



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

WELLINGTON DE SOUZA FERREIRA

**SISTEMAS FOTOCATALITICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE A PARTIR
DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES**

RECIFE
2024

WELLINGTON DE SOUZA FERREIRA

**SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE A
PARTIR DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em ciências de materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: Dr^a. Giovanna Machado

Coorientador: Dr. Leonardo José Lins Maciel

Dr. Felipe Leon Nascimento Souza

RECIFE

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Ferreira, Wellington de Souza.

Sistemas fotocatalíticos para produção de hidrogênio verde a partir de estruturas nanotubulares / Wellington de Souza Ferreira. - Recife, 2024.

75f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Pós-Graduação em Ciências de Materiais, 2024.

Orientação: Giovanna Machado.

Coorientação: Leonardo José Lins Maciel.

Coorientação: Felipe Leon Nascimento Souza.

Inclui referências.

1. Dióxido de titânio; 2. Produção de Hidrogênio; 3. CuBi₂O₄; 4. Fotoeletrocatalise; 5. Semicondutores. I. Machado, Giovanna. II. Maciel, Leonardo José Lins. III. Souza, Felipe Leon Nascimento. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

WELLINGTON DE SOUZA FERREIRA

**SISTEMAS FOTOCATALITICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE A
PARTIR DE ESTRUTURAS NANOTUBULARES**

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 Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29/08/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Giovanna Machado (Orientadora)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Prof^º. Dr. Marcelo Navarro (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^º. Dr. Enio Pontes de Deus (Examinador Externo)
Universidade Federal do Ceará

Em gratidão por tudo o que me proporcionou,
dedico este trabalho à memória de José Pedro de
Souza (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Acredito que essas singelas palavras não expressam tamanha gratidão que sinto, pelas palavras, abraços e incentivos. Gostaria de agradecer as minhas mães Marinalva Ferreira de Souza e Maria das Graças que no bom ou no ruim sempre estão lá me ajudando e incentivando a sempre buscar mais e coisas melhores. ao meu querido avô José Pedro de Souza, pai Cícero julho da costa e tia Maria Aparecida por sempre me incentivar e mostrar que a educação é sempre o melhor caminho e sempre me apoiarem em minhas escolhas tanto pessoais quanto acadêmicas. As minhas queridas irmãs Poliana e Maiara pelo apoio e incentivo, sem isso não seria o que sou hoje (Amo Vocês).

À minha noiva Kymberli Souza, por ser minha maior parceira nessa jornada. Seu amor, carinho e apoio incondicional me fortalecem a cada dia. Com você, as dificuldades se tornam obstáculos a serem superados e as conquistas, ainda mais especiais, obrigado por cada noite me acompanhando nessa jornada cada carinho proferido cada palavra de incentivo sem a sua parceria tudo seria mais difícil.

Agradeço sinceramente à minha orientadora, Prof.^a Dra. Giovanna Machado, assim como aos meus coorientadores, Dr. Leonardo Maciel e Dr. Felipe Souza, por todo o apoio, confiança e incentivo que depositaram em mim durante o desenvolvimento desta pesquisa. Sua orientação especializada, orientação e motivação foram fundamentais para a conclusão bem-sucedida deste trabalho

Deixo também meus agradecimentos aos meus campaneiros de laboratório que sempre deixavam os dias mais leves e divertidos, Denilson, Carol, Luana, Larissa, Yasmin, Francisco, Brenand, Otávio e Eduarda. Agradeço a todos os técnicos e colaboradores do CETENE pelo apoio proferido.

Agradeço aos meus queridos amigos e companheiros, ao meu parceiro de caminhada Rauã Bezerra, pela irmandade, paciência e apoio a quem em todos esses anos de sempre estive comigo tanto nos desesperos quanto na diversão uma amizade a quem levo no coração seja na graduação ou no mestrado quando estamos juntos a aventura é certa. Aos meus queridos amigos-irmãos do ensino médio que também levo no peito com o sentimento de saudade, Luís Vinicius (Luiz), Vinícius Albuquerque. Como também meu amigo Ailton Clemente que sempre estive comigo durante todo esse trajeto.

A Fabiana Francisca pelo incentivo e apoio como também a Karine, Ketuly, Katarine, Kimberliane, Kimberliana, Kaylane, Kamile e Kamila. a Lorenzo meu querido afilhado a quem trouxe doçura, carinho e boas gargalhadas.

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.” (Benjamin Disraeli).

