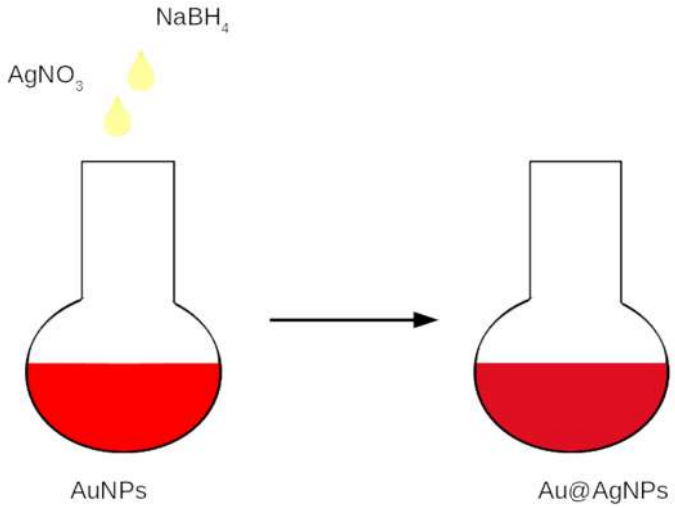
Fonte: Autoria própria.

b) Síntese acelerada por micro-ondas

Neste método foram utilizadas as mesmas concentrações descritas anteriormente para a síntese do núcleo de ouro. O aquecimento, no entanto, foi proporcionado por meio de radiação micro-ondas com potência máxima de 100 W (ajustada automaticamente para garantir a temperatura da solução), conforme ilustrado na figura 24. Assim, inicialmente a solução de ácido cloroáurico foi irradiada por micro-ondas durante 30 segundos após seu aquecimento a 115 °C.

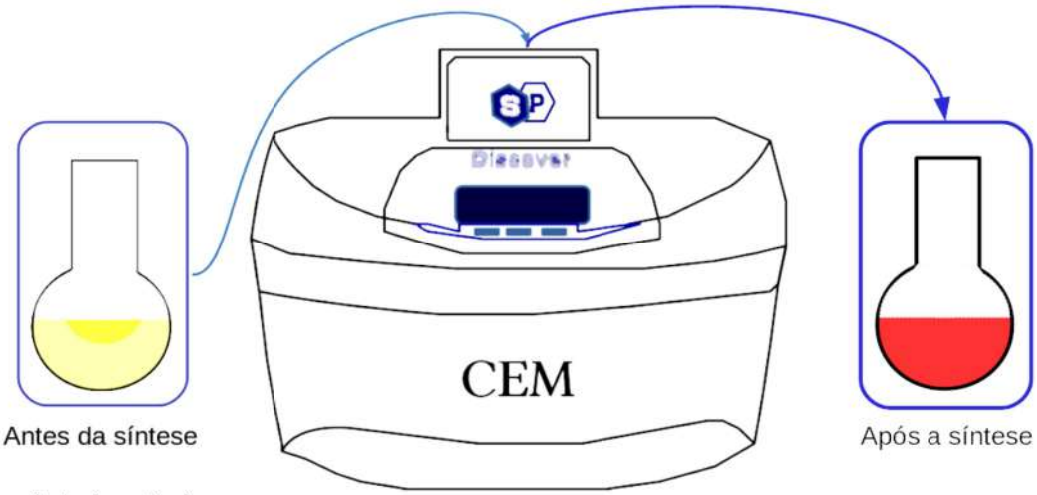
Em seguida, foi adicionada a solução de citrato de sódio, sendo o conjunto mantido sob irradiação por mais 1 minuto e 30 segundos. Após este tempo, a solução foi resfriada automaticamente pelo reator DiscoverSP até a temperatura de 50 °C. Todo o processo, desde o início do aquecimento até a solução atingir 50 °C, levou cerca de 12 minutos. Este método produziu a amostra denominada Au-MW_3.

Figura 23: Ilustração da obtenção das nanopartículas *core-shell* Au@Ag a partir das AuNPs.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24: Processo de síntese de nanopartículas de ouro utilizando reator por microondas.



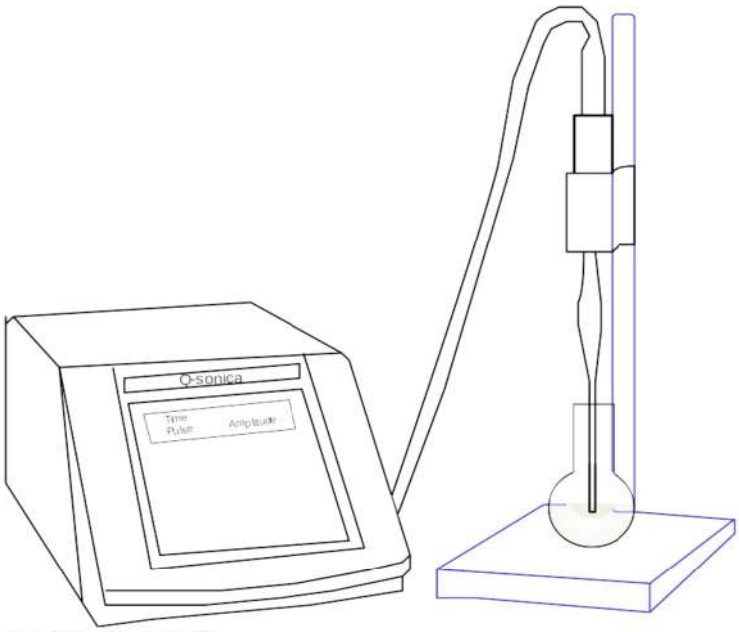
Fonte: Autoria própria.

Após resfriamento da solução, foi retirada uma alíquota de 5 mL, ao que se seguiu procedimento idêntico ao já apresentado para obtenção da nanopartícula bimetálica Au@Ag (Figura 23).

c) Síntese acelerada por ultrassom

Um terceiro método para síntese das nanopartículas de ouro foi proposto. Neste caso não foi usada temperatura, mas a radiação ultrassom para acelerar a reação. Uma ilustração da montagem do experimento está disponível na figura 25. O procedimento consistiu em homogeneizar 4,5 mL de $HAuCl_4$ (1 $mmol \cdot L^{-1}$) com 0,45 mL de citrato de sódio (38,8 $mmol \cdot L^{-1}$), seguido pela irradiação com ultrassom Q-Sonica, de potência de 125 W, utilizando amplitude de 50 %, pulso de 10 segundos ligado e 2 segundos desligado, durante o tempo de 20 minutos. A amostra obtida por este método foi denominada Au-US_20.

Figura 25: Ilustração do procedimento de síntese assistido por ultrassom.



Fonte: Autoria própria.

Para a síntese das nanopartículas bimetálicas Au@Ag foi utilizado um processo adaptado de (WANI *et al.*, 2011). Brevemente, foi utilizada uma amostra de 2 mL da solução Au-US_20, à qual foram adicionados 1 mL de $AgNO_3$ (0,5 $mmol \cdot L^{-1}$) e 1 mL de citrato de sódio (0,5 $mmol \cdot L^{-1}$). Em seguida a solução foi

irradiada por ultrassom durante 13 minutos, utilizando os mesmos parâmetros descritos anteriormente, fornecendo a amostras Au@Ag-US.

5.1.2 Síntese das nanopartículas bimetálicas Pt-Au (PtAuNPs)

A síntese das PtAuNPs foi obtida através de um método sequencial, tanto em bancada como assistida por micro-ondas, utilizando soluções de ácido tetracloroáurico (Alfa Aesar), ácido hexacloroplatinico (Sigma-Aldrich), citrato de sódio (Sigma-Aldrich) e ácido ascórbico (Sigma-Aldrich). Neste caso não foi realizada síntese hidrotérmica convencional devido à grande energia necessária para a redução completa da platina, o que torna o processo muito lento. Um resumo das nanopartículas obtidas está apresentado na Tabela 1.

a) Síntese acelerada por ultrassom

Para a síntese do núcleo de platina foi utilizado um método baseado em nos estudos de (ATAEE-ESFAHANI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2015). Neste caso, foram utilizadas soluções de ácido hexacloroplatinico (3 mL, 2 mmol·L^{-1}) e ácido ascórbico (3 mL, 10 mmol·L^{-1}). As soluções foram misturadas e tiveram seu pH ajustado para 2 ou 10, sendo então submetidas a radiação ultrassônica em equipamento da marca Q-Sonica, com potência de 125 W. Foi utilizada amplitude de 50 %, com pulso de 10 s on – 2 s off, por um tempo de 15 minutos. A amostra obtida por este método foi denominada Pt-US_1, sendo seu pH indicado imediatamente após o nome.

A casca composta por nanopartículas de ouro foi obtida pela adição de 2 mL de $HAuCl_4$ (1 mmol·L^{-1}) a uma alíquota de 2 mL da amostra Pt-US_1, seguida pela adição de 0,4 mL de citrato de sódio (38,8 mmol·L^{-1}). A solução foi mantida sob agitação magnética por 16 minutos para homogeneização, após o que o agitador foi removido e a amostra, denominada Pt@Au-US, caracterizada.

b) Síntese acelerada por micro-ondas

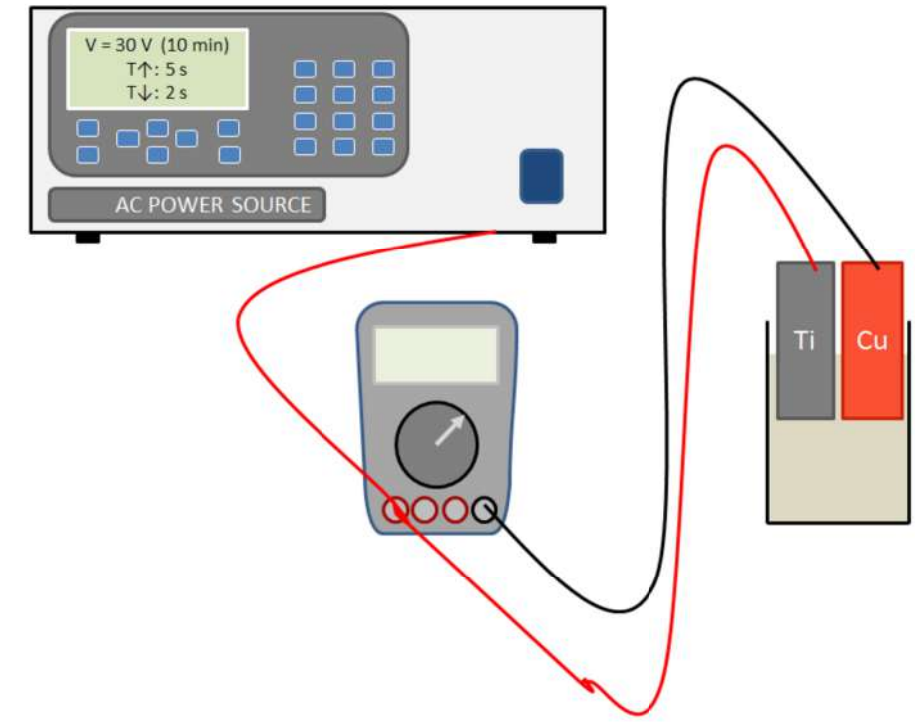
Para essa metodologia foi utilizada e mesma mistura anterior de ácido hexacloroplatínico e ácido ascórbico. Foram realizados ciclos de potência de 100 W de forma que a temperatura da solução não ultrapassasse 80 °C. O total de tempo

a 100 W foi de 120 segundos, seguido de resfriamento. A amostra obtida por esta metodologia foi denominada de S-Pt-MW.

5.1.3 Síntese dos nanotubos

A síntese dos nanotubos de titânio, denominados TiO_2NTs, foi realizada através do processo de anodização das placas de titânio metálico (Reallum, ASTM grau 2). Foi utilizada solução contendo 0,7 %p. de fluoreto de amônio (NH_4F), 89,3 %p. de etilenoglicol e 10 %p. de água deionizada. A formação dos NTs foi obtida pelo uso de fonte *Supplier AC Power Source*, com aplicação de potencial constante de 30 V durante 30 minutos, utilizando-se rampa de subida de 5 s e rampa de descida de 2 s, além contra eletrodo de cobre, como ilustrado na figura 26. Ao final, as amostras foram calcinadas a temperatura de 400 °C durante 3 h, com rampa de aquecimento de 10 °C·min^{-1} e resfriamento lento ao forno.

Figura 26: Ilustração do processo de anodização.



Fonte: Autoria própria.

Para a síntese dos nanotubos de tântalo, denominados Ta_2O_5NTs, foi utilizado um procedimento similar, onde foi utilizada folha de tântalo (ESPI Metals,

pureza 3N8, KNC2859) e solução à base de ácido sulfúrico (H_2SO_4), contendo 4 % de água destilada e 1 % de ácido fluorídrico (HF – 40 %). Para obtenção dos nanotubos foi aplicado o potencial de 30 V durante 10 minutos, com rampa de subida de 2 s e rampa de descida de 5 s, utilizando-se contra eletrodo de cobre. A temperatura da solução foi mantida entre 20 e 25 °C pelo uso de banho de gelo. Ao final, as amostras foram calcinadas a temperatura de 800 °C durante 1 h, com rampa de aquecimento de 10 °C-min^{-1} e rampa de resfriamento de 5 °C-min^{-1}, em atmosfera inerte de argônio.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras de nanopartículas obtidas pelos diferentes métodos estudados.

Amostra	**Composição**	**Método**	**Nome anterior**
Au-Banc	$HAuCl_4$ + Na-cit	Bancada hidrotérmico	S-1
Au-MW_**x** (x = 1, 2, 3, 4)	$HAuCl_4$ + Na-cit	Assistido por micro-ondas	S-1-3-MW
Au-US_**t** (t = 3 min, 11 min, 20 min)	$HAuCl_4$ + Na-cit	Assistido por ultrassom	S-1-3_US-20
Au@Ag-BX (X = 1, 2, 3, 4, 5)	$HAuCl_4$ + $AgNO_3$ + Na-cit + $NaBH_4$	Bancada hidrotérmico	Au@Ag S2-(1, 2, 3) S3-2 S4-3
Au@Ag-MW	$HAuCl_4$ + $AgNO_3$ + Na-cit + $NaBH_4$	Assistido por micro-ondas	Au@Ag_MW
Au@Ag-US	$HAuCl_4$ + $AgNO_3$ + Na-cit	Assistido por ultrassom	Au@Ag_US
Pt-US_1-pH-k; Pt-US_2 (k = 2, 10)	H_2PtCl_6 + AscAc	Assistido por ultrassom	S-Pt-1, 3
Pt-US_3	H_2PtCl_6 + TanAc	Assistido por ultrassom	S-Pt-2
Pt@Au-US-1	H_2PtCl_6 + $HAuCl_4$ + AscAc + MESNa	Assistido por ultrassom	US-B
Pt@Au-US	H_2PtCl_6 + $HAuCl_4$ + AscAc + Na-cit	Assistido por ultrassom	US-D-1
Pt_MW	H_2PtCl_6 + AscAc	Assistido por micro-ondas	S-Pt-1-MW

Fonte: Autoria própria.

5.2 Adição das NPs aos NTs

O método de adição das nanopartículas à superfície dos NTs de TiO_2 foi estudado através de planejamento fatorial. Para isto, as nanopartículas Pt foram utilizadas como base. As nanopartículas foram adicionadas por adsorção, através de imersão das chapas contendo nanotubos na solução pelo tempo de 2 horas. Foram realizados testes utilizando este procedimento antes ou após o tratamento térmico dos nanotubos, e as chapas foram mergulhadas diretamente na solução precursora (síntese *in situ*) ou após a síntese das nanopartículas.

Foi utilizado planejamento fatorial do tipo 2^3, utilizando os parâmetros descritos na Tabela 2. Os resultados foram avaliados com auxílio do software Minitab18.

Tabela 2: Parâmetros do planejamento fatorial 2^3 (nanopartículas Pt e Pt-Au).

Parâmetro avaliado	**-1**	**+1**
Tratamento térmico dos NTs	Antes da adição de NPs	Após a adição de NPs
pH da solução precursora	2,0	10,0
Método de adsorção das nanopartículas	In situ	Pós síntese

Fonte: Autoria própria.

No planejamento fatorial estudado, o resultado avaliado foi a corrente gerada a 0 V (vs NHE) no claro, obtida através de voltametria linear (descrita na sessão 5.4). Após identificação da melhor nanopartícula bimetálica para uso como co-catalisadora e do método de adsorção mais adequado, a mesma foi adicionada à superfície dos NTs de Ta_2O_5 previamente sintetizados e tratados termicamente.

Após isso, foi definido o método de adição das demais nanopartículas como sendo por adsorção através de síntese in-situ, pela imersão de amostras tratadas termicamente nas soluções precursoras pelo tempo de 2 horas. A exceção foram as amostras obtidas por síntese assistida por micro-ondas, uma vez que não é possível adicionar as chapas metálicas na cavidade interna do reator de micro-ondas durante o seu uso. Dessa forma, as amostras foram adsorvidas após a síntese.

Todas as soluções foram usadas conforme obtidas após as sínteses e imediatamente após a realização das mesmas.

5.3 Caracterização morfológica, estrutural e composicional

Para permitir identificar as amostras que provavelmente teriam maior eficiência na aplicação fotoeletrocatálitica, diferentes técnicas foram utilizadas para caracterizar as amostras.

A morfologia dos nanotubos obtidos através do processo de anodização foi estudada inicialmente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da qual foi possível identificar os diâmetros e comprimentos obtidos para os NTs de TiO_2 e Ta_2O_5. Para isto foi utilizado equipamento MEV-FEG Quanta250 (FEI).

Análises de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) acoplada aos microscópios eletrônicos foram realizadas para identificar a composição das amostras aqui estudadas.

A caracterização da cristalinidade das amostras foi realizada por meio de ensaios de Difração de raios-X (DRX), utilizando equipamento Bruker modelo D8 Advance, com radiação CuKα (λ=0,15406 nm), ângulo de varredura de 10° a 80°, com passo de 0,02° e 1 segundo por passo.

Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis) possibilitou a caracterização das nanopartículas obtidas pelas diferentes rotas aqui descritas. Para isso foi utilizado equipamento Agilent Cary300, com varredura de 200 nm a 800 nm. O equipamento também foi utilizado para aquisição de espectros de reflectância difusa pelo uso do acessório DRA-CA-30I.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para caracterizar as nanopartículas identificadas como mais promissoras pela técnica de UV-vis, bem como sua disposição da superfície dos NTs obtidos anteriormente. As análises foram realizadas em equipamento FEI Morgagni 268D.

A partir das análises de MET foram realizados os cálculos das quantidades de sítios ativos na superfície das nanopartículas estudadas, o que é um bom indício sobre o comportamento que será observado em sua aplicação. Para isto foram calculados o número de átomos superficais (Sn) e o número de átomos totais (Gn)

em cada nanopartículas, utilizando as equações 9 e 10, respectivamente. Em seguida o percentual de átomos superficiais foi calculado pela equação 11.

Eq. 9 $$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1, \quad n \geq 0$$

Eq. 10 $$S_n = 10n^2 + 2, \quad n \geq 1$$

Eq. 11 $$Átomos\ Superficiais(\%) = \frac{S_n}{G_n} * 100$$

5.4 Caracterização fotoeletroquímica

A caracterização fotoeletroquímica foi realizada utilizando Equipamento Metrohm modelo Autolab 128N, com uma célula eletroquímica de três eletrodos, tendo as amostras como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Ag/AgCl (3,0 M KCl) e o contra-eletrodo de platina, e uma área de 1 cm^2. Foi utilizado como eletrólito solução de NaOH 1 mol L^{-1}. As medidas realizadas sob irradiação foram feitas utilizando simulador solar equipado com filtro 1.5AM-G, cujo espectro está disponível no anexo A.

Nas análises de voltametria linear foi realizada varredura de – 1,2 V a 1 V, com taxa de varredura de 100 mV/s, sendo utilizada para a determinação do método de adsorção das nanopartículas. Nas análises de voltametria cíclica (VC) foi realizada varredura de -1,2 V a 0,5 V, com inflexão em -1 V, com taxa de varredura de 100 mV/s, onde foi avaliada a resposta das nanopartículas sintetizadas pelos diferentes métodos, sendo utilizada para a escolha das nanopartículas a serem depositadas sobre os nanotubos para maiores caracterizações.

As amostras de TiO_2NTs + NPs fabricadas com as nanopartículas selecionadas a partir da voltametria cíclica foram caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir.

Nas análises de VC das amostras suportadas nos nanotubos foi realizada varredura de -1 V a 0,6 V, com inflexão em -0,9 V, com taxa de varredura de 50 mV/s. As análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas em frequências de 10^{-1} Hz a 10^5 Hz, com uma amplitude de 10 mV. Em ambos os casos as análises no claro foram realizadas sob incidência de luz solar

simulada através de Simulador Solar Newport equipado com filtro 1.5AM-G e potência calibrada para 1 sol.