RESUMO

Atualmente, a busca por fontes de energia que produzam menos impactos ambientais tornou-se um grande desafio. Entre as fontes alternativas de energia, destaca-se o hidrogênio produzido através da energia solar. A formação de heterojunções entre os nanotubos (NTs) de dióxido de titânio com semicondutores é uma promissora estratégia para a utilização de energia solar na produção verde de hidrogênio. No presente trabalho, nanotubos (NTs) de dióxido de titânio (TiO_2), o óxido ternário CuBi_2O_4 e os óxidos binários CuO e Bi_2O_3 foram estudados como fotoeletrocatalisadores na geração de hidrogênio. Os NTs de TiO_2 foram sintetizados pelo método de anodização eletroquímica (45 V por 110 minutos) e tratados termicamente a uma temperatura de 500°C por 3 h para atingir a fase cristalina da anatase. Os óxidos ternários $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ foram sintetizados através de um processo de eletroquímico em uma célula de corrosão, posteriormente tratados termicamente a 500°C por 2 h, utilizando como condições cargas na faixa de 50mC, 100mC e 250mC para todas as heterojunções (TiO_2/CBO , $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e TiO_2/CuO). Estruturalmente, as heterojunções estudadas, foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). A atividade fotocatalítica dos sistemas foi avaliada através de medidas fotoeletroquímicas usando uma célula de três eletrodos (PEC) e por irradiação solar. Foi constatado o aumento da densidade de fotocorrente gerada em 2 vezes para o sistema TiO_2/CBO 50mC, saindo de $0,21 \text{ mA cm}^{-2}$ para o TiO_2 e $0,51 \text{ mA cm}^{-2}$ para o TiO_2/CBO 50mC. Além da diminuição da resistência à transferência de elétrons em comparação com os NTs de TiO_2 , as heterojunções TiO_2/CBO , $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ apresentaram produção de hidrogênio, utilizando solução de sulfato de sódio e glicerol como hole scavenger como eletrólito para reduzir os efeitos da fotocorrosão. Houve um aumento de 2 vezes na taxa de produção de hidrogênio (TiO_2/CBO , $0,98 \text{ mL H}_2 \text{ h}^{-1}$) em comparação com os NTs de TiO_2 ($0,45 \text{ mL H}_2 \text{ h}^{-1}$) após um período de 2 horas de produção. Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a heterunjunção do óxido ternário sobre a superfície de NTs de TiO_2 viabilizou um sistema eficiente para geração de hidrogênio. Conseguindo-se ampliar a região de absorção e melhorar a desempenho fotocatalítica confirmando a hipótese inicial comprovando seu potencial para aplicações fotocatalíticas e fotoeletroquímicas.

Palavras Chaves: Dióxido de titânio, Produção de Hidrogênio, CuBi_2O_4 , Fotoeletrocatalise, Semicondutores;

ABSTRACT

Currently, the search for less environmentally impactful energy sources has become a major challenge. Among alternative energy sources, hydrogen produced through solar energy stands out. The formation of heterojunctions between titanium dioxide (TiO_2) nanotubes (NTs) and semiconductors is a promising strategy for utilizing solar energy in the green production of hydrogen. In this work, titanium dioxide (TiO_2) nanotubes (NTs), the ternary oxide CuBi_2O_4 , and the binary oxides CuO and Bi_2O_3 were studied as photoelectrocatalysts for hydrogen generation. TiO_2 NTs were synthesized by the electrochemical anodization method (45 V for 110 minutes) and thermally treated at 500°C for 3 h to achieve the anatase crystalline phase. The ternary oxides $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ were synthesized through an electrochemical process in a corrosion cell, subsequently thermally treated at 500°C for 2 h, using charges in the range of 50mC, 100mC, and 250mC for all heterojunctions (TiO_2/CBO , $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, and TiO_2/CuO). Structurally, the studied heterojunctions were evaluated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic activity of the systems was evaluated through photoelectrochemical measurements using a three-electrode cell (PEC) and under solar irradiation. An increase in photocurrent density of 2 times was observed for the TiO_2/CBO 50mC system, increasing from 0.21 mA cm^{-2} for TiO_2 to 0.51 mA cm^{-2} for TiO_2/CBO 50mC. In addition to decreasing electron transfer resistance compared to TiO_2 NTs, the TiO_2/CBO and $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunctions showed hydrogen production, using a sodium sulfate and glycerol solution as a hole scavenger as the electrolyte to reduce photocorrosion effects. There was a 2-fold increase in the hydrogen production rate (TiO_2/CBO , $0.98 \text{ mL H}_2 \text{ h}^{-1}$) compared to TiO_2 NTs ($0.45 \text{ mL H}_2 \text{ h}^{-1}$) after a 2-hour production period. Based on the presented results, it is concluded that the heterojunction of the ternary oxide on the surface of TiO_2 NTs enabled an efficient system for hydrogen generation. By expanding the absorption region and improving the photocatalytic performance, the initial hypothesis was confirmed, proving its potential for photoelectrochemical photocatalytic applications.

Keywords: Titanium dioxide, Hydrogen production, CuBi_2O_4 , Photoelectrocatalysis, Semiconductors

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESQUEMA DE ELETRÓLISE (A) E DIAGRAMA DE POURBAIX DA ÁGUA (B.	18
FIGURA 2: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA PARTÍCULA DE UM SEMICONDUTOR. BV: BANDA DE VALÊNCIA; BC: BANDA DE CONDUÇÃO	20
FIGURA 3 - SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO	21
FIGURA 4 - ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TiO ₂ PARA AS FASES A) RUTILO; B) BROQUITA; C) ANATASE.	24
FIGURA 5 - ESTRUTURA CuBi ₂ O ₄	27
FIGURA 6 - DIAGRAMA DE FASES CuO-Bi ₂ O ₃	28
FIGURA 7 - SISTEMA UTILIZADO NA ANODIZAÇÃO PARA FORMAÇÃO DO TiO ₂ NTs.....	30
FIGURA 8 - CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA PARA ELETRODEPOSIÇÃO.....	32
FIGURA 9 - CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	33
FIGURA 10 - CURVA DE CRONOAMPEROMETRIA PARA ELETROSSÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO ₂ POR ANODIZAÇÃO.	37
FIGURA 11 – ESQUEMA PROPOSTO PARA FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	39
FIGURA 12 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS NANOTUBOS DE TiO ₂ SUPORTADOS EM Ti: (A) VISÃO FRONTAL E (B) CROSS-SECTIONAL.....	40
FIGURA 13 - HISTOGRAMAS DO COMPRIMENTO (A), DIÂMETRO (B) E LARGURA (C) DOS NANOTUBOS	41
FIGURA 14 - ESPECTRO DE EDX.....	43
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X	44
FIGURA 16 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO TiO ₂ NTs (A) E CURVA DE TAUC (B).....	45
FIGURA 17 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA INTERFACE TiO ₂ NTs / CBO (A) -50 mC, (B) -100 mC E (C) – 250 mC.	48
FIGURA 18 – ESPECTRO DE EDX OBTIDO NO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA INTERFACE DA TiO ₂ NTs / CBO 100 mC (A) E MAPEAMENTO ELEMENTAR POR SINAIS EDX (B).....	50
FIGURA 19 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS INTERFACES DE TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ E TiO ₂ /CuO EM FUNÇÃO DA CARGA ELÉTRICA: (A) TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ -50mC, (B) TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ -100mC, (C) TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ -250mC, (D) TiO ₂ /CuO-50mC, (E) TiO ₂ /CuO-100mC E (F) TiO ₂ /CuO-250mC.....	51
FIGURA 20 - ESPECTRO DE EDX OBTIDO NO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA INTERFACE DA TiO ₂ NTs / Bi ₂ O ₃ 100 mC (A) E MAPEAMENTO ELEMENTAR POR SINAIS EDX (B).....	52
FIGURA 21 – ESPECTRO DE EDX OBTIDO NO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA INTERFACE DA TiO ₂ NTs / CuO 100 mC (A) E MAPEAMENTO ELEMENTAR POR SINAIS EDX (B).....	53
FIGURA 22 - PADRÃO EXPERIMENTAL DE DRX DAS NANOESTRUTURAS DE TiO ₂ NTs DECORADAS COM CBO.....	54
FIGURA 23 - PADRÃO EXPERIMENTAL DE DRX DAS NANOESTRUTURAS DE TiO ₂ NTs DECORADAS COM Bi ₂ O ₃ (TiO ₂ /Bi ₂ O ₃).	55
FIGURA 24 - PADRÃO EXPERIMENTAL DE DRX DAS NANOESTRUTURAS DE TiO ₂ NTs DECORADAS COM CuO (TiO ₂ /CuO).	56
FIGURA 25 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA PARA AS AMOSTRAS DE TiO ₂ , TiO ₂ /CuO, TiO ₂ /CuBi ₂ O ₄ E TiO ₂ /Bi ₂ O ₃	58
FIGURA 26 - CURVAS DE TAUC	59
FIGURA 27 – CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DAS HETEROJUNÇÕES POR VOLTAMETRIA LINEAR E CRONOAMPEROMETRIA