As análises de eficiência de conversão de fóton em corrente, da sigla em inglês IPCE (*incident photon-to-current efficiency*) foram realizadas utilizando o fotokit de LEDs da empresa Metrohm acoplado ao potenciostato Autolab 128N.

Todas as análises fotoeletroquímicas, com exceção do IPCE, foram realizadas em triplicata.

5.5 Produção de Hidrogênio

A produção de hidrogênio foi avaliada através do uso de simulador solar Newport equipado com filtro 1.5AM-G e potência calibrada para 1 sol. A fonte de luz foi direcionada para um reator de quartzo, onde estava posicionada a amostra. Antes de iniciar a reação, o ar no interior do reator foi substituído por gás argônio ultrapuro. Alíquotas gasosas foram retiradas do reator a cada 30 minutos, sendo o tempo 0 equivalente ao momento imediatamente após a purga do reator com argônio e antes do início da irradiação. A quantificação dos gases gerados foi realizada utilizando cromatografia gasosa em equipamento Agilent modelo 7820A equipado com detector TCD e coluna molecular.

Na produção de hidrogênio por fotocatálise este foi todo o aparato utilizado, sendo utilizada solução de glicerol (5%) como agente de sacrifício, determinada a partir de estudos anteriores.

Na produção por fotoeletrocatálise foram acrescentados ao sistema um eletrodo de platina (cátodo) e um eletrodo de referência (Ag/AgCl), os quais foram conectados à amostra (fotoânodo). A solução utilizada foi de KOH (1M). A atividade foi acompanhada por cronoamperometria e cromatografia gasosa, simultaneamente. O potencial aplicado para a produção de hidrogênio foi definido com base nas análises de cronoamperometria para cada amostra, sendo utilizados diferentes potenciais para as amostras à base de TiO_2 e Ta_2O_5.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta sessão tratará dos resultados e discussão relativos à morfologia e composição dos nanomateriais sintetizados aqui. Para melhor compreensão ela será dividida em quatro partes. Na primeira serão abordados os resultados relativos aos processos de síntese de nanopartículas descritos anteriormente. Na parte seguinte serão discutidos os resultados referentes à síntese dos nanotubos. Na terceira parte teremos a discussão sobre os resultados referentes à morfologia e composição dos nanocompósitos formados. A seguir serão discutidos os resultados relativos à atividade fotocatalítica dos materiais obtidos. Finalmente, será abordada a viabilidade econômica dos sistemas estudados.

6.1 Síntese de nanopartículas

Foram sintetizadas nanopartículas monometálicas de ouro (Au) e platina (Pt), bem como nanopartículas bimetálicas de ouro-prata (Au@Ag) e platina-ouro (Pt@Au), utilizando diferentes métodos. Isso permitiu que fossem avaliadas primariamente as eficácias das diferentes nanopartículas obtidas através de sua estabilidade, absorção na região do UV-vis, distribuição de tamanhos e atividade fotoeletroquímica. Por permitir uma avaliação rápida e custo-efetiva do processo de síntese, a análise de UV-vis foi utilizada inicialmente para verificação dos materiais obtidos, seguida pela análise de MET das nanopartículas pré-selecionadas (figura 27 a 30). A Tabela 3 apresenta os dados calculados a partir das análises de MET, os quais permitem comparar a disponibilidade de sítios ativos superficiais das nanopartículas estudadas. Uma vez que as reações de catálise ocorrem na superfície, maiores áreas superficiais permitem uma melhoria da atividade fotocatalítica dos materiais. No entanto, essas razões não devem ser analisadas de forma isolada, sendo necessário considerar também a morfologia do catalisador e a homogeneidade de sua distribuição de tamanhos.

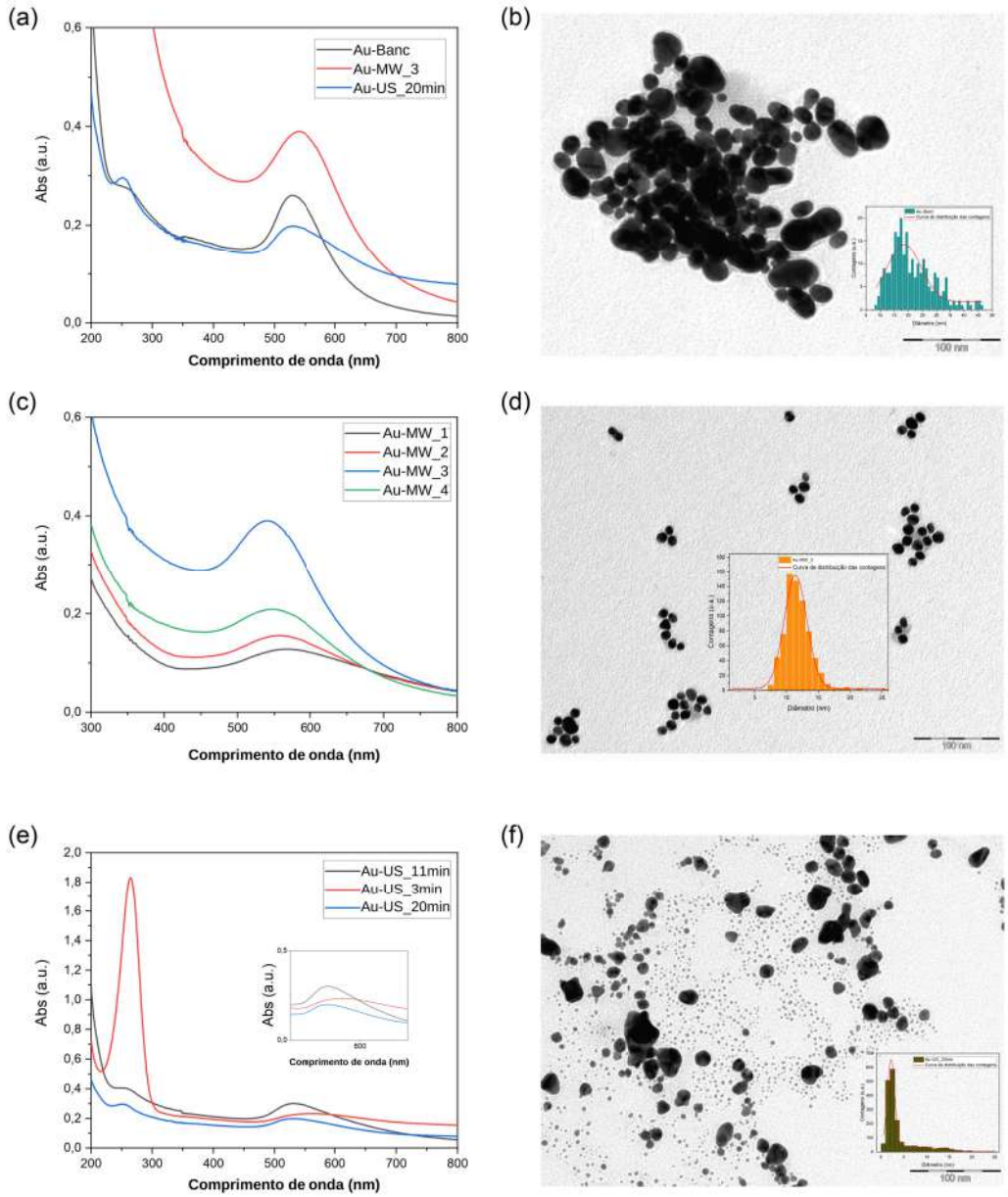
A figura 27 mostra os gráficos de UV-vis e as imagens de MET obtidos para as nanopartículas de ouro sintetizadas pelos três diferentes métodos. Na figura (a) observa-se as curvas obtidas para as amostras de ouro nas três condições de síntese: bancada, assistida por ultrassom e assistida por micro-ondas. Vemos que

a amostra obtida em micro-ondas apresenta a banda de ressonância plasmônica do ouro (de acordo com a literatura: 520 nm) melhor definida do que as outras nanopartículas (MOAKHAR *et al.*, 2018). Isso está relacionado com as condições de síntese utilizadas, uma vez que o micro-ondas permite um controle mais preciso da temperatura e tempo de reação, bem como da taxa de resfriamento, ao contrário da síntese em bancada. Além disso, não houve controle de temperatura na síntese de ultrassom (banho de gelo), ocorrendo um leve aumento da temperatura ao final da síntese em relação ao começo. A amostra obtida em bancada apresentou a absorção máxima em 527 nm, valor mais próximo ao apresentado na literatura para nanopartículas de ouro esféricas com aproximadamente 20 nm de diâmetro (AUNG et. al, 2011).

As figuras 27 (c) e (e) apresentam as diferentes metodologias utilizadas na obtenção das nanopartículas de ouro por micro-ondas e ultrassom, respectivamente. Não foram testadas outras metodologias para o método em bancada uma vez que este foi utilizado a partir da literatura (MISRA; SINGH; GUPTA, 2017) e este trabalho consiste na sua adaptação para permitir um menor tempo de síntese e melhor controle durante o processo. Nas amostras sintetizadas por micro-ondas foram variados o tempo de síntese entre 1 e 2 minutos e a potência utilizada entre 100 W e 150 W. A análise de UV-vis permitiu identificar que o tempo de 2 minutos com 100 W de potência foi o mais adequado para a síntese de nanopartículas estáveis e com uma boa distribuição de tamanhos (amostra Au-MW_3). A amostra Au-MW_3 teve absorção máxima em 540 nm, o que é um indicativo de nanopartículas esféricas com tamanho aproximado de 40 nm (AUNG et. al, 2011).

Nas amostras obtidas por ultrassom (figura 27-e) foi possível verificar que o aumento no tempo de síntese permitiu uma melhor formação das nanopartículas, demonstrado pela redução da banda do ácido cloroáurico (aproximadamente 280 nm) e formação de banda com máximo em torno de 528 nm. No primeiro teste, com 3 minutos de síntese, a redução foi incompleta, o que pode ser observado pela banda de absorção de alta intensidade localizada em aproximadamente 280 nm, associada ao ácido tetracloroáurico. Sendo assim, foram testados tempos maiores. Para os tempos de 11 e 20 minutos foram observadas redução da intensidade na

Figura 27: Gráficos de UV-vis e imagens de MET das amostras de ouro obtidas pelos diferentes métodos: em bancada (a e b), micro-ondas (c e d) e ultrassom (e e f).



Fonte: Autoria própria.

absorção em 280 nm quando comparada à intensidade no tempo de 3 minutos, indicando a redução do sal de ouro. O estreitamento da banda a 528 nm observado ao aumentar o tempo de 11 a 20 minutos está relacionado a uma maior homogeneidade das nanopartículas, conforme observado em estudos anteriores no laboratório. Sendo assim, esse tempo foi selecionado como o adequado para os testes seguintes. Apesar disso, o formato da banda a 528 nm permaneceu assimétrico mesmo para o maior tempo de reação, indicando a permanência de

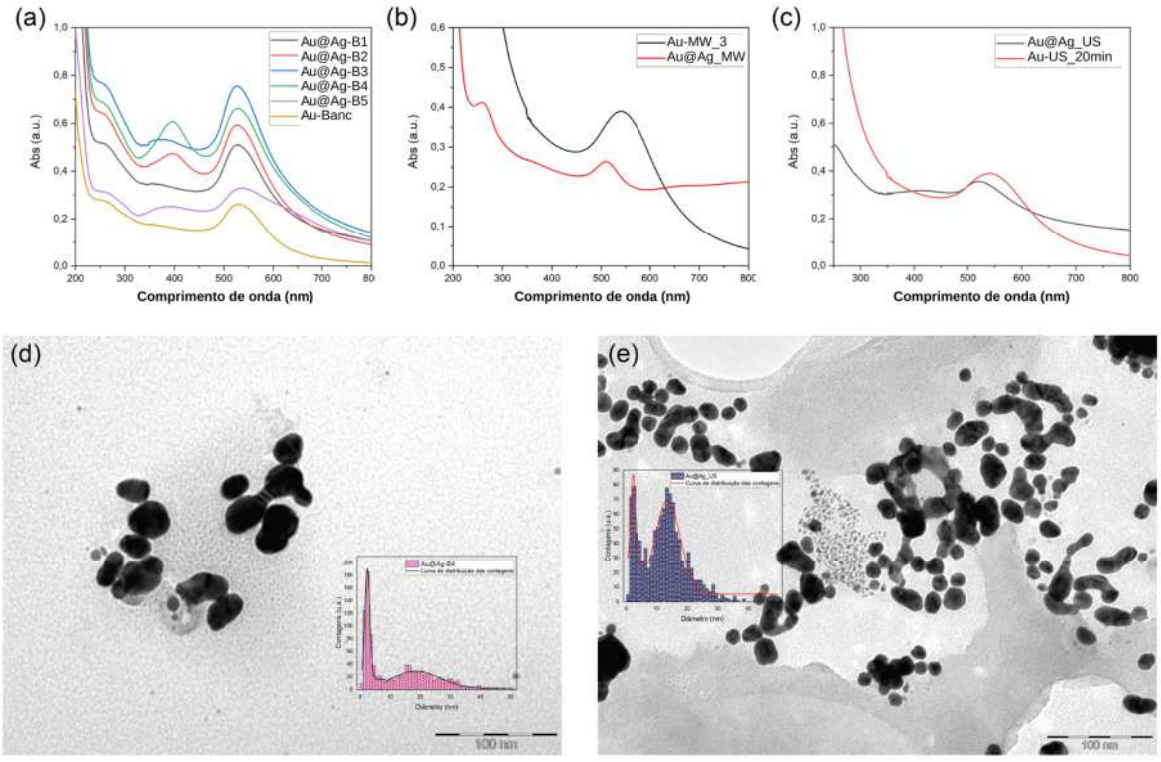
duas populações de nanopartículas. Não foram testados tempos maiores de reação pois não foi percebida diferença significativa na intensidade da banda em 280 nm entre os tempos de 11 e 20 minutos.

As imagens de MET corroboram com os dados inferidos por UV-vis, uma vez que mostram nanopartículas de maior tamanho e menor homogeneidade para a síntese em bancada (figura 27-b), um aumento da homogeneidade e redução do tamanho pela síntese em micro-ondas (figura 27-d) e a formação de duas populações para a síntese por ultrassom (figura 27-f), sendo uma com tamanho muito pequeno (maior parte apresentando de 1 nm a 3 nm) e a outra com distribuição um pouco mais larga, entre 10 e 16 nm. A redução no tamanho das nanopartículas é fundamental para a melhoria da atividade catalítica, uma vez que permite um aumento da área superficial e, com isso, a maior disponibilidade de sítios ativos de reação, conforme demonstrado na Tabela 3 (UMPIERRE; DEJESÚS; DUPONT, 2011). Além disso, uma maior homogeneidade no tamanho também está relacionada com a melhor atividade fotocatalítica. Dessa forma, a presença de duas populações ou distribuições largas de nanopartículas pode ser prejudicial para a atividade do sistema, uma vez que o tamanho está relacionado com o comprimento de onda no qual a nanopartícula é capaz de absorver energia e, consequentemente, com o potencial envolvido, que pode ou não ser favorável para o sistema.

Para as nanopartículas bimetálicas de prata-ouro (figura 28), foi testado o método de obtenção para as nanopartículas em bancada com base no trabalho de Misra, Singh e Gupta (2017), variando-se a concentração de borohidreto de sódio utilizada e a temperatura da solução de ouro. As análises de UV-vis permitiram identificar a formação da nanopartícula bimetálica pela formação de uma segunda banda de absorção na região em torno de 400 nm, referente à prata. Foi possível então perceber que a melhor condição para obtenção da bimetálica seria utilizando a solução de ouro em temperatura ambiente, 100 µL de nitrato de prata (7,1 $mmol \cdot L^{-1}$) e 100 µL de borohidreto de sódio (49 $mmol \cdot L^{-1}$). As outras condições incluíram o uso de solução de ouro a 115 °C e 200 µL de borohidreto de sódio. A amostra Au@Ag-B4, que apresentou melhor desempenho, teve a banda da prata com máximo em 396 nm e a banda do ouro em 527 nm, não havendo alteração dessa última em relação à solução precursora.

Na síntese por micro-ondas foi realizado o mesmo procedimento, sendo obtida a curva constante na figura 28-b. Essa amostra apresentou maior tendência à aglomeração em relação à amostra produzida em bancada, indicando a necessidade de maiores estudos sobre o efeito do uso do micro-ondas na estabilidade prolongada das nanopartículas. Isso foi observado pelas posições das bandas do UV-vis, uma vez que não foi possível observar a formação de banda em torno de 400 nm, mas sim uma banda em 510 nm, provavelmente relacionada à prata, e duas bandas na região mais próxima do vermelho, em 668 nm e 790 nm, provavelmente relacionadas à aglomeração das nanopartículas de ouro.

Figura 28: Gráficos de UV-vis das amostras de ouro-prata sintentizadas em bancada (a), por micro-ondas (b) e por ultrassom (c); e imagens e MET da amostra Au@Ag-B4 (d) e Au@Ag-US.



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, na síntese por ultrassom não foi possível obter as nanopartículas bimetálicas através da mesma metodologia. Assim foi utilizado um outro método onde borohidreto foi substituído por citrato em menor concentração e uma nova etapa de ultrassom foi adicionada. Os gráficos de UV-vis (figura 28-c) indicam a formação da nanopartícula bimetálica. A baixa intensidade da banda da

prata provavelmente está relacionada à formação de um *shell* de pequena espessura (RODRÍGUEZ-LEÓN et al., 2013). Os máximos de absorção observados foram em 415 nm para a prata e 522 nm para o ouro, indicando uma redução no tamanho das nanopartículas de ouro em relação às nanopartículas monometálicas (máximo em 528 nm). Adicionalmente à redução da intensidade da banda do ouro, há um indicativo de que o mecanismo de síntese seja de substituição galvânica.

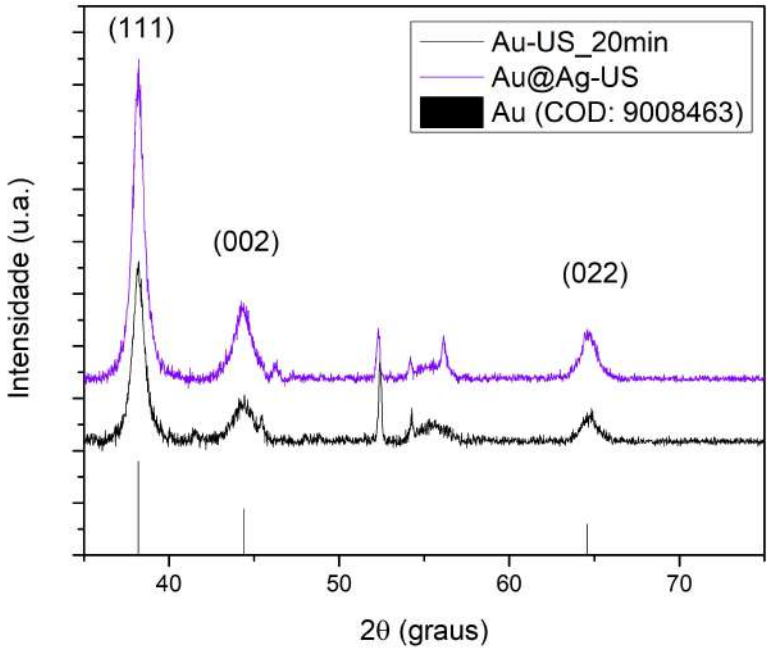
Analisando agora as figuras 28-d e e, vemos que em ambos os casos houve a formação de duas populações de nanopartículas. No entanto, esses fenômenos não devem ser vistos como similares, pelo que se descreve a seguir. No caso da nanopartícula sintetizada pelo método tradicional (em bancada), as nanopartículas-núcleo apresentavam tamanho médio 22 nm, com a distribuição de tamanhos iniciando em 8 nm. Assim, a presença de uma população de nanopartículas com diâmetro menor após a síntese das bimetálicas Au@Ag-B4 está relacionada à formação de uma segunda população de nanopartículas, que provavelmente é composta somente de prata, indicando que o método proposto não é efetivo para a formação adequada de nanopartículas do tipo *core-shell*.

Por outro lado, para as nanopartículas obtidas por ultrassom (Au@Ag-US), houve uma redução da proporção das contagens de nanopartículas nos diâmetros médios observados: as nanopartículas Au-US_20 apresentavam proporção de cerca de 10:1 entre os diâmetros médios de 3 nm e 14 nm (Tabela 3), respectivamente; enquanto as nanopartículas Au@Ag-US passaram a apresentar uma razão próxima a 1:1, além do alargamento da distribuição da segunda população, de maior diâmetro. Com isso é possível supor que as nanopartículas de ouro atuaram efetivamente como núcleo para a formação das nanopartículas *core-shell*. Assim, durante a segunda etapa de síntese, houve a cobertura com prata dos núcleos de ouro obtidos anteriormente, para formação de nanopartículas maiores, com o alargamento da distribuição dos diâmetros. Dessa forma as nanopartículas de ouro sintetizadas por ultrassom se mostraram mais efetivas para a formação de nanoestruturas do tipo bimetálicas de ouro-prata do que as nanopartículas sintetizadas em bancada.

Os dados de DRX obtidos para as amostras de ouro e ouro-prata sintetizadas por ultrassom são apresentados na Figura 29. As reflexões de Bragg características do ouro e da prata ocorrem em posições próximas, uma vez que

ambos apresentam a mesma estrutura cristalina e possuem propriedades similares. Apesar disso, era esperado o surgimento de picos adicionais ou o deslocamento da posição dos picos observados nas nanopartículas de ouro a partir da adição da prata. No entanto, não é possível perceber a formação de nenhuma das situações descritas, mas somente de um aumento na intensidade dos picos, em especial do pico referente ao plano (111). Esse comportamento é um indicativo de que não houve formação de liga metálica, mas possivelmente uma estrutura do tipo core-shell pode ter sido obtida, corroborando com os resultados de microscopia eletrônica.

Figura 29: Gráfico de DRX das nanopartículas de Ouro (Au-US_20min) e Ouro-Prata (Au@Ag-US).



Fonte: Autoria própria.

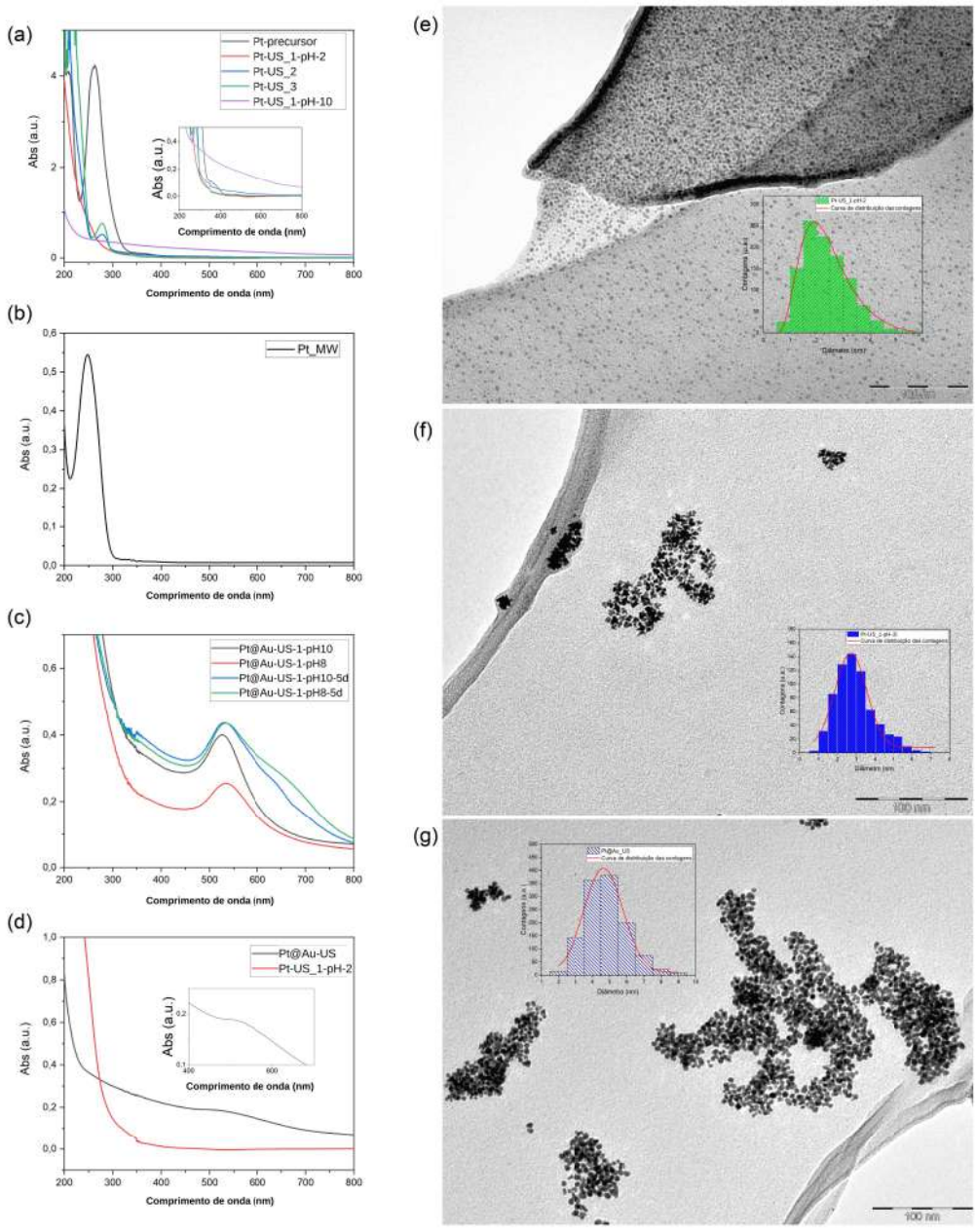
A figura 30, por sua vez, apresenta os gráficos de UV-vis e imagens de MET das nanopartículas à base de platina. Para a síntese da platina (figura 30-a) foi comparado inicialmente o efeito do agente redutor. Para isso foram utilizados ácido ascórbico (10 mmol L^{-1}, Pt-US_1) e ácido tânico (2 mmol L^{-1}, Pt-US_3), com base em trabalhos disponíveis na literatura (ATAEE-ESFAHANI *et al.*, 2010; BANERJEE; KUMARAN; SANTHANAM, 2015; ZHANG *et al.*, 2015). Ao Identificar que somente a amostra produzida com ácido ascórbico foi reduzida completamente, isto é, deixou de apresentar a banda em 264 nm, foi realizado um teste com menor

concentração de ácido (Pt-US_2). No entanto, também não foi possível identificar a redução completa da platina. Sendo assim, a amostra Pt-US_1 foi identificada como a mais adequada. Foi realizado então um teste de síntese ajustando-se o pH da solução precursora para 10, ao que também foi possível obter as nanopartículas desejadas. As amostras em pH 2 e 10, no entanto, apresentam diferenças nos gráficos de UV-vis. Em ambos os casos não é possível ver a banda de absorção da platina, uma vez que esta se encontra em valor abaixo de 200 nm, no entanto, para a amostra Pt-US-1_pH10 é possível observar um certo nível de absorção em todo o gráfico, sendo levemente maior na região UV e com uma tendência de aumento ao se aproximar do limite de detecção do equipamento em 200 nm.

Analisando as imagens de MET das nanopartículas de platina obtidas em diferentes pHs (Pt-US_1, figuras 30-e e f), é possível observar a influência do pH na forma e distribuição das nanopartículas obtidas. Para as nanopartículas obtidas em pH 2, há predominância de formato esférico e uma distribuição de tamanhos mais uniforme. Além disso, a curva de distribuição obtida não segue o formato de distribuição gaussiana, mas sim o log-normal, visto que não há uma simetria perfeita em relação ao ponto médio da curva. Por sua vez, as nanopartículas obtidas em pH 10 apresentaram perca de esfericidade, além de um diâmetro médio um pouco maior em relação às nanopartículas obtidas em pH 2. Isso pode estar relacionado à mudança da disponibilidade do agente redutor/estabilizante (ácido ascórbico) neste pH, conforme será discutido mais adiante.

Na figura 30-b é possível identificar o gráfico da amostra de platina obtida por micro-ondas. Após diversos testes para adaptação da metodologia de síntese por ultrassom para micro-ondas, os resultados de UV-vis demonstram que foi possível obter as nanopartículas por este método. Contudo, um leve ombro ainda pode ser observado na região de 400 nm, indicando a redução incompleta do sal de platina.

Figura 30: Espectros de UV-vis das amostras à base de platina: utilizando diferentes redutores usando ultrassom (a), obtida por micro-ondas (b), Pt@Au utilizando MESNa como estabilizante (c), Pt@Au utilizando citrato e sódio como estabilizante (d); Imagens de MET das amostras Pt-US_1-pH2 (e), Pt-US-1_pH10 (f), Pt@Au-US (g).



Fonte: Autoria própria.

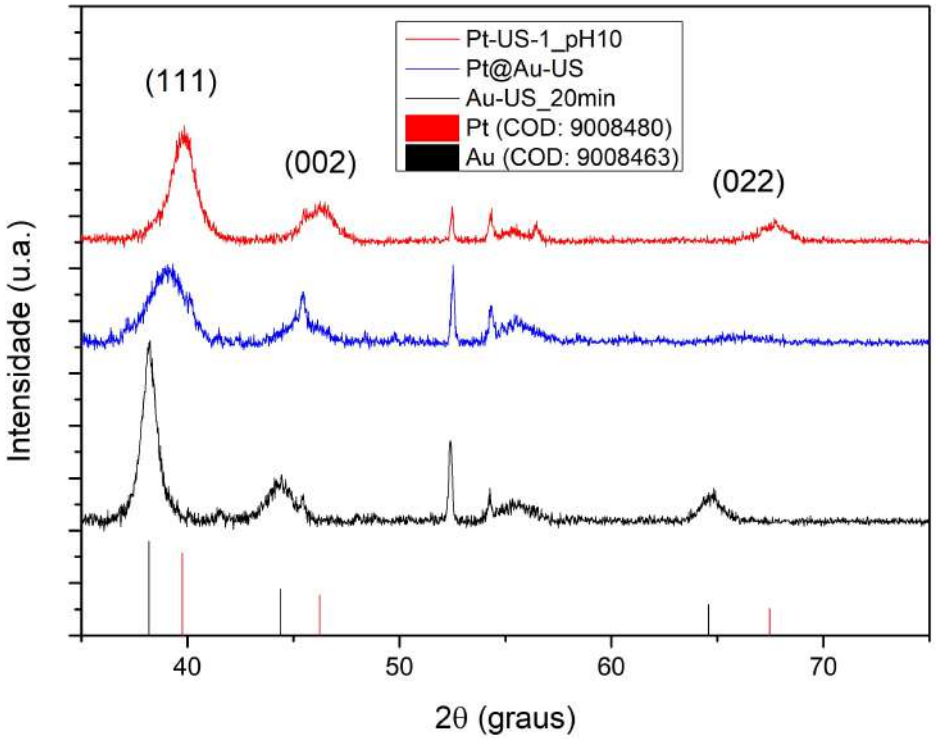
Para a síntese das nanopartículas bimetálicas de platina-ouro foram realizados diferentes testes. Inicialmente tentou-se utilizar o mercaptoetanossulfonato de sódio como agente protetor para aumento da estabilidade, uma vez que o ouro sofreu redução imediata ao entrar em contato com o ácido ascórbico na concentração utilizada. No entanto, a estabilidade das

soluções foi perdida após alguns dias, conforme demonstrado na figura 30-c pelo alargamento das bandas de UV-vis após 5 dias. No teste seguinte utilizou-se citrato de sódio como estabilizante, em uma proporção similar à utilizada nos núcleos de ouro obtidos anteriormente, ao que foi possível obter as nanopartículas bimetálicas desejas, como pode ser visto na figura 30-d. Essas nanopartículas apresentam um leve ombro em 516 nm, indicando a formação de uma camada extra-fina de ouro na superfície das nanopartículas de platina. Não foram feitos testes para as nanopartículas bimetálicas de platina-ouro por micro-ondas pois foi identificado pelos testes eletroquímicos que as nanopartículas obtidas por ultrassom seriam mais favoráveis às reações fotocatalíticas desejadas.

As análises de MET das nanopartículas bimetálicas de platina-ouro obtidas por ultrassom (figura 30-g) demonstraram a obtenção de uma distribuição homogênea de tamanho, com baixa dispersão em torno da média e sem presença de segunda população. Além disso, o aumento do diâmetro médio das nanopartículas quando comparado ao diâmetro das nanopartículas de platina pura sugere a formação de uma camada superficial de ouro sobre o núcleo de platina, numa configuração favorável para a transferência eletrônica entre os átomos envolvidos. Apesar do aumento no diâmetro, não houve mudanças significativas na morfologia em relação às nanopartículas Pt-US_1-pH10.

Os gráficos de DRX obtidos para as amostras Pt-US-1_pH10 e Pt@Au-US são mostrados na figura 31 em comparação com a amostra Au-US_20min. Diferente do observado para as nanopartículas Au@Ag-US, para as nanopartículas bimetálicas Pt@Au-US foi possível observar um deslocamento nas reflexões de Bragg com relação às nanopartículas semente (Pt-US-1_pH10). Além disso, esse deslocamento foi intermediário com relação à posição das reflexões para o ouro e para a platina, representados no gráfico tanto pelas nanopartículas sintetizadas quanto pelas suas respectivas fichas cristalográficas, indicando a formação de liga metálica. As ligas apresentam propriedades intermediárias entre os metais de origem, sendo sua formação uma ferramenta amplamente utilizada em diversos ramos e áreas da tecnologia por possibilitar a melhoria de propriedades com redução de custos.

Figura 31: Gráfico de DRX das amostras Au-US_20min, Pt@Au-US e Pt-US-1_pH10.



Fonte: Autoria própria.

Em todos os casos descritos, as diferenças observadas nos formatos das curvas de UV-vis e, consequentemente, de tamanho e distribuição das nanopartículas, ocorrem devido às diferenças intrínsecas aos métodos utilizados e às velocidades dos processos de nucleação e crescimento. Na síntese química tradicional e acelerada por micro-ondas, a nucleação ocorre a altas temperaturas após a adição do agente redutor, enquanto o crescimento se dá durante o resfriamento. Assim, a diferença nesses dois métodos estará essencialmente nas taxas de resfriamento. Uma vez que o resfriamento no método por micro-ondas é melhor controlado, ocorrendo a uma taxa elevada, é esperada uma maior homogeneidade na distribuição de tamanhos, bem como um menor valor médio para o diâmetro das nanopartículas em comparação com a amostra obtida em bancada, o que será demonstrado mais adiante pelos resultados de microscopia.

Por outro lado, no método por ultrassom, a sonicação produzirá a formação de radicais oxidantes e redutores a partir da formação das bolhas. Os radicais primários gerados pelas bolhas reagirão com a solução e promoverão a formação

de novos radicais, provocando a continuidade da reação (SRINOI *et al.*, 2018). Além disso, em ambos os casos estudados foi observado que a síntese por ultrassom favoreceu a formação da bimetálica. Isso pode estar associado ao menor tamanho obtido para as amostras-núcleo sintetizadas por ultrassom, o que reduziu a barreira energética necessária para a formação do nancompósito, uma vez que partículas menores possuem maior reatividade (maior área superficial).

Observando os dados apresentados na Tabela 3 é possível perceber a correlação inversa entre o tamanho das nanopartículas e o percentual de átomos superficiais. Além disso, para uma análise melhor aplicada é necessário considerar a proporção entre as duas populações em cada amostra. Assim, por exemplo, para as nanopartículas de ouro e ouro-prata sintetizadas por ultrassom (Au-US_20 e Au@Ag-US), apesar de, a princípio, os dados não parecerem tão diferentes, ao considerarmos as proporções entre as duas populações vemos que houve uma redução significativa dos sítios ativos superficiais disponíveis, uma vez que a quantidade percentual de nanopartículas com maior tamanho é bem maior para a amostra bimetálica do que para a primeira.

Tabela 3: Dados obtidos para as nanopartículas a partir das imagens de MET: diâmetro médio, número de átomos/partícula (Gn), número de átomos superficiais (Sn) e % de átomos superficiais.

Amostra	**Diâmetro médio (nm)**	**Gn**	**Sn**	**% átomos superficiais**
Au-Banc	22 ± 8	315.430	20.312	6,44
Au-MW_3	12 ± 2	50.442	5.872	11,64
Au-US_20 (população 1)	3 ± 2	725	304	41,91[1]
Au-US_20 (população 2)	14 ± 4	91.966	8.831	9,60
Au@Ag-B4 (população 1)	3 ± 1	814	331	40,60[1]
Au@Ag-B4 (população 2)	21 ± 8	296.710	19.492	6,57
Au@Ag-US (população 1)	3 ± 1	917	360	39,29[1]
Au@Ag-US (população 2)	16 ± 6	117.922	10.450	8,86
Pt-US_1-pH2	2,2 ± 0,9	367	184	50,18
Pt-US_1-pH10	3 ± 1	904	356	39,45[1]
Pt@Au-US	5 ± 1	3.660	963	26,32

Fonte: Autoria própria.

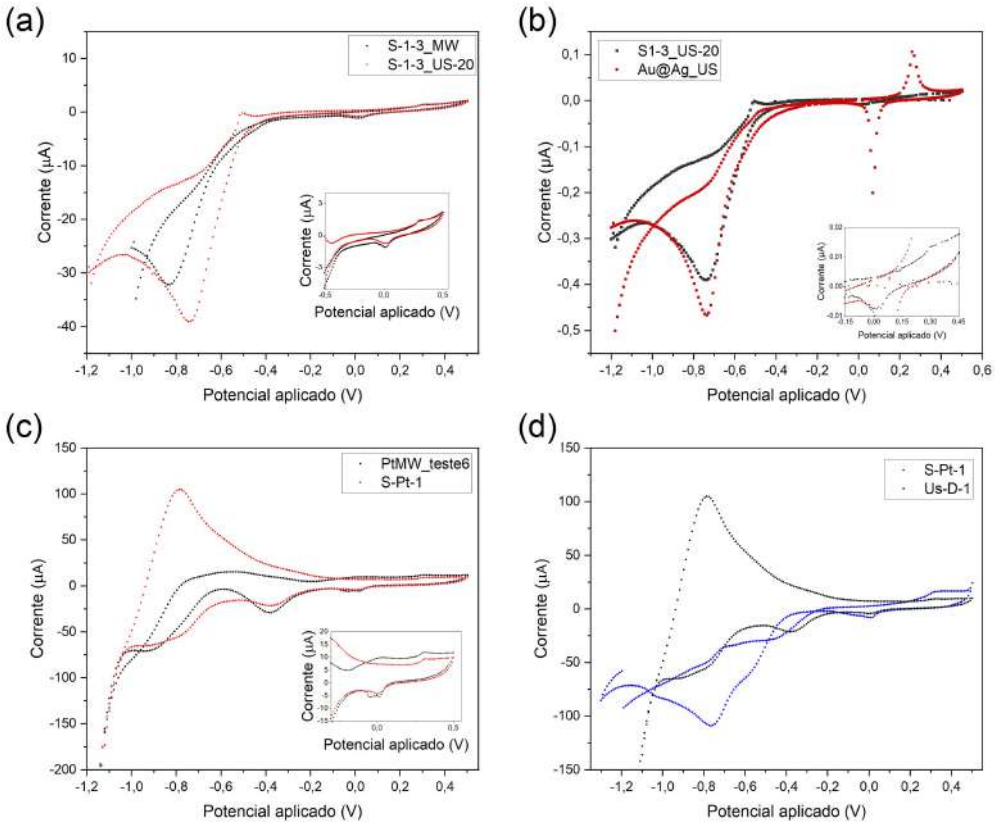
1 A diferença nos valores de área superficial para estas nanopartículas, apesar de os diâmetros apresentados na tabela serem os mesmos, se dá pois os cálculos foram realizados utilizando 4 casas decimais e a tabela apresentou apenas os algarismos significativos considerando-se o desvio-padrão obtido para cada amostra.

Por outro lado, para as nanopartículas de ouro e ouro-prata sintetizadas pelo método tradicional em bancada, apesar do aumento do número de sítios ativos superficiais, visto pela formação de uma segunda população de nanopartículas, com menor tamanho, não é possível inferir que o aumento da área superficial tenha benéfico para essa amostra, visto que esse essas nanopartículas provavelmente não apresentam uma estrutura do tipo *core-shell*, sendo possível que neste caso a bimetálica sequer tenha sido formada. Por sua vez, a redução do número de sítios ativos observada nas nanopartículas de Pt-Au está relacionada somente ao maior tamanho das partículas em relação ao tamanho do núcleo, indicando que o mecanismo de síntese ocorre por deposição, e seus efeitos na fotoatividade das nanopartículas serão estudados a seguir.

Para verificar a atividade das amostras estudadas para realização de reações de oxidação e redução, foram realizados testes de voltametria cíclica em solução de NaOH 1 mol L^{-1}. Os resultados obtidos são apresentados na figura 32. Esses dados são importantes pois a curva de voltametria permite extrair informações sobre a facilidade de realização das reações de oxirredução: quando os eventos são deslocados no sentido negativo na curva de varredura anódica e no sentido positivo na curva de varredura catódica, eles apresentam maior facilidade de ocorrência. Analisando os dados da figura 32-a, vemos que as nanopartículas de ouro sintetizadas por ultrassom apresentaram um melhor desempenho em relação às nanopartículas sintetizadas por micro-ondas, uma vez que promoveram o deslocamento do pico principal de varredura catódica de -0,83 V para -0,73 V. Isso indica que a amostra Au-US_20 possui maior atividade para atuação como cocatalisadora do que a amostra Au-MW_3.

Por sua vez, a amostra contendo nanopartículas bimetálicas, Au@Ag-US, apresentou também o pico catódico em -0,73 V, além do pico catódico de 0,0 V deslocado para a direita (0,07 V) e com intensidade bem mais significativa, sendo um indicativo de que essa amostra terá maior atividade para a realização das reações. Em relação à varredura anódica, a amostra de bimetálica apresentou também o deslocamento do pico para a esquerda (de 0,29 para 0,26), além da maior intensidade, indicando uma maior atividade também para reações de oxidação.

Figura 32: Gráficos de voltametria cíclica das nanopartículas de ouro (a), ouro-prata (b), platina (c) e platina-ouro (d) obtidas pelos diferentes métodos estudados.



Fonte: Autoria própria

Diante dos resultados apresentados é possível perceber que a metodologia de síntese por ultrassom é mais favorável para a formação das nanopartículas propostas. Dessa forma, são apresentados a seguir os mecanismos de síntese propostos para este método para cada nanopartícula estudada.

Mecanismo síntese nanopartículas de ouro por citrato assistida por ultrassom (baseado em AGUNLOYE et al., 2018):

Etapa 1: conversão do citrato

$Na_3Ct \rightarrow 3Na^+ + Ct^{3-}$

$Ct^{3-} + H^+ \rightleftarrows CtH^{2-}$; $1/K_{R3}$

$CtH^{2-} + H^+ \rightleftarrows CtH_2^-$; $1/K_{R2}$

$CtH_2^- + H^+ \rightleftarrows CtH_3$; $1/K_{R1}$

Nesta etapa o ultrassom atua acelerando a cinética de reação pela formação de radicais.

Etapa 2-a: formação do núcleo de ouro

$2HAuCl_4 \rightarrow 2H^+ + 2AuCl_4^-$

$2AuCl_4^- + 3(CH_2COOH)_2C(OH)COO^- \rightarrow$

$2Au^0 + 8Cl^- + 3(CH_3)_2C{=}O + 9CO_2 + 3H^+$

Nesta etapa o ultrassom atua acelerando a cinética de reação pela formação de radicais.

Etapa 2-b: passivação

$AuCl^{4-} + H_2O \rightarrow AuCl_3(OH)^-_{(aq)} + HCl$

Nesta etapa o ultrassom atua acelerando a cinética de reação pela formação de radicais.

Etapa 3: crescimento

$2AuCl_3(OH)^-_{(aq)} + 3\,(CH_2COOH)_2C(OH)COO^- \xrightarrow{\text{(na superfície da partícula)}}$

$2\,Au + 6Cl^- + 2\,OH^- + 3(CH_3)_2C{=}O + 9CO_2$

Nesta etapa o ultrassom atua quebrando as partículas maiores pelo efeito de cavitação, impedindo o crescimento demasiado dos materiais obtidos.

Mecanismo síntese nanopartículas de prata por citrato assistida por ultrassom (baseado em RASHID; BHUIYAN; QUAYUM, 2013) :

$28Au + 4Ag^+ + C_6H_5O_7Na_3 + 2H_2O \rightarrow 4Au_7Ag^0 + C_6H_5O_7H_3 + 3Na^+ + H^+ + O_2\uparrow$

A proporção entre os átomos de ouro e prata foi estimada a partir dos diâmetros médios das nanopartículas medidas através das imagens de MET (nanopartícula de ouro em relação à nanopartícula bimetálica). Um valor mais preciso requer a análise por outras técnicas.

Mecanismo síntese nanopartículas de platina por ácido ascórbico assistida por ultrassom (baseado em ATAEE-ESFAHANI et al., 2010 e MEHROTRA; AGRAWAL; MUSHRAN, 1970):

Etapa 1: Equilíbrio do ácido ascórbico

$C_6H_8O_6 \rightleftarrows C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$

Etapa 2: Redução da platina

$H_2PtCl_6 \rightarrow 2H^+ + [PtCl_6]^{2-}$

$[PtCl_6]^{2-} + C_6H_8O_6 \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^- + C_6H_6O_6 + 2H^+$

$[PtCl_4]^{2-} + 2C_6H_8O_6 \rightarrow 4Pt + 4Cl^- + 2C_6H_6O_6 + 42H^+$

O maior valor do pH desloca o equilíbrio do ácido ascórbico para a direita, disponibilizando mais espécies redutoras para promover a síntese das nanopartículas de platina.

Finalmente, na bimetálica platina-ouro o citrato vai atuar como na etapa 3 da síntese de ouro, promovendo a formação da casca de ouro na superfície da platina.

6.2 Síntese de Nanotubos

A formação dos nanotubos de Dióxido de Titânio está representada na figura 33. Na figura 33-a é possível identificar a curva de anodização obtida durante a síntese do TiO_2. Nela podemos identificar as três etapas características da formação dos nanotubos: formação do óxido (I), dissolução do óxido formado pelos íons fluoreto (II) e equilíbrio entre formação e dissolução do óxido (III). É importante destacar que a dissolução do óxido pelo fluoreto ocorre de forma controlada a partir do potencial aplicado e de parâmetros como viscosidade da solução, permitindo assim a formação dos nanotubos de maneira controlada. As etapas (I) e (II) são, dessa forma, responsáveis pela formação dos poros, enquanto a etapa (III) é responsável pelo crescimento do tubo. Assim, quanto maior o tempo de anodização, maior será o comprimento do nanotubo obtido.

A formação dos nanotubos de TiO_2 em eletrólito contendo íons fluoreto é descrita pelas equações 12 a 15 a seguir. Assim, temos que as equações 12 e 13 correspondem à etapa I descrita anteriormente, enquanto as equações 14 e 15 se referem à etapa II. O equilíbrio entre ambas as reações apresentadas é observado na etapa III, de crescimento dos nanotubos. Essas reações ocorrem devido à

formação de um campo elétrico interno em virtude do potencial aplicado entre os eletrodos (SOARES, 2017).

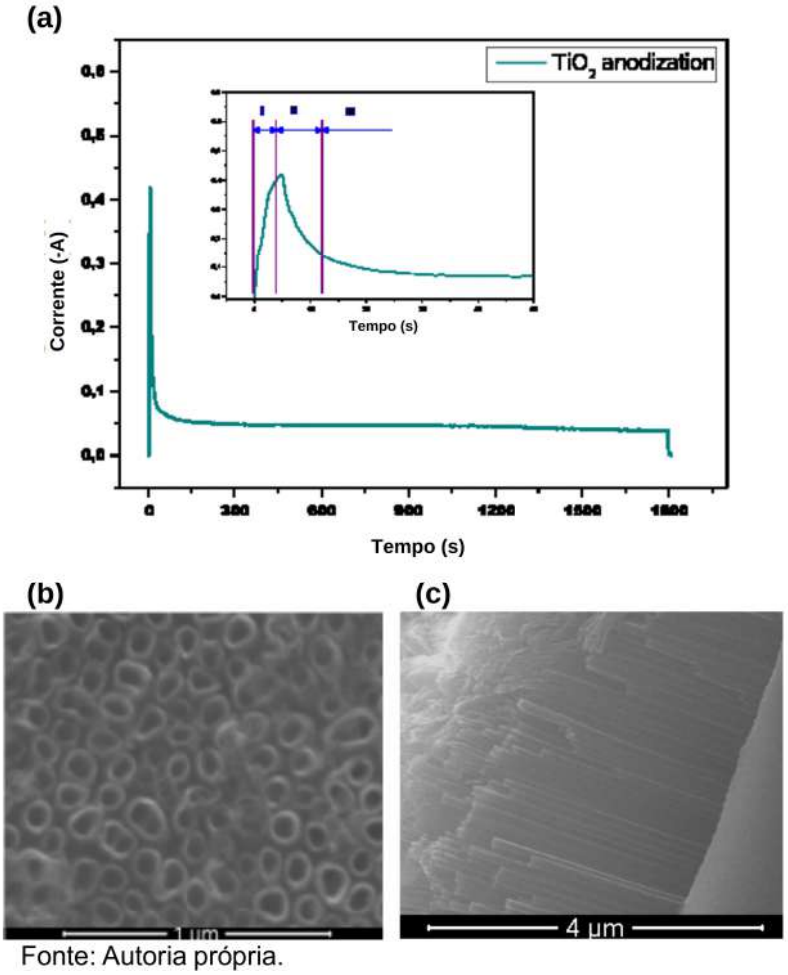
Eq. 12 $Ti \rightarrow Ti^{+4} + 4e^{-}$

Eq. 13 $Ti^{+4} + H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^{+}$

Eq. 14 $TiO_2 + 6F^{-} + 4H^{+} \rightarrow [TiF_6]^{-2} + 2H_2O$

Eq. 15 $Ti^{+4} + 6F^{-} \rightarrow [TiF_6]^{-2}$

Figura 33: Formação dos nanotubos de dióxido de titânio: curva de anodização - corrente em função do tempo (a), imagens de MEV do topo (b) e seção transversal (c).



Fonte: Autoria própria.

A queda abrupta observada na densidade de corrente é função da baixa densidade de corrente do óxido formado nos primeiros 5 segundos após a aplicação do potencial (etapa 1) (SOARES, 2017), onde a densidade de corrente cai para aproximadamente -400 mA, está relacionada à baixa condutividade do

óxido formado, que reduz a passagem de corrente elétrica. A seguir, os íons fluoreto passam a interagir com a camada formada, iniciando a formação dos pites, que provoca o aumento da densidade de corrente (de -400 mA para -100 mA) pela liberação de novas superfícies ativas para oxidação (titânio metálico) após a corrosão do óxido. A partir de então a curva tende a uma estabilização, onde a corrente obtida está relacionada ao equilíbrio entre os processos de formação e dissolução do óxido para obtenção dos nanotubos.

Assim, podemos observar na figura 33-b e c as imagens de MEV dos nanotubos de TiO_2 obtidos por este processo. É possível perceber o crescimento verticalmente orientado dos nanotubos sobre a placa de titânio, característico do processo utilizado, bem como a uniformidade dos tubos obtidos. O diâmetro médio obtido para os nanotubos com os parâmetros utilizados foi de 93 ± 17 nm e o comprimento de 3,4 ± 0,3 µm (Tabela 4). Esses dados são de grande importância para a atividade catalítica dos nanotubos, visto que diâmetros muito pequenos podem dificultar a passagem da solução de sacrifício para o seu interior e diâmetros muito grandes indicam uma menor quantidade de tubos e, assim, menor número de sítios ativos de reação. O comprimento dos tubos também é um fator relevante, pois tubos pequenos implicam em menor área superficial, mas um grande comprimento aumenta muito a resistência à passagem de corrente, podendo reduzir a eficiência do material. Dessa forma, vemos que é necessário um equilíbrio para a melhoria das propriedades obtidas.

Estruturas nanotubulares são de grande interesse em sistemas fotocatalíticos por possibilitarem o aumento da área superficial, com a possibilidade de uso das superfícies interna e externa do tubo como sítio para realização das reações de fotocatálise (TEO, B. K.; SLOANE, N. J. A., 1985).

Tabela 4: Parâmetros morfológicos obtidos para os nanotubos de TiO_2.

Amostra	**Comprimento médio NTs (µm)**	**Diâmetro médio NTs (nm)**
TiO_2 NTs	3,4 ± 0,3	93 ± 17

Fonte: Autoria própria.

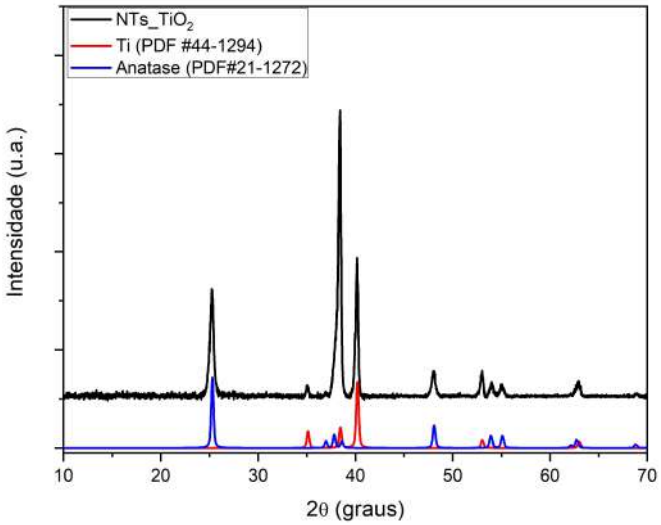
O gráfico de DRX dos nanotubos de TiO_2 (figura 34) indicam a formação da fase anatase. Isso implica dizer que o tratamento térmico utilizado forneceu tempo e temperatura suficientes para que ocorresse a movimentação atômica no interior

do sólido, de forma que os átomos de Titânio e Oxigênio, antes desordenados, passassem a ocupar posições bem definidas formando uma rede cristalina com ordem em longo alcance. Esse movimento ocorre de forma difusional e o coeficiente de difusão tem relação direta com a temperatura, dada pela fórmula:

Eq. 16 $$D = D_0 e^{(-Q_d/RT)}$$

Onde D é o coeficiente de difusão, D_0 é uma constante que depende do material (dada em m_2/s), Q_d é a energia de ativação para a difusão (J/mol ou eV/átomo), R é a constante dos gases ideais 8,31 J/mol K ou 8,62 x 10^{-5} eV/átomo K) e T é a temperatura em Kelvin (CALLISTER JR., 2007).

Figura 34: Gráfico de GI-DRX da amostra de Nanotubos de TiO_2.



Fonte: Autoria própria.

A presença da fase anatase é de grande interesse devido à sua maior atividade fotocatalítica em relação às outras fases do TiO_2. Sendo assim, a detecção desta fase em detrimento das outras (rutilo e brookita) foi considerada satisfatória. Essa fase apresenta melhor atividade devido à transição indireta entre as bandas de energia, o que faz com que seus portadores de carga tenham maior tempo de vida e, assim, estejam disponíveis por mais tempo para reação (LUTTRELL et. al, 2015).

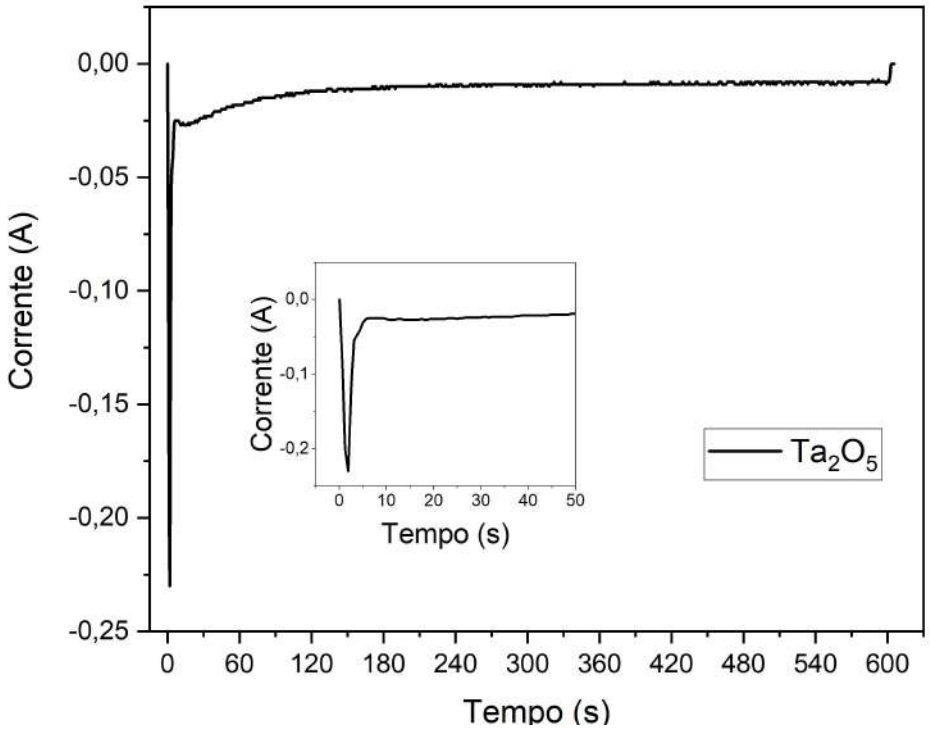
A curva obtida durante a anodização da chapa de Tântalo está apresentada na figura 35. Na figura, assim como para o Titânio, é possível visualizar as três etapas de formação dos nanotubos, identificadas pelos números (I), (II) e (III) no gráfico. As equações de formação dos nanotubos de Ta_2O_5 a partir do Tântalo

metálico em eletrólito contendo íons fluoreto estão descritas a seguir, de forma resumida:

Eq. 17 $$Ta + 5\,H_2O \rightarrow Ta_2O_5 + 10\,H^+ + 10\,e^-$$

Eq. 18 $$Ta_2O_5 + 10\,H^+ + 14\,F^- \rightarrow 2[TaF_7]^{-2} + 5\,H_2O$$

Figura 35: Curva de anodização da folha de tântalo para obtenção dos nanotubos de Ta_2O_5.



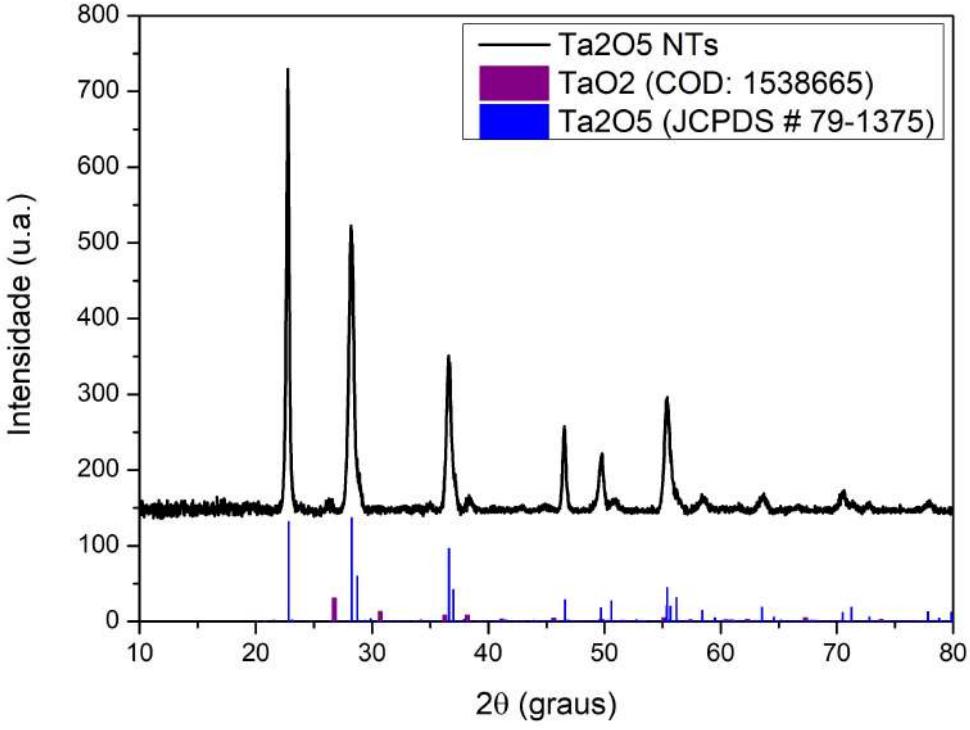
Fonte: Autoria própria.

Não foi possível a realização das análises de microscopia eletrônica em tempo hábil devido às condições operacionais dos equipamentos disponíveis, em virtude da pandemia do Sars-cov-2. No entanto, é possível inferir sua formação com base em trabalhos anteriores realizados tanto em outros laboratórios (GONÇALVES, 2012), quanto no grupo da Dr.ª Machado (SALES, 2018), em que a reprodutibilidade da curva de anodização com valores de densidade de corrente suficientemente altos, como os obtidos, possibilitam afirmar a sua formação.

Análise de DRX permitiu identificar a conversão da estrutura amorfa do Ta_2O_5 obtido por anodização para uma estrutura cristalina. Com base em trabalhos anteriores, para os parâmetros de tratamento utilizados é esperada a obtenção da

fase ortorrômbica (SALES, 2018). É importante ressaltar a necessidade de uso de atmosfera inerte para realização de tratamentos térmicos do Ta_2O_5 suportado na chapa de Tântalo quando se utiliza temperaturas superiores a 500 °C. Isso se deve ao fato de o Tântalo sofrer fragilização pelo oxigênio através da formação de trincas e poros na sua estrutura interna, o que reduz a resistência mecânica do metal (CHANDRASEKHARAN *et al.*, 2005). O resultado obtido é demonstrado na Figura 36, onde é possível observar que o tratamento térmico não converteu totalmente os nanotubos formados na fase ortorrômbica do Ta_2O_5 (JCPDS #79-1375), apresentando ainda uma pequena quantidade da fase tetragonal TaO_2. Tal resultado pode indicar a necessidade de maior energia para conversão de fase em amostras suportadas ou uma influência da atmosfera inerte no processo de conversão de fase, que pode ter provocado uma menor disponibilidade de oxigênio na superfície do material, provocando defeitos de oxigênio, visto que era esperada uma conversão total para a fase ortorrômbica uma vez que isto foi observado em trabalhos anteriores seguindo parâmetros similares de tratamento térmico (SALES, 2018).

Figura 36: Gráfico de DRX dos nanotubos obtidos a partir da anodização do Tântalo metálico após tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

6.3 Formação dos nanocompósitos

O estudo da formação dos nanocompósitos foi iniciado com um planejamento fatorial das condições de deposição das nanopartículas, conforme descrito na metodologia. Para o estudo foram utilizadas as nanopartículas de platina obtidas por ultrassom, visto que esta metodologia foi a primeira a ser otimizada. Para as condições de deposição foram estudados (A) o método de deposição (*in situ* ou pós-síntese), (B) a ordem de tratamento térmico (antes ou após a deposição das nanopartículas) e (C) o pH da solução (2 ou 10). A descrição do design experimental e os resultados obtidos estão dadas nas figuras 37, 38, 39, 40 e 41 a seguir.

A realização desse estudo teve como foco a formação dos nanocompósitos à base de TiO_2. A formação desse material ocorre a partir das hidroxilas presentes na superfície das chapas de titânio anodizadas, grupo funcional que podem interagir com as nanopartículas sintetizadas.

Assim, para as nanopartículas de ouro e platina-ouro, sugere-se a seguinte reação:

$$2\,Au + 3(CH_3)_2C{=}O + OH^- \rightarrow 2\,Au + 3(CH_3)_2CHOO^-$$

Para as nanopartículas de ouro-prata, é sugerida a reação abaixo:

$$4Au_7Ag^0 + C_6H_5O_7H_3 + OH^- \rightarrow 4Au_7Ag^0 + C_6H_5O_7H_2^- + H_2O$$

E para as nanopartículas de platina, sugere-se:

$$4Pt + 2C_6H_6O_6 + OH^- \rightarrow 4Pt + 2C_6H_5O_6^- + H_2O$$

Dessa forma, sugere-se que os nanocompósitos serão formados majoritariamente a partir da reação entre os grupos hidroxilas remanescentes da síntese dos nanotubos com os estabilizantes das nanopartículas sintetizadas.

No modelo estudado no planejamento fatorial, o resultado apresentado consiste na fotocorrente gerada pelos fotoeletrodos a -0,2 V vs Ag/AgCl, sendo buscada a maximização da fotocorrente para melhoria da atividade fotocatalítica. A tabela utilizada para construção do design de experimentos está apresentada no

Anexo 3, onde também são mostradas as fotocorrentes obtidas. A análise de variância (figura 37) trás os dados do Valor-P para os fatores estudados. De maneira simplificada, o Valor-P indica a probabilidade de que o resultado visto não seja aplicável para toda a população: quanto maior o Valor-P, maior essa probabilidade (SELLKE, BAYARRI, BERGER; 2001). Com isso, vemos que os fatores A, C e as interações A*B e A*C (em menor grau), analisados de forma isolada, têm os resultados de fotocorrente com maiores alterações devido a fatores externos do que às alterações sofridas em seus parâmetros de controle.

Figura 37: Resultados do design de experimentos.

Regressão Fatorial: Resultado versus A; B; C

Análise de Variância

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	7	8842,1	1263,16	6,00	0,000
Linear	3	2153,7	717,88	3,41	0,034
A	1	19,4	19,44	0,09	0,764
B	1	2133,7	2133,68	10,14	0,004
C	1	0,5	0,54	0,00	0,960
Interações de 2 fatores	3	3803,1	1267,71	6,02	0,003
A*B	1	1,5	1,51	0,01	0,933
A*C	1	327,2	327,17	1,55	0,225
B*C	1	3474,4	3474,44	16,51	0,000
Interações de 3 fatores	1	2885,3	2885,34	13,71	0,001
A*B*C	1	2885,3	2885,34	13,71	0,001
Erro	24	5052,0	210,50		
Total	31	13894,1			

Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj)	R2(pred)
14,5086	63,64%	53,03%	35,36%

Coeficientes Codificados

Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		11,42	2,56	4,45	0,000	
A	1,56	0,78	2,56	0,30	0,764	1,00
B	-16,33	-8,17	2,56	-3,18	0,004	1,00
C	-0,26	-0,13	2,56	-0,05	0,960	1,00
A*B	-0,43	-0,22	2,56	-0,08	0,933	1,00
A*C	-6,40	-3,20	2,56	-1,25	0,225	1,00
B*C	-20,84	-10,42	2,56	-4,06	0,000	1,00
A*B*C	18,99	9,50	2,56	3,70	0,001	1,00

Equação de Regressão em Unidades Não codificadas

Resultado = 11,42 + 0,78 A - 8,17 B - 0,13 C - 0,22 A*B - 3,20 A*C - 1

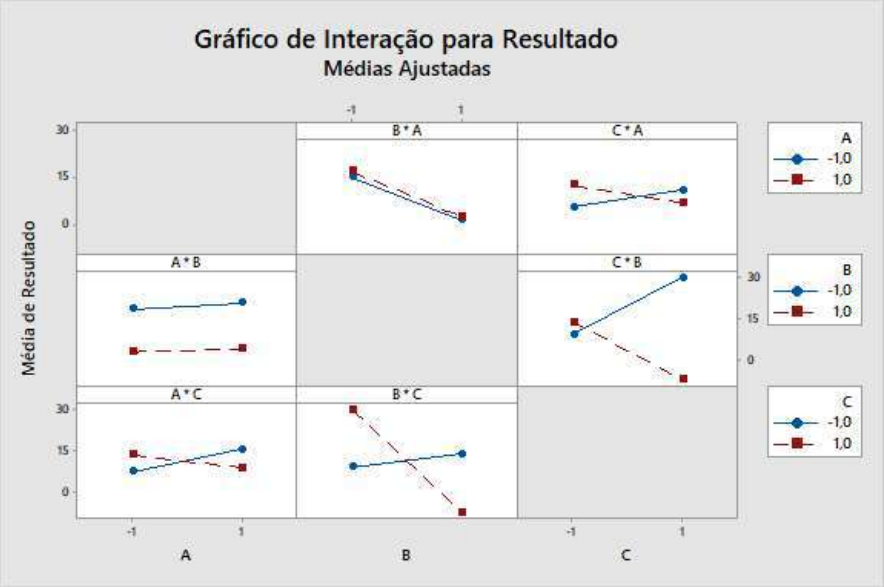
Fonte: Autoria própria. Obtido com auxílio do software Minitab18.

A figura 38 apresenta o gráfico de interação entre os efeitos das variáveis. Gráficos cujas linhas são concorrentes indicam que há interação entre os efeitos,

enquanto os gráficos cujas linhas são paralelas indicam que não ocorre interação entre os efeitos. Dessa forma, vemos que ocorre interação entre os efeitos A*C/C*A e C*B/B*C. Uma vez que essas interações são significativas, sua análise é feita apenas através da interação, e não de forma individual, visto que o comportamento de uma variável é influenciado pela presença da outra (MAYER).

Além disso, podemos verificar na figura 39 o gráfico de pareto dos efeitos observados. Esse gráfico é importante pois indica a relevância de um (ou mais) efeito frente aos demais. Ao analisarmos o gráfico, vemos que as interações B*C e A*B*C, bem como o efeito B, apresentam maior relevância para modificações na resposta obtida. Uma vez que a interação entre os três fatores apresentou alta influência nos resultados, é necessário considerar os efeitos conjuntos das três variáveis estudadas para obter um resultado melhorado.

Figura 38: Gráfico de interação entre os efeitos das variáveis.

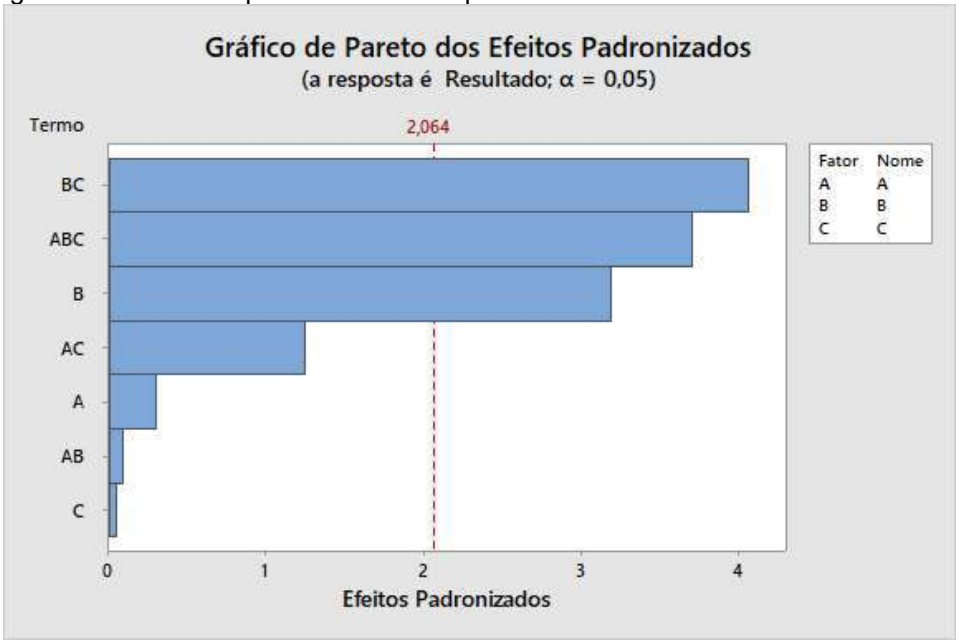


Fonte: Autoria própria. Obtido com auxílio do software Minitab18.

Analisando agora a figura 40, vemos o estudo de otimização do resultado esperado (fotocorrente gerada) a partir dos dados inseridos anteriormente. O modelo estabelecido a partir da equação presente na figura 37 permitiu identificar que o máximo valor seria obtido para os parâmetros setados A = -1, B = -1 e C = 1, isto é, adsorção *in situ*, tratamento térmico antes da adsorção e pH 10. A figura 41 apresenta o gráfico de otimização do resultado, indicando as variáveis estudadas e

as condições otimizadas obtidas, bem como o valor máximo de fotocorrente esperado ao se produzir amostras com base nos parâmetros descritos.

Figura 39: Gráfico de pareto dos efeitos para os resultados de fotocorrente obtidos.



Fonte: Autoria própria. Obtido com auxílio do software Minitab18.

Figura 40: Otimização da resposta de fotocorrente através do design de experimentos.

Otimização da Resposta: Resultado

Parâmetros

Resposta	Meta	Inferior	Alvo	Superior	Peso	Importância
Resultado	Máximo	-48,64	200		1	1

Solução

Solução	A	B	C	Resultado Ajuste	Desirability Composta
1	-1	-1	1	41,57	0,362814

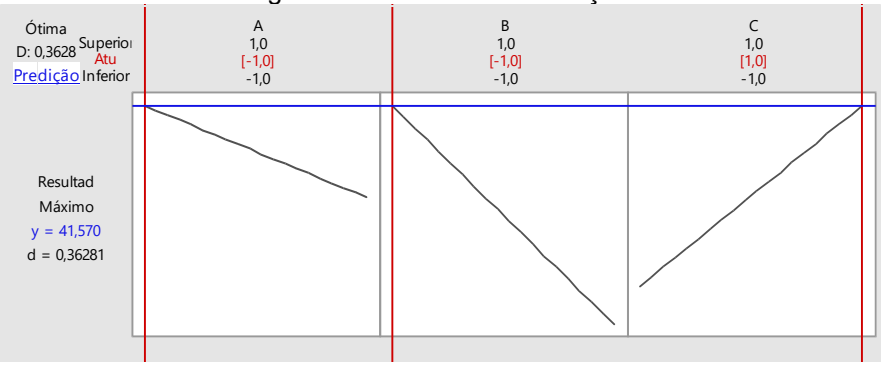
Predição de Múltiplas Respostas

Variável	Configuração
A	-1
B	-1
C	1

Resposta	Ajuste	EP do Ajustado	IC de 95%	IP de 95%
Resultado	41,57	7,25	(26,60; 56,54)	(8,09; 75,05)

Fonte: Autoria própria. Obtido com auxílio do software Minitab18.

Figura 41: Gráfico de otimização.



Fonte: Autoria própria. Obtido com auxílio do software Minitab18.

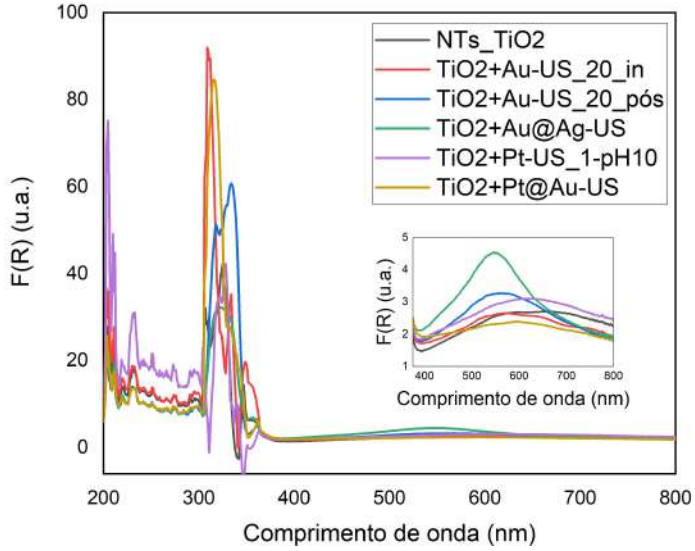
A continuação do modelo estatístico permitiu a montagem da equação de regressão, realizada a partir dos dados informados. Essa equação é importante pois permite a realização de outros estudos, como a otimização do resultado, que será detalhada mais adiante.

Após esse estudo deu-se início à montagem das outras amostras de nanocompósitos à base de TiO_2 com nanopartículas obtidas por ultrassom. No entanto, durante o processo de deposição das nanopartículas de ouro notou-se que a mudança na coloração da solução ocorria de forma diferente quando na presença dos nanotubos. Dessa forma, foram preparadas amostras com nanopartículas de ouro depositadas *in situ* e pós-síntese para comparação da melhor atividade.

Os gráficos de UV-vis das amostras de TiO_2 sensibilizadas com nanopartículas estão demonstrados na figura 42. Comparando os gráficos, não é possível perceber alterações significativas na região UV do espectro, indicando que não houve alterações nas ligações atômicas presentes na rede do TiO_2. Analisando agora a região visível do espectro, mostrada em maior detalhe no *in set* da figura, vemos que apesar de todas as amostras apresentarem absorção, houve mudanças nas intensidades observadas, indicando a presença de nanopartículas na superfície do material. A presença de uma banda absorção para o TiO_2 sem a adição de nanopartículas está relacionada à diferença entre os índices de refração do substrato metálico de titânio e os nanotubos de TiO_2 obtidos por anodização. A adição das nanopartículas provocou um deslocamento da banda de absorção para o azul, exceto para as nanopartículas de platina puras. Isso provavelmente está relacionado com a presença do efeito de ressonância plasmônica na região do

visível para as nanopartículas de ouro e ouro-prata, cuja absorção ocorre na faixa de 400 a 600 nm, e que não é observada para as nanopartículas de platina, cuja absorção ocorre na região UV-C (abaixo de 200 nm).

Figura 42: Gráfico de UV-vis por reflectância difusa das amostras de TiO2 obtidas pelos diferentes métodos estudados.

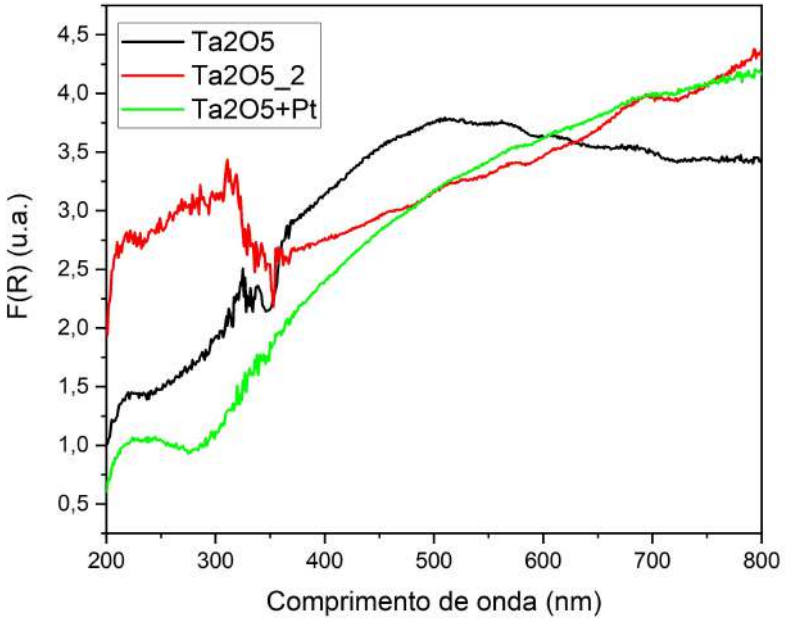


Fonte: Autoria própria.

Também é possível identificar que a amostra TiO2-AuAg apresentou a maior absorção na região visível, o que corrobora com a hipótese apontada anteriormente. Além disso, uma menor absorção foi observada para a amostra com nanopartículas de ouro adsorvidas *in-situ* (TiO_2+Au-US_20_in) em comparação com as nanopartículas adsorvidas após a síntese (TiO_2+Au-US_20_pós), o que pode ser um indicativo de que uma maior quantidade de nanopartículas tenha sido adsorvida na superfície do TiO_2 através do segundo método. Isso pode estar relacionado com as características de carga superficial do TiO_2, que irão lhe conferir uma maior ou menor tendência para atracão das espécies presentes na solução. No caso das nanopartículas obtidas *in-situ*, o TiO_2 precisaria interagir com a espécie $AuCl_4^-$, em pH ácido, enquanto que para aderir as nanopartículas já sintetizadas o TiO_2 interage com os grupos carboxilatos disponíveis na superfície das nanopartículas de ouro reduzidas por citrato (CHENG *et al.*, 2014). Dessa forma, vemos a influência do pH e da espécie química que está reagindo com o TiO_2 para formação dos nanocompósitos.

Os gráficos de UV-vis por reflectância difusa para as amostras de Ta_2O_5 estão apresentados na figura 43. Os espectros Ta_2O_5 e Ta_2O_5_2 foram obtidos em diferentes regiões da amostra. O comportamento observado foi diferente do esperado para amostras de Ta_2O_5, por apresenta uma larga absorção na região do visível, enquanto este material tradicionalmente apresenta absorção somente na região UV, devido ao seu largo *bandgap*. E mesmo o comportamento no UV não era esperado, tendo em vista que sua absorção deveria encerrar-se em aproximadamente 300 nm. Dessa forma, na região UV a amostra de Ta_2O_5 + Pt foi a que apresentou um comportamento mais próximo ao esperado. Visualmente, as amostras tiveram seu aspecto modificado, ficando com uma coloração escurecida e aparentemente mais porosas. Essas alterações nas propriedades ópticas sugerem a realização de outros estudos para uma melhor compreensão. Pretende-se realizar análises de MEV e EDS, bem como a quantificação por ICP-MS das nanopartículas na superfície dos nanotubos e as ligações superficiais analisadas por XPS para melhor compreensão dos mecanismos propostos.

Figura 43: Gráficos de UV-vis por reflectância difusa para as amostras de Ta_2O_5 NTs e Ta_2O_5 NTs + Pt.



Fonte: Autoria própria.

6.4 Avaliação da atividade fotocatalítica

O estudo da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos à base de TiO_2 foi iniciado a partir das análises de voltametria cíclica (VC) no escuro e sob iluminação (1.5AM-G). Essas análises foram conduzidas de modo a permitir identificar o efeito imediato da iluminação solar sobre a capacidade de realização de reações de oxidação e redução pelas amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 44. É possível observar que um comportamento similar foi obtido para todas as amostras estudadas, onde a incidência de radiação permitiu o aumento da fotocorrente, em maior ou menor intensidade. Esse comportamento indica que as amostras são responsivas à radiação solar, isto é, que são fotoativas.

As equações 19, 20 e 21 abaixo descrevem as reações que se espera visualizar nos gráficos de voltametria cíclica, sendo representadas com seus respectivos potenciais de redução nas condições de pH e eletrodo utilizadas neste estudo. É possível observar, no entanto, que nem todas as amostras apresentaram a reação exposta na equação 19, como será discutido na análise individual dos gráficos.

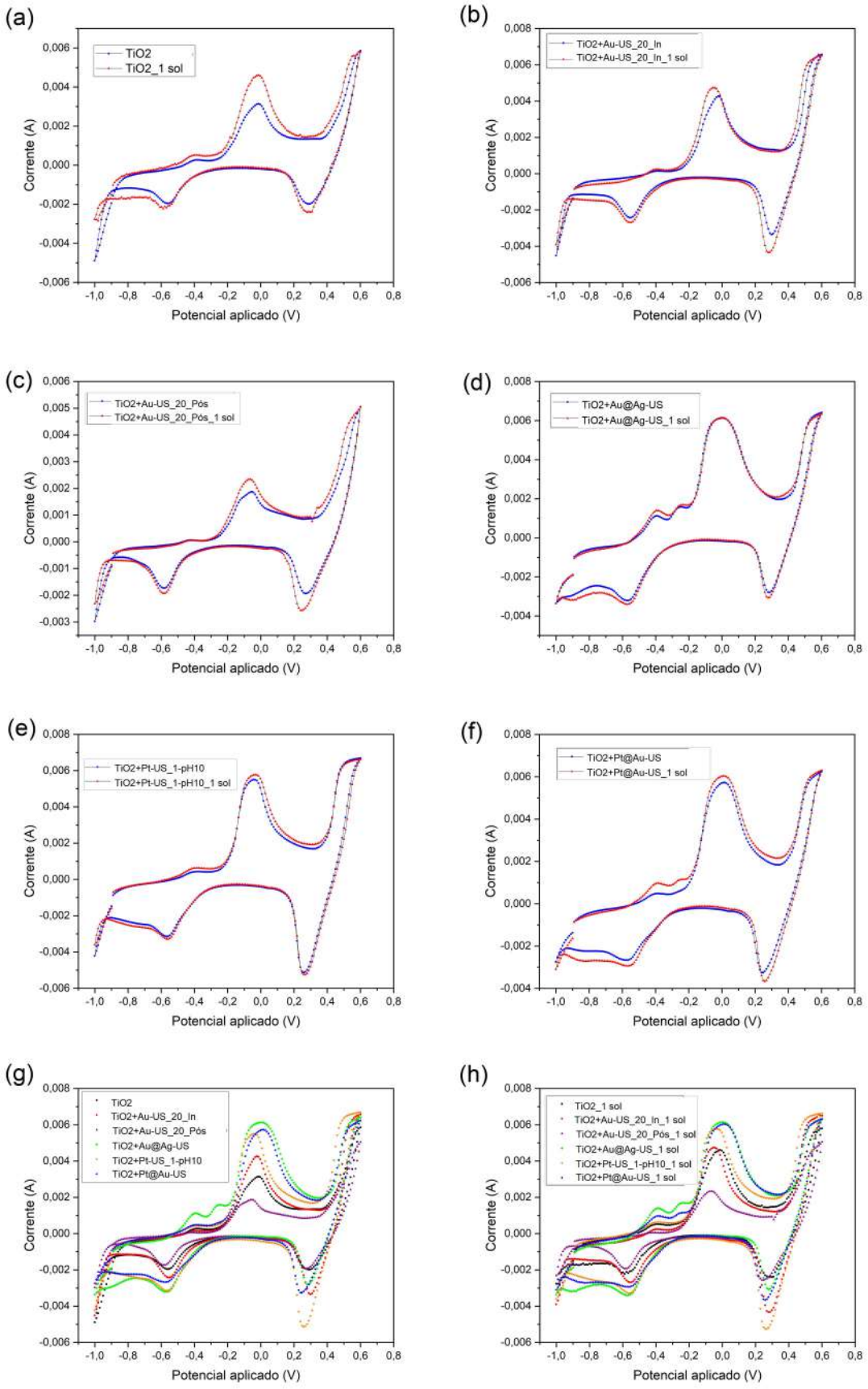
Eq. 19 $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$ V = - 0,95 V

Eq. 20 $2(OH)^- \rightleftarrows H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ V = - 0,55 V

Eq. 21 $H_2O \rightleftarrows 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ V = + 0,28 V

No caso da amostra de TiO_2 (figura 44-a), temos que na presença de luz houve uma menor facilidade na realização de uma das reações de redução, pelo deslocamento no sentido negativo do pico de varredura catódica de aproximadamente -0,55 V para -0,58 V. Já a amostra de TiO_2+Au-US_20_In (figura 44-b), ao ser irradiada apresentou maior facilidade para uma das reações de oxidação, deslocando o potencial de cerca de 0,0 V para -0,07 V, ao mesmo tempo que apresentou um leve deslocamento no sentido negativo do pico de redução a 0,28 V, apesar de uma maior corrente. Comportamento similar foi observado para a amostra TiO_2+Au-US_20_Pós (figura 44-c). Em ambas as amostras (figuras 44-a a c) não foi possível identificar os picos de redução e oxidação referentes à equação 19. Isso indica que essas amostras provavelmente terão uma menor atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio diante das outras amostras.

Figura 44: Voltametria cíclica no escuro e sob iluminação solar (1.5AM-G) das amostras de TiO2: NTs puros (a), TiO2 + Au In-situ (b), TiO2 + Au Pós-síntese (c), TiO2 + Au@Ag-US (d), TiO2 + Pt-US_1-pH10 (e), TiO2 + Pt@Au_US (f), comparação das amostras no escuro (g) e comparação das amostras sob iluminação (h).



Fonte: Autoria própria.

A amostra TiO_2+Au@Ag-US (figura 44-d), por sua vez, apresentou os três picos de oxidação e redução, apesar de ter baixas diferenças de intensidade entre a leitura no escuro e no claro, especialmente no pico principal de varredura anódica (em torno de 0,0 V). Por outro lado, apresentou um deslocamento no sentido positivo do pico de varredura catódica, de -0,95 V para -0,88 V, indicando uma maior facilidade para a realização desta reação.

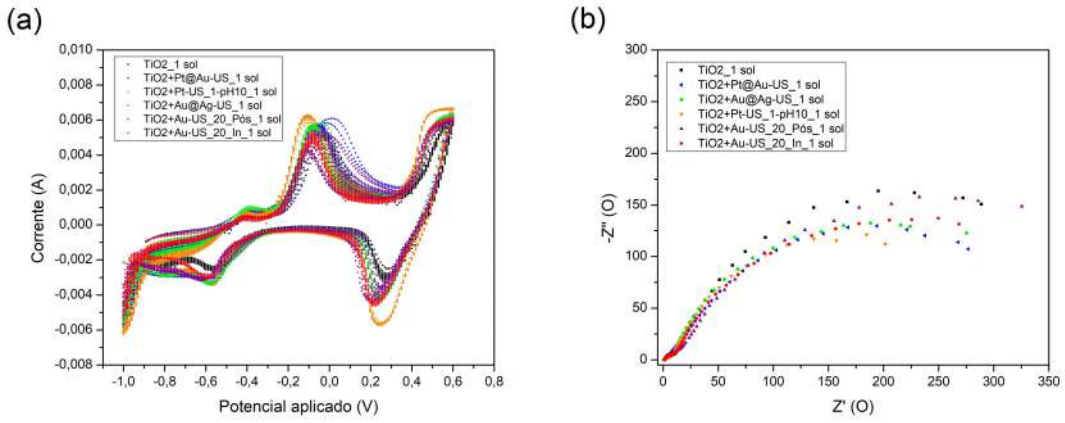
Comportamento similar foi observado para a amostra TiO_2+Pt-US_1-pH10 (figura 44-e), à exceção de que houve leve variação nas intensidades de todos os picos e o pico de varredura catódica deslocado foi referente à equação 20. Já para a amostra TiO_2+Pt@Au-US (figura 44-f) foi possível observar variações significativas nas intensidades das correntes em todos os picos tanto da varredura anódica quanto da catódica, bem como o deslocamento no sentido positivo de todos os picos de varredura catódica, indicando maior facilidade para a realização de todas as reações de redução.

As figuras 44-g e h demonstram a comparação das curvas de voltametria cíclica das amostras no escuro e no claro, respectivamente. Comparando as amostras no claro e no escuro, vemos que para a equação 19, a ordem de facilidade de realização da reação permaneceu a mesma: TiO_2+Pt-US_1-pH10 > TiO_2+Pt@Au-US > TiO_2+Au@Ag-US > outras (pico não identificado). Esse comportamento era esperado, considerando que essa reação equivale à geração do hidrogênio. De acordo com o “plot de volcano” dessa reação, em que se relaciona a energia livre de Gibbs para a adsorção do hidrogênio atômico (ΔG_{H^*}) com a densidade de corrente de troca, é notável que a platina encontra-se no ponto de inflexão da curva, enquanto a prata e o ouro apresentam-se à direita do plot. Observe-se que se a interação é muito fraca, agentes intermediários irão se ligar à superfície do catalisador, enquanto se a interação é muito forte, haverá dificuldade para dissociação do produto e os sítios ativos de reação serão bloqueados (ZHU, JING *et al.*, 2020). Dessa forma, o comportamento observado para as amostras de platina já era esperado, visto que a platina é o co-catalisador de maior atividade para produção de hidrogênio. No entanto, o comportamento observado para a amostra TiO_2+Au@Ag-US foi satisfatório, visto que a formação da nanopartícula

bimetálica promoveu a melhoria da atividade do material, trazendo-a para níveis próximos do observado para a amostra TiO_2+Pt@Au-US.

A seguir foi realizado o ensaio de voltametria cíclica por 30 ciclos sob iluminação das amostras estudadas. Este ensaio foi realizado para verificar a estabilidade das amostras ao longo do tempo e os resultados obtidos estão demonstrados na figura 45. Na comparação entre todas as amostras, apresentada na figura 45-a, a amostra TiO_2+Pt-US_1-pH10 foi a que apresentou o melhor desempenho geral. Ela apresentou o segundo melhor desempenho na curva catódica para os picos de aproximadamente 0,28 V e -0,55 V, além de ter seu pico de 0,95 V mais deslocado no sentido positivo do que as outras amostras, indicando uma boa capacidade de redução do hidrogênio. A amostra TiO_2+Au@Ag-US teve o segundo melhor desempenho por esta análise, seguida pela amostra TiO_2+Pt@Au-US, indicando que a análise de um único ciclo foi um bom indicativo das amostras mais promissoras.

Figura 45: Comparação do comportamento das amostras analisadas sob iluminação solar (1.5AM-G) para as análises de voltametria cíclica (30 ciclos) (a) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (b).



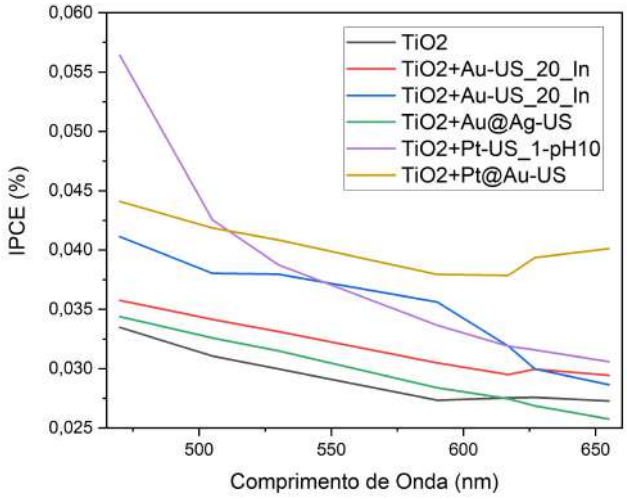
Fonte: Autoria própria.

A figura mostra também os gráficos de EIE (plot Nyquist) obtidos para as amostras em estudo (figura 45-b). Considerando-se que o menor diâmetro do semicírculo indica uma maior eficiência de separação e transferência de cargas, é possível indicar que a amostra TiO_2+Pt-US_1-pH10 terá um melhor desempenho para a produção de hidrogênio, seguida pelas amostras TiO_2+Pt@Au-US e

TiO_2+Au@Ag-US. A pequena diferença observada nos diâmetros dos semicírculos pode estar associada a um baixo carregamento de nanopartículas na superfície dos nanotubos. Com isso, é proposto um estudo do tempo adequado de deposição das nanopartículas nos nanotubos para trabalhos futuros.

Após esse estudo, prosseguiu-se para as análises de IPCE das amostras, cujos gráficos estão demonstrados na figura 46. É possível observar que a atividade no visível foi extremamente baixa para todas as amostras, inclusive para aquelas contendo nanopartículas de ouro e prata. Esses resultados indicam que, nesse sistema, as nanopartículas não irão atuar através do mecanismo de ressonância plasmônica, mas sim através da captura dos elétrons fotogerados, impedindo a recombinação do par elétron-buraco e aumentando a atividade do material. Uma possível exceção é a amostra TiO_2+Au-US_20_Pós, que não apresentou a mesma tendência de queda das outras amostras nos pontos entre 500 e 625 nm, região onde está localizada a banda de ressonância plasmônica das nanopartículas de ouro.

Figura 46: Gráfico de IPCE para as amostras à base de TiO2.



Fonte: Autoria própria.

Não foi possível coletar dados na região do ultravioleta devido ao fotokit utilizado. No entanto, os resultados mostram uma tendência de alta nessa região, em especial para a amostra TiO_2+Pt-US_1-pH10. Isso indica que essa seja a amostra com mais promissora atividade fotocatalítica dentre as condições estudadas. Além disso, como foi observado que a atividade dos sistemas na região

visível de forma isolada é praticamente irrelevante (abaixo de 0,05% de eficiência de conversão de fótons em corrente), optou-se por não realizar testes fotocatalíticos para verificação da atividade somente nesta região do espectro solar.

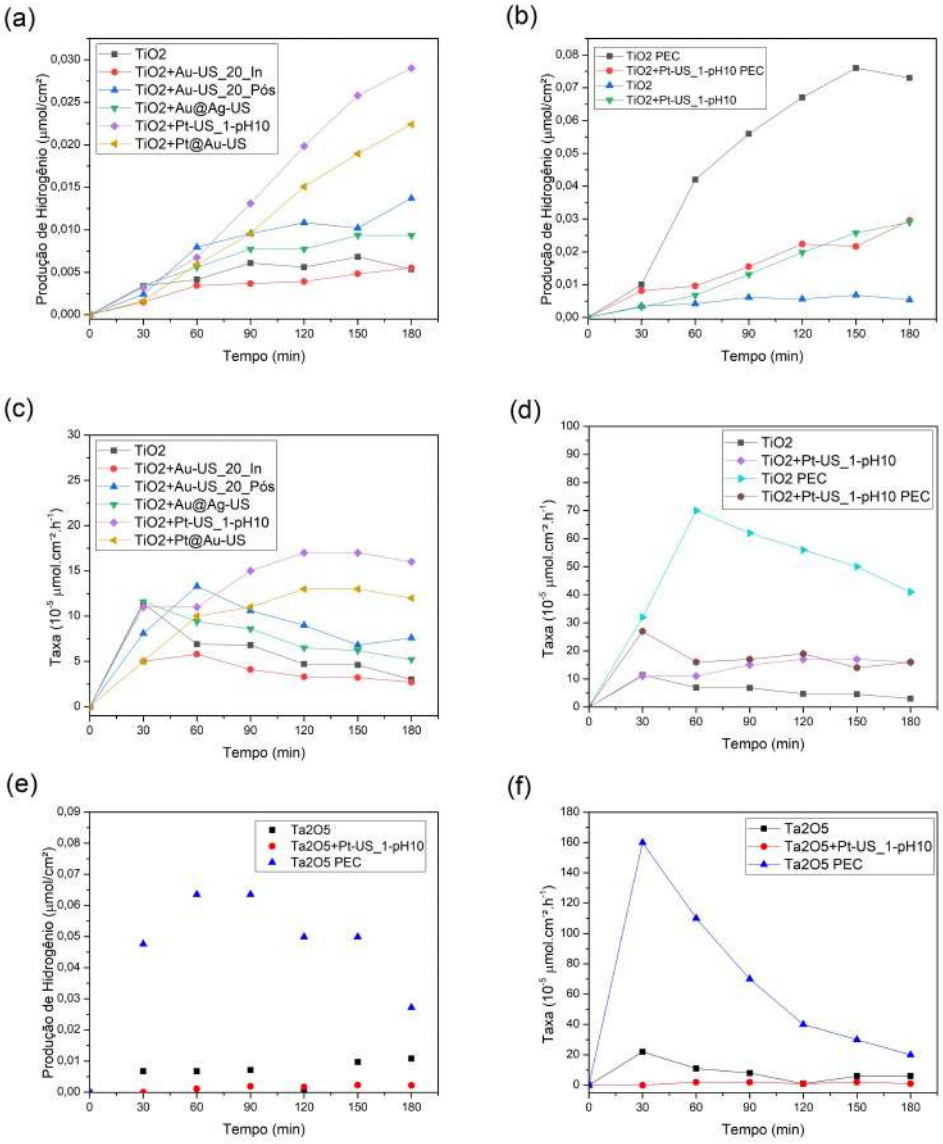
A figura 47 apresenta os dados de produção de hidrogênio por fotocatálise (PC) e fotoeletrocatálise (PEC) sob simulação solar simulada (1.5 AM-G) para todas as amostras estudadas. Os resultados para as amostras de TiO_2 por fotocatálise estão apresentados figura 47-a, com suas respectivas taxas de produção de hidrogênio apresentadas na figura 47-c. Apesar de não ser a representação ideal, os pontos foram conectados por traços para melhor acompanhamento das quantidades de gás produzidas por amostra. Um resumo dos dados obtidos está apresentado na Tabela 5. É possível observar que o uso de nanopartículas foi benéfico para a melhoria da produção de hidrogênio em todos os casos, sendo o menor efeito observado para a amostra TiO_2+Au-US_20__In. Isso pode estar relacionado à redução incompleta das nanopartículas, conforme discutido anteriormente.

O segundo menor efeito na produção de hidrogênio foi observado para a amostra contendo as nanopartículas bimetálicas Au@Ag. Isso pode estar relacionado com uma transferência eletrônica insuficiente ou com uma pequena quantidade de nanopartículas adsorvidas, visto que as nanopartículas de Ag foram sintetizadas na superfície das nanopartículas de ouro adsorvidas *in-situ*. Essa tese é corroborada pelo fato de a amostra contendo nanopartículas de ouro adsorvidas após a síntese (TiO_2+Au-US_20__Pós) terem apresentado um aumento de mais de 2,5 vezes na quantidade de hidrogênio produzido em relação ao TiO_2 puro. Dessa forma, sugere-se uma modificação no processo de adsorção das nanopartículas Au@Ag, onde as nanopartículas de ouro sejam adsorvidas inicialmente ao TiO_2 pelo método TiO_2+Au-US_20_Pós e só após a retirada da solução de ouro, decorridas as duas horas de adsorção, seja realizada a adição da solução de prata para síntese *in-situ* do shell.

As amostras contendo platina apresentaram os melhores desempenhos em relação ao TiO_2 puro: 4,17 vezes para a amostra contendo a bimetálica Pt@Au e 5,41 vezes para a amostra contendo somente Pt NPs. Dessa forma, a amostra contendo somente platina teve um desempenho 30% melhor que o da amostra contendo as nanopartículas bimetálicas. Isso está relacionado ao fato de a platina

apresentar condições mais favoráveis para a redução do hidrogênio do que os outros metais, devido às suas características únicas de ligação com o hidrogênio, que lhe permitem adsorver facilmente o íon e liberar o gás formado (DANILOVIC *et al.*, 2013). No entanto, considerando-se a necessidade em reduzir o uso da platina, devido ao seu alto custo, o uso das bimetálicas de Pt@Au pode ser uma alternativa no futuro. Sugere-se a realização de estudos para redução da quantidade de platina utilizada, de modo a otimizar a síntese e reduzir o custo do fotocatalisador.

Figura 47: Gráficos de: produção de hidrogênio por fotocatálise das amostras à base de TiO_2 (a), comparação entre produção de hidrogênio por PC e por PEC para amostras selecionadas (b), taxa de produção de hidrogênio das amostras à base de TiO_2 (c), comparação das taxas de produção de hidrogênio para as amostras selecionadas (d), comparação da produção de hidrogênio por PC e PEC (e) e taxa de produção de hidrogênio (f) das amostras à base de Ta_2O_5.



Fonte: Autoria própria.

Em relação às taxas de produção de hidrogênio apresentadas na figura 47-c, é possível perceber uma tendência de queda para todas as amostras após uma hora de produção, exceto para as amostras contendo platina, que apresentam tendência de linearização. Essa queda na taxa de produção indica a desativação do catalisador, que está relacionada à inativação dos sítios ativos de reação. Essa rápida desativação é um fator preocupante, visto que é esperado que os fotocatalisadores possam atuar por diversos ciclos seguidos sem perca de eficiência, e sugere-se sua investigação. Já em relação às amostras com platina, que apresentaram tendência de linearização, sugere-se a realização de ciclos de reação para verificação da manutenção de sua atividade com o tempo de uso.

Para a produção de hidrogênio com aplicação de potencial, foi realizado inicialmente um estudo do potencial a ser aplicado. Com base nos resultados de cronoamperometria demonstrados nas figuras 48-a e b, foi escolhido o potencial de -0,4 V. Esse potencial, apesar de não produzir a maior fotocorrente dentre os potenciais aplicados, apresentou corrente próxima a zero no escuro para o TiO_2, sendo assim considerado um potencial mínimo.

Analisando agora os resultados das produções de hidrogênio com aplicação de potencial (PEC), apresentados nas figuras 47-b e d, temos que o uso de potencial foi fortemente favorável para a produção de hidrogênio pelo TiO_2, fornecendo um resultado 13,59 vezes melhor (Tabela 5). Isso ocorre pois o potencial fornecido pelo potenciostato reduzirá a quantidade de energia que o TiO_2 precisará absorver para realizar a reação. A amostra TiO_2+Pt-US_1-pH10, no entanto, apresentou um desempenho muito similar nos dois sistemas propostos, tendo um aumento de eficiência menor que 2%. Esse resultado pode estar relacionado a uma competição entre a platina na amostra de TiO_2 e o cátodo na célula eletroquímica. Uma vez que o potencial aplicado irá direcionar o fluxo de elétrons para o cátodo, é esperado que o cátodo de platina realize a redução. No entanto, as nanopartículas de platina presentes na amostra irão atuar como aprisionadores desses elétrons, reduzindo o fluxo de corrente elétrica no sistema e, consequentemente, de produção de hidrogênio. Essa redução relativa na corrente elétrica entre as amostras de TiO_2-PEC e TiO_2+Pt-US_1-pH10-PEC está demonstrada na figura 48-d. O gráfico da taxa de produção de hidrogênio (figura

47-d) demonstra ainda a desativação dos sistemas, com exceção da amostra TiO_2+Pt-US_1-pH10.

Tabela 5: Quantidade de hidrogênio produzida pelas amostras após 3 horas de reação e sua comparação em relação ao hidrogênio produzido pelo TiO_2 puro.

Amostra	Hidrogênio produzido após 3 h (μmol cm^2)	Hidrogênio produzido em relação ao TiO_2 puro
NTs_TiO₂	0,0054	1,00
TiO₂+Au-US_20_in	0,0055	1,03
TiO₂+Au-US_20_pós	0,0137	2,55
TiO₂+Au@Ag-US	0,0094	1,74
TiO₂+Pt-US_1-pH10	0,0290	5,41
TiO₂+Pt@Au-US	0,0224	4,17
NTs_TiO₂-PEC	0,0729	13,59
TiO₂+Pt-US_1-pH10-PEC	0,0295	5,50
Ta₂O₅	0,0108	2,02
Ta₂O₅+Pt-US_1-pH10	0,0022	0,41
Ta₂O₅-PEC	0,0272 / 0,0635[2]	5,07 / 11,83

Fonte: Autoria própria.

Estes dados indicam que os mecanismos de produção de hidrogênio da amostra TiO_2+Pt-US_1-pH10 por fotocatálise (PC) e por PEC serão diferentes. Isso é esperado, uma vez que a platina é utilizada como cátodo em reações eletroquímicas, enquanto o TiO_2 comporta-se como ânodo. Assim, no sistema fotocatalítico sem aplicação de potencial as nanopartículas de platina poderão receber os elétrons gerados no TiO_2 e atuar como sítio para a redução do gás hidrogênio. Já no sistema PEC, uma vez que o conjunto TiO_2-Pt será o fotoânodo e haverá um cátodo de platina para fechar o sistema, a platina do cátodo competirá com a platina do fotocatalisador para realizar a coleta dos elétrons gerados, o que justifica a menor eficiência desse sistema (TiO_2+Pt-US_1-pH10-PEC) em comparação com o sistema TiO_2-PEC, bem como as eficiências similares entre os sistemas de TiO_2-Pt por fotocatálise e por fotoeletrocatálise.

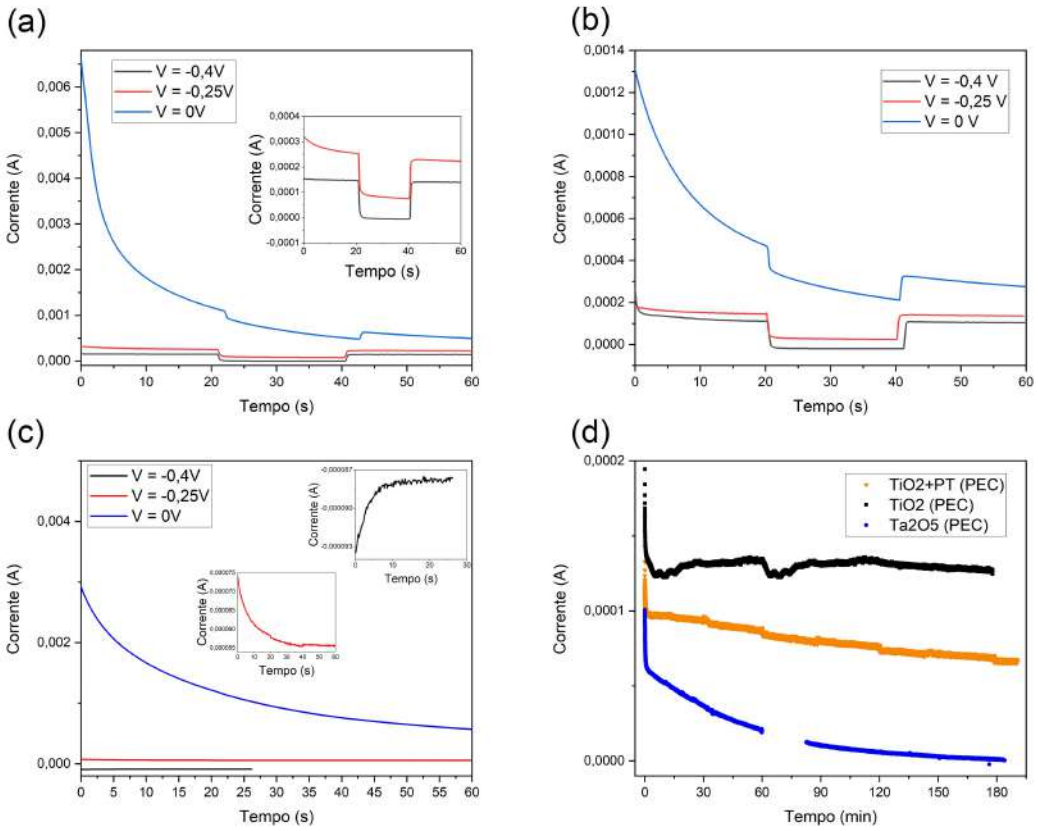
Considerando-se os dados obtidos para o TiO_2, tanto das análises fotoeletroquímicas quanto de produção de hidrogênio, optou-se por realizar a

2 Quantidade máxima de hidrogênio produzida pela amostra, não equivalente ao tempo final.

produção de hidrogênio do Ta_2O_5 puro e com platina, sem prejuízo de informações, de modo a reduzir os custos do projeto, considerando-se o alto custo envolvido na produção de amostras à base de tântalo, que será abordado adiante. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 47-e e f.

Os nanotubos de Ta_2O_5 apresentaram um desempenho mais de 2 vezes melhor que o dos nanotubos de TiO_2. Esse resultado era esperado, tendo em vista a maior capacidade redutora do Ta_2O_5 em relação ao TiO_2 (GONÇALVES, 2012). No entanto, a adição de platina aos nanotubos não produziu o resultado esperado, tendo reduzido a eficiência da amostra a 41% da eficiência do TiO_2 puro. Esse efeito inverso da adição da platina contradiz resultados da literatura para uso do metal com Ta_2O_5 (XU et al., 2011; YANG et al., 2014), sendo necessários outros estudos para melhor compreender tal comportamento.

Figura 48: Curvas de fotocorrente obtidas alternando-se a disponibilidade de iluminação (on-off) para a amostra de TiO_2 (a), TiO_2+Pt-US_1-pH10 (b) e Ta_2O_5 (c) a diferentes voltagens; Curvas de fotocorrente obtidas durante a produção de hidrogênio fotoeletroquímica para as amostras de TiO_2 e Ta_2O_5 (d).



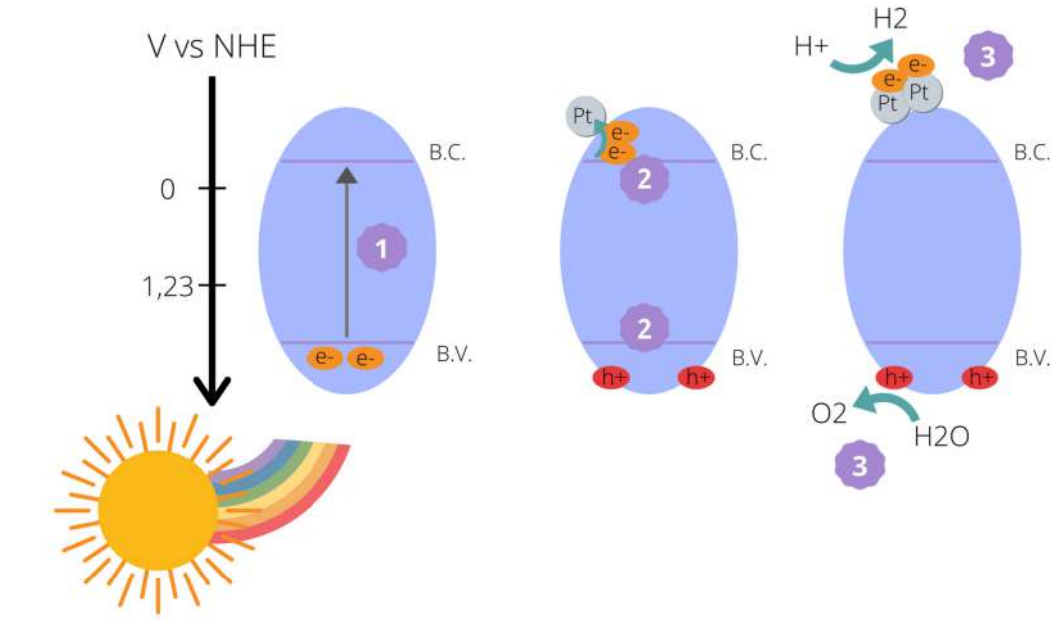
Fonte: Autoria própria.

Previamente à produção de hidrogênio por fotoeletrocatálise, foi realizado também o estudo com cronoamperometria para verificar o potencial adequado para aplicação. Conforme ilustrado na figura 48-c, dentre os potenciais aplicados somente o potencial de -0,25 V apresentou variação de corrente ao remover-se a fonte de radiação. Dessa forma, esse potencial foi escolhido para realização do teste de produção de hidrogênio. A amostra Ta_2O_5-PEC apresentou um excelente desempenho inicial, no entanto os valores de hidrogênio produzido não foram estáveis, o que também acarretou uma queda da taxa de produção. Isso pode estar relacionado a vazamentos no sistema ou outras falhas, que poderão ser investigadas com a repetição dos ensaios. No entanto, vale-se observar que a fotocorrente dessa amostra foi a menor dentre as estudadas (figura 48-d), além de apresentar uma tendência de queda em todo o gráfico (foram perdidos alguns pontos durante a análise).

Ressalta-se que, por limitação de tempo, foi realizado somente um ensaio de produção de hidrogênio para cada amostra. Para minimizar a possibilidade de erros nos resultados apresentados, sugere-se a repetição de todos os testes com realização de, pelo menos, triplicata, de modo a calcular-se a incerteza dos resultados apresentados.

Diante dos resultados apresentados, o mecanismo de produção de hidrogênio sugerido está demonstrado na figura 49. O mecanismo ocorre em três etapas principais: (1) absorção de fótons pelo semicondutor; (2) separação de cargas, melhorada pela injeção dos elétrons na Platina; e (3) reações de oxi-redução. Nesse mecanismo, os elétrons fotogerados saltam da banda de condução do TiO_2 para o nível de Fermi da platina, ao que são impedidos de retornar e recombinar com os buracos na banda de valência. Além disso, esses buracos são captados pelo glicerol, que é oxidado.

Figura 49: Mecanismo de produção de hidrogênio proposto para a amostra TiO_2-Pt. Os mecanismos para as outras amostras com nanopartículas é similar.



Fonte: Autoria própria.

Conforme apresentado anteriormente, a separação de cargas eficiente permite um aumento na eficiência da produção de hidrogênio pela supressão da reação de retorno (recombinação do par elétron-buraco), que foi realizada de forma satisfatória por todas as nanopartículas sintetizadas pelo método proposto, com menor tempo e alta eficiência.

6.5 Viabilidade econômica dos sistemas propostos

Por fim foi realizado o estudo dos custos envolvidos na obtenção dos materiais estudados. Para isso foram considerados os principais reagentes utilizados na síntese dos nanotubos, o custo das folhas metálicas utilizadas na anodização e foram estimados gastos com energia elétrica e gás de purga nas diferentes etapas do processo. Os dados foram coletados com base em compras realizadas pelo laboratório e/ou pelo CETENE e estão apresentados na Tabela 6. As colunas 2 e 3 consideram os custos para as quantidades indicadas, enquanto as colunas 4 e 5 apresentam os custos normalizados por unidade de área (cm^2).

Observando inicialmente o custo do cm^2 de folha metálica, é notável a grande diferença nos preços, onde o tântalo custa quase 50 vezes mais que o

titânio. Apesar disso, os custos totais referentes ao tratamento superficial são relativamente próximos. No entanto, a área total da amostra que é possível obter através dos tratamentos não é equivalente, o que torna os custos normalizados muito maiores para as amostras de tântalo (quase 12 vezes).

Isso ocorre pois o tamanho máximo anodizado das amostras de Ta_2O_5 foi de 1,5 cm x 2 cm, enquanto que foi possível obter amostras anodizadas de TiO_2 de até 2 cm x 7,5 cm. Além disso, para garantir a uniformidade do tratamento térmico do Ta_2O_5 em atmosfera inerte é necessário o uso de uma quantidade limitada de amostras no forno, a qual é estimada em seis amostras de 1,5 cm x 2 cm. Por outro lado, foi possível realizar o tratamento térmico de até 10 amostras de TiO_2 ao mesmo tempo sem que houvesse prejuízo na qualidade do mesmo. Isso permitiu reduzir ainda mais o custo relativo dessas amostras, como é possível observar comparando as colunas 4 e 5 da Tabela 6, onde pode-se perceber que o custo total por unidade de área da amostra de Ta_2O_5 é mais de 30 vezes maior que o da amostra de TiO_2.

Tabela 6: Custos envolvidos na obtenção dos fotocatalisadores.

Custo / Catalisador	**TiO_2**	**Ta_2O_5**	**TiO_2**	**Ta_2O_5**
Folha metálica (cm^2)	0,33	16,14	0,33	16,14
Anodização (R$ / amostra anodizada)			***(R$ / cm^2)***	
Veículo	2,10	3,6	0,14	1,2
Fonte de íons fluoreto	0,61	0,37	0,04	0,12
Outros custos estimados	1,50	4,00	0,10	1,33
Tratamento térmico (R$ / tratamento térmico)			***(R$ / cm^2)***	
Energia elétrica	6,88	8,60	0,05	0,96
Gás	--	3,00	--	0,33
TOTAIS (R$/$cm^2$)				
Tratamento superficial	11,09	19,57	0,33	3,94
Total	11,42	35,71	0,66	20,08

Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, o uso do Ta_2O_5 só poderia ser favorável em relação ao TiO_2 caso seja utilizado solto, isto é, sem estar suportado na chapa metálica. Isso permite reduzir, além do custo com o gás durante o tratamento térmico, o custo da

folha metálica, a qual pode ser facilmente reaproveitada após o lixamento e lavagem sem perca na qualidade das amostras (SALES, 2018). Além disso, a produção de nanotubos de Ta_2O_5 soltos apresenta um alto rendimento, ao contrário dos nanotubos de TiO_2. Outro fato que favorece o uso do Ta_2O_5 ao TiO_2 quando não suportados é a necessidade de uma segunda anodização para a remoção do TiO_2 do substrato metálico, o que pode provocar a formação de uma camada de óxido barreira, reduzindo sua eficiência, além de ser necessário um tratamento com peróxido de hidrogênio para a remoção completa dos nanotubos, o que pode ainda causar sua contaminação (SANTOS, 2018).

O TiO_2, por outro lado, é viável da forma apresentada, por possuir um baixo custo de produção por unidade de área. Cabe ressaltar, ainda, que os custos apresentados consideram a produção em escala laboratorial e poderiam ser reduzidos caso a produção fosse aplicada em escala industrial.

Os custos estimados foram apresentados somente para estas amostras devido ao seu melhor desempenho relativo na produção de hidrogênio fotoeletroquímica. Sugere-se a realização de um estudo mais detalhado envolvendo os custos envolvidos na sua aplicação.

7 CONCLUSÕES

Através da presente dissertação de mestrado foi possível estudar diferentes sistemas fotocatalíticos e sua aplicação para a produção de hidrogênio através de fotocatálise e fotoeletrocatálise. Para isto foi feito inicialmente um estudo de diferentes métodos de síntese de nanopartículas mono e bimetálicas de ouro, platina, platina-ouro e ouro-prata, de modo a se identificar o método que produzisse nanopartículas com maior fotoatividade. Identificou-se que a utilização de radiação ultrassônica permitiu a obtenção de nanopartículas menores e mais ativas para ambos os casos estudados.

Os sistemas fotocatalíticos foram então montados utilizando nanotubos de dióxido de titânio como substrato para síntese *in-situ*. Análises fotoeletroquímicas e testes fotocatalíticos permitiram identificar a maior fotoatividade das amostras contendo platina, devido à sua maior capacidade de redução do hidrogênio. Não foi identificada atividade significativa de ressonância plasmônica para nenhum dos sistemas estudados. Assim, o mecanismo de atuação proposto para as nanopartículas foi por supressão das reações de retorno através da captura dos elétrons fotogerados.

Após a identificação da amostra mais ativa, foi realizada a deposição de nanopartículas de platina em nanotubos de pentóxido de tântalo, também *in-situ*. Os resultados de produção de hidrogênio, apesar de satisfatórios para o Ta_2O_5, não se mostraram suficientes para as amostras sensibilizadas com nanopartículas. Além disso, o estudo de viabilidade econômica mostrou que o custo de obtenção das amostras de Ta_2O_5 seria de mais de 30 vezes o custo de obtenção do TiO_2 (por cm^2). Sendo assim, é possível concluir que a melhor performance obtida não compensa o aumento no custo, sendo preferível a utilização de TiO_2 ao Ta_2O_5 suportado.

7.1 Perspectivas futuras

Considerando que a ciência se desenvolve a partir da continuidade de estudos anteriores, apresenta-se as seguintes perspectivas de trabalhos futuros:

- Realização de testes de adsorção da platina ao TiO_2 com maior tempo para identificação da condição ótima.
- Estudo da melhor relação entre ouro e platina para obtenção da razão adequada entre as espessuras do caroço e da casca.
- Teste do método de adsorção das nanopartículas Au@Ag em duas etapas.
- Identificação de condições mais adequadas para anodização do Ta.
- Estudo do comportamento dos nanotubos de Ta_2O_5 a diferentes temperaturas em atmosfera inerte para compreender as modificações obtidas em suas propriedades ópticas.
- Aplicação da amostra TiO_2+Pt como fotocátodo em esquema-Z.
- Realização de análise de IPCE na região UV.
- Realização de testes de produção de hidrogênio no mínimo em triplicata para determinação do erro experimental.
- Realização de estudo de custos das amostras contendo nanopartículas.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S. P. et al. Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation by Ta2O5/Bi2O3, TaON/Bi2O3, and Ta3N5/Bi2O3 composites. **RSC Advances**, v. 5, n. 68, p. 54998–55005, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/C5RA06563A.

AGUNLOYE, E. et al. A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method. **Chemical Engineering Science**, v. 191, p. 318–331, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.046.

ANTONIO, L. N. S. et al. Energia, Industrialização e Modernidade – História Social. São Paulo: [*s.n.*], 2006. Disponível em: http://www.museudaenergia.org.br/media/63129/03.pdf.

ATAEE-ESFAHANI, H. et al. Synthesis of Bimetallic Au @ Pt Nanoparticles with Au Core and Nanostructured Pt Shell toward Highly Active Electrocatalysts. **Chem. Mater**, v. 22, n. 23, p. 6310–6318, 2010.

AUNG, K. M. M.; TAN, Y. N.; DESAI, K. V.; SU, X. Interrogating oestrogen receptor-DNA interactions using metallic nanoparticles and surface plasmon resonance technique. **Australian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 9, p. 1288-1294, 2011.

BANERJEE, I.; KUMARAN, V.; SANTHANAM, V. Synthesis and Characterization of Au @ Pt Nanoparticles with Ultrathin Platinum Overlayers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 5982–5987, 2015.

BARRETO, P. B. **Síntese assistida por micro-ondas em única etapa de compósito polimérico PEDOT:PSS/Pani/Pt e sua aplicação como contra eletrodo de célula solar sensibilizada por corante**. 105 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

BIAN, Z. et al. Au/TiO2superstructure-based plasmonic photocatalysts exhibiting efficient charge separation and unprecedented activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 1, p. 458-465, 2014.

BOREAL SOLAR. **Potencial de energia solar**: Quais as melhores regiões brasileiras para captação da luz solar. Disponível em http://borealsolar.com.br/. Acesso em março de 2020.

BUSCH, G. Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred yearst. **European Journal of Physics**, v. 10, n. 4, p. 254–264, 1989.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CHANDRASEKHARAN, R. et al. Thermal oxidation of tantalum films at various oxidation states from 300 to 700°c. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 114908, p. 1–10, 2005.

CHEN, Hanlin et al. Water-Plasma Assisted Synthesis of Oxygen-Enriched Ni-Fe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Efficient Oxygen Evolution Reaction. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 4, p. 4247–4254, 2019.

CHENG, Han Wen et al. Synthesis of Gold Nanoparticles. G**old Nanoparticles in Analytical Chemistry.** [**S.l.**]: Elsevier, 2014. v. 66. p. 37–79. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63285-2.00002-X.

CHOU, Hung Lung; HWANG, Bing Joe; SUN, Chia Liang. Chapter 9: Catalysis in Fuel Cells and Hydrogen Production. **New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells**. [**S.l.**]: Elsevier B.V., 2013. p. 217–270. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53880-2.00014-4.

CLEAN ENERGY WIRE. **Solar power in Germany** – output, business & perspectives. Disponível online em https://www.cleanenergywire.org/, acesso em março de 2020.

DAL 'ACQUA, Nicolle et al. Photocatalytic Nanostructured Self-Assembled Poly(allylamine hydrochloride)/Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Films Containing Titanium Dioxide−Gold Nanoparticles for Hydrogen Generation. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 23235–23243, 2013.

DANIEL, Marie-Christine; ASTRUC, Didier. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 293–346, 2004.

DANILOVIC, Nemanja et al. Electrocatalysis of the HER in acid and alkaline media. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 78, n. 12, p. 2007–2015, 2013.

DARBANDI, Masih et al. TiO2 nanoparticles with superior hydrogen evolution and pollutant degradation performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 44, p. 24162–24173, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.129.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura**: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DOS SANTOS, Joaquim Cezar Pizzuti et al. Optical behavior of translucent glasses and polycarbonates against solar radiation. **Revista Materia**, v. 23, n. 3, 2018.

DOTAN, Hen et al. On the Solar to Hydrogen Conversion E ffi ciency of Photoelectrodes for Water Splitting. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, p. 3330–3334, 2014.

DUFFY, N. W. et al. A novel charge extraction method for the study of electron transport and interfacial transfer in dye sensitised nanocrystalline solar cells. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 9, p. 658–662, 2000.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/238037a0.

FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000.

GHOLIPOUR, Mohammad Reza et al. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. **Nanoscale**, v. 7, p. 8187–8208, 2015.

GHOSH, Sujit Kumar; PAL, Tarasankar. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 4797–4862, 2007.

GOGOI, Devipriya; NAMDEO, Ashutosh; KUMAR, Animes. Ag-doped TiO2 photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 4, p. 2729–2744, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.127.

GONÇALVES, Renato Vitalino. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio**. 153 f. Tese (doutorado) – Instituto de física, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2012.

GONZALEZ-GARCIA, Lola et al. Charge collection properties of dye-sensitized solar cells based on 1-dimensional TiO2 porous nanostructures and ionic-liquid electrolytes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 241, p. 58–66, 2012.

GUREVICH, Yu Ya; PLESKOV, Yu V. Photoelectrochemistry of Semiconductors. Semiconductors and Semimetals, Vol. 19. [S.l.]: GUREVICH, Yu Ya; PLESKOV, Yu V. Photoelectrochemistry of Semiconductors. **Semiconductors and Semimetals**, Vol. 19. [S.l: s.n.], 1983. v. 19. p. 74., 1983. v. 19. p. 74.

HISATOMI, Takashi; DOMEN, Kazunari. Introductory lecture: Sunlight-driven water splitting and carbon dioxide reduction by heterogeneous semiconductor systems as key processes in artificial photosynthesis. **Faraday Discussions**, v. 198, p. 11–35, 2017.

HISATOMI, Takashi; KUBOTA, Jun; DOMEN, Kazunari. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520–7535, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60378D.

HISATOMI, Takashi; TAKANABE, Kazuhiro; DOMEN, Kazunari. Photocatalytic Water-Splitting Reaction from Catalytic and Kinetic Perspectives. **Catalysis Letters**, v. 145, p. 95–108, 2015.

HÖLZL, J.; SCHULTE, F. K. Work function of metals. In: J., HÖLZL; F.K., SCHULTE; H., WAGNER (Org.). **Solid Surface Physics**. Springer T ed. [*S.l.*]: Springer, 1979. .

HUGHES, Louise. **An Introduction to Electron Microscopy for Biologists**. Disponível online em bitesizebio.com, acesso em maio de 2020.

HYDROGEN PRODUCTION FROM PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING. *In*: DIAS, Paula; *In*: MENDES, Adélio. **Encyclopedia of Sustainability Science and Technology.** Meyers R. ed. [S.l.]: Springer, 2018. p. 52.

INTERNATIONAL Energy Agency. **World Energy Outlook 2019**. Disponível online em: https://www.iea.org/. Acesso em março de 2020.

KALYANASUNDARAM, K. **Dye-Sensitized Solar Cells.** Lausanne (Switzerland): EPFL Press, 2010.

KIM, Jin Hyun et al. Toward practical solar hydrogen production – an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. **Chem. Soc. Rev**., v. 48, p. 1908–1971, 2019.

KOEBRICH, S., BOWEN, T., & SHARPE, A. **2018 Renewable Energy Data Book.** U.S. Department of Energy (DOE), Office of Energy Efficiency & Renewable Energy (EERE). Disponível online em: www.nrel.gov. Acesso em março de 2020.

LEE, Jeongyong et al. Metal-organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450–1459, 2009.

LEE, Young Keun et al. Hot-electron-based solar energy conversion with metal-semiconductor nanodiodes. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 28, n. 25, p. 254006, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/25/254006.

LI, Hexing et al. Mesoporous Au/TiO2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 15, p. 4538-4539, 2007.

LI, Yongkun et al. Effect of water and annealing temperature of anodized TiO2 nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 313–319, 2013.

LIN, Xiaobo; WANG, Jiahao. Green synthesis of well dispersed TiO2/Pt nanoparticles photocatalysts and enhanced photocatalytic activity towards hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 60, p. 31853–31859, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.062.

ŁUKASIAK, Lidia; JAKUBOWSKI, Andrzej. History of Semiconductors. **Journal of Telecommunications and Information Technology**, v. 10, p. 3–9, 2010.

Disponível em: http://www-old.itl.waw.pl/czasopisma/JTIT/2010/1/3.pdf. Acesso em: 23 jun. 2017.

LUTTRELL, Tim et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO2 films. **Scientific Reports**, v. 4, n. 4043, p. 1–8, 2015.

MAEDA, Kazuhiko; DOMEN, Kazunari. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 22, p. 7851–7861, 2007.

MATRIZ Energética Brasileira. Disponível em www.epe.gov.br/pt/. Acesso em março de 2020.

MAYER, Fernando. **Experimentos fatoriais 2^2**. Disponível online em http://leg.ufpr.br/~fernandomayer/aulas/ce074/fatorial_2-2.html#introdu%C3%A7%C3%A3o. Acesso em setembro de 2020.

MEHROTRA, U. S.; AGRAWAL, M. C.; MUSHRAN, S. P. Reduction of hexachloroplatinate by ascorbic acid. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 2325–2329, 1970.

MISRA, Mrinmoy; SINGH, Narendra; GUPTA, Raju Kumar. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of Au@Ag core-shell bimetallic nanoparticles immobilized on electrospun TiO2 nanofibers for degradation of organic compounds. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, p. 570–580, 2017.

MOAKHAR, Roozbeh Siavash et al. AuPd bimetallic nanoparticle decorated TiO 2 rutile nanorod arrays for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 48, p. 995–1007, 2018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s10800-018-1231-1.

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

NIU, W.; ZHANG, L.; XU, G. Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: crystal growth and shape control. **Nanoscale**, v. 5, n. 8, p. 3172, 2013.

OFUONYE, Benedict et al. Electrical and microstructural properties of thermally annealed Ni/Au and Ni/Pt/Au Schottky contacts on AlGaN/GaN heterostructures. **Semiconductor Science and Technology**, v. 29, n. 9, 2014.

OLIVEIRA, L. A. S. C. **Efeito da adição de líquidos iônicos à composição de eletrólitos aplicados a células solares sensibilizadas por corante.** 83 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

PASTOR-MORENO, Gustavo. **Electrochemical applications of CVD diamond**. 2002. University of Bristol; Bristol (United Kingdom); Disponível do British Library Document Supply Centre- DSC:DXN058088. Disponível em:

https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:34036461. Acesso em: setembro de 2020.

PATRA, Kshirodra K.; GOPINATH, Chinnakonda S. Bimetallic and Plasmonic Ag-Au on TiO2 for Solar Water Splitting: An Active Nanocomposite for Entire Visible-Light-Region Absorption. **ChemCatChem**, v. 8, n. 20, p. 3294–3311, 20 out. 2016. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201600937. Acesso em: 23 jun. 2017.

RAHUL, Theyyathum Kavil; MOHAN, Minu; SANDHYARANI, Neelakandapillai. Enhanced Solar Hydrogen Evolution over in Situ Gold-Platinum Bimetallic Nanoparticle-Loaded Ti3+ Self-Doped Titania Photocatalysts. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3049–3059, 2018.

RASHID, Mamun Ur; BHUIYAN, Md Khairul Hassan; QUAYUM, M. Emran. Synthesis of silver nano particles (Ag-NPs) and their uses for quantitative analysis of vitamin C tablets. **Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 12, n. 1, p. 29–33, 2013.

RAYALU, Sadhana S. et al. Photodeposition of AuNPs on metal oxides: Study of SPR effect and photocatalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 3617–3624, 2014.

RODRÍGUEZ-LEÓN, E., IÑIGUEZ-PALOMARES, R., NAVARRO, R., HERRERA-URBINA, R., TÁNORI, J., IÑIGUEZ-PALOMARES, C., & MALDONADO, A.. Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (Rumex hymenosepalus extracts). **Nanoscale Research Letters**, v. 8 (318), p. 1–9, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1186/1556-276x-8-318.

SAKAI, Nobuyuki et al. Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 18, p. 5851–5858, 2004.

SALES, L. B. V. **Sensibilização de estruturas nanotubulares de pentóxido de tântalo com nanopartículas bimetálicas formadas de prata e ouro para produção de hidrogênio.** 88 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

SANTOS, J. M. **Nanotubos de TiO2 sensibilizados com nanopartículas de Ag e Au para produção de H2 por fotocatálise da H2O.** 92 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

SELLKE, Thomas, BAYARRI, M. J., and BERGER, James O. Calibration of p Values for Testing Precise Null Hypotheses. **The American Statistician**, v. 55, n. 1, 2001.

SHICHI, Tetsuya; KATSUMATA, Ken-ichi. Development of Photocatalytic Self-cleaning Glasses Utilizing Metal Oxide Nanosheets. **Journal of The Surface Finishing Society of Japan**, v. 61, n. 1, p. 30–35, 2010.

SINGH, Suman; KAUR, Vishaldeep; KUMAR, Nishant. Chapter 2 - Core–shell nanostructures: an insight into their synthetic approaches. **Metal Semiconductor Core-shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications**. [*S.l.*]: Elsevier Inc., 2017. p. 35–50. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-44922-9/00002-8.

SOARES, T. A. S. **Síntese de Nanotubos Obtidos pelo Processo de Anodização sob a Liga Ti-75Ta como Fotocatalisador para fotogeração de H2.** 105 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

SOLARGIS. **Solar resource maps and GIS data for 200+ countries**. Disponível online em https://solargis.com/. Acesso em março de 2020.

SONAWANE, Gunvant H.; PATIL, Sandip P.; SONAWANE, Shirish H. **Nanocomposites and Its Applications.** [*S.l.*]: Elsevier Ltd., 2018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101971-9.00001-6.

SRINOI, Pannaree et al. Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications. **Applied Sciences**, v. 8, n. 7, p. 1106–1137, 2018.

STÖSSEL, M. et al. Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 68, n. 4, p. 387–390, 1999.

TEO, BOON K; SLOANE, N. J. A. Magic Numbers in Polygonal and Polyhedral. **Inorg. Chem**, v. 24, n. 26, p. 4545-4558, 1985.

THE Guardian. **Rise of renewables may see off oil firms decades earlier than they think**. Disponível em https://www.theguardian.com. Acesso em março de 2020.

UMPIERRE, Alexandre P.; DEJESÚS, Ernesto; DUPONT, Jairton. Turnover numbers and soluble metal nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 3, n. 9, p. 1413–1418, 2011.

U.S. Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2019**. Disponível em www.eia.gov. Acesso em março de 2020.

WANI, Irshad A et al. Silver nanoparticles: Ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies. **Materials Letters**, v. 65, p. 520–522, 2011.

WIKIWAND. **Espectroscopia UV-Visível.** Disponível online em: www.wikiwand.com/pt/Espectroscopia_UV/vis%C3%ADvel, acesso em maio de 2020.

WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**: a textbook for materials science. New York : Plenum Press, 1996.

WU, Ying et al. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Anatase TiO2Nanofibers as Anode Materials for High Performance Sodium-Ion Batteries. **Small**, v. 12, n. 26, p. 3522–3529, 2016.

XU, Kaiqi; CHATZITAKIS, Athanasios; NORBY, Truls. Solid-state photoelectrochemical cell with TiO2 nanotubes for water splitting. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 16, p. 10–16, 2017.

XU, Leilei et al. Preparation of heterostructured mesoporous In2O 3/Ta2O5 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 6, p. 548–552, 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.11.027.

YANG, Yongqiang et al. Constructing a metallic/semiconducting TaB2/Ta2O 5 core/shell heterostructure for photocatalytic hydrogen evolution. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 1400057, p. 1–7, 2014.

YEN, Yin-Cheng et al. Plasmon-Enhanced Photocurrent using Gold Nanoparticles on a Three-Dimensional TiO2 Nanowire-Web Electrode. **Scientific Reports**, v. 7, n. September 2016, p. 42524, 2017. Disponível em: http://www.nature.com/articles/srep42524.

ZAYAT, Marcos; GARCIA-PAREJO, Pilar; LEVY, David. Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 8, p. 1270–1281, 2007.

ZHANG, Guojun et al. Green synthesis and characterization of Au@Pt core-shell bimetallic nanoparticles using gallic acid. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 81, p. 79–87, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.12.012.

ZHU, Jing et al. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 120, p. 851–918, 2020.

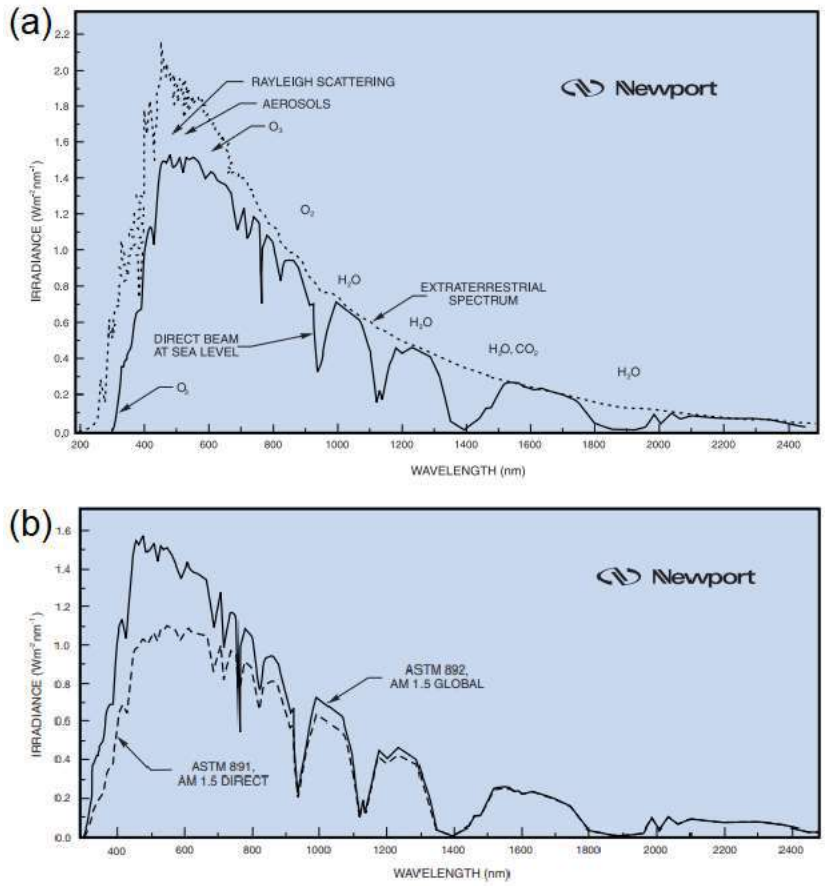
ZHU, Shasha; WANG, Dunwei. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 23, p. 1700841 (1-24), 2017.

ZHUANG, Hui Fang et al. Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 13, p. 4735–4740, 2007.

ZIELINSKA-JUREK, Anna. Progress, Challenge, and Perspective of Bimetallic TiO2 -Based Photocatalysts. **Journal of Nanomaterials**, v. 208920, p. 1–17, 2014.

ANEXO A – ESPECTRO DO FILTRO 1.5AM-G

Comparação entre a radiação solar que chega à superfície da Terra (a, linha contínua) e o espectro de emissão obtido com o filtro 1.5AM-G (b, linha contínua).



Fonte: Newport ORIEL PRODUCT TRAINING: SolarSimulation. Disponível online em https://www.newport.com/. Acesso em maio de 2018.

ANEXO B – RELAÇÃO ENTRE COMPRIMENTO DE ONDA E ENERGIA

A relação entre comprimento de onda (λ) e energia é dada pela fórmula a seguir:

$$E = \frac{(h * c)}{\lambda}$$

Onde h é a constante de Planck (4,13566743 x 10^{-15} ev.s) e c é a velocidade da luz no vácuo (2,99792458 x 10^{8} m.s^{-1}).

Fazendo a substituição das constantes, temos uma relação inversamente proporcional entre E e λ:

$$E = \frac{(1{,}23984 * 10^{-6})}{\lambda}$$, com λ em metros

Uma vez que o comprimento de onda costuma ser dado em nanometros (10^{-9} m) e aproximando o número obtido para o inteiro mais próximo, podemos reescrever a relação como:

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$

Através dessa fórmula é possível converter qualquer valor de energia, dado em eV, para comprimento de onda, em nm, e vice-versa.

APÊNDICE A – TABELA UTILIZADA NO DESIGN DE EXPERIMENTOS

Os parâmetros utilizados foram: (A) o método de deposição (*in situ* ou pós-síntese), (B) a ordem de tratamento térmico (antes ou após a deposição das nanopartículas) e (C) o pH da solução (2 ou 10). O resultado apresentado é a fotocorrente em μA.

Tabela: Modelo e dados experimentais utilizados para montagem do design de experimentos.

OrdemEns	PtCentral	Blocos	A	B	C	Resultado
1	1	1	-1	-1	-1	13,02
2	1	1	1	-1	-1	14,32
3	1	1	-1	1	-1	8,5
4	1	1	1	1	-1	3,18
5	1	1	-1	-1	1	35,31
6	1	1	1	-1	1	28,05
7	1	1	-1	1	1	-9,67
8	1	1	1	1	1	-21,77
9	1	1	-1	-1	-1	4,38
10	1	1	1	-1	-1	13,47
11	1	1	-1	1	-1	19,18
12	1	1	1	1	-1	15,67
13	1	1	-1	-1	1	34,63
14	1	1	1	-1	1	3,56
15	1	1	-1	1	1	-12,78
16	1	1	1	1	1	7,27
17	1	1	-1	-1	-1	-48,64
18	1	1	1	-1	-1	33,52
19	1	1	-1	1	-1	32,22
20	1	1	1	1	-1	-4,34
21	1	1	-1	-1	1	39,55
22	1	1	1	-1	1	26,26
23	1	1	-1	1	1	-11,05
24	1	1	1	1	1	8,56
25	1	1	-1	-1	-1	13,65
26	1	1	1	-1	-1	30,62
27	1	1	-1	1	-1	18,25
28	1	1	1	1	-1	17,75
29	1	1	-1	-1	1	56,79
30	1	1	1	-1	1	14,84
31	1	1	-1	1	1	-23,13
32	1	1	1	1	1	4,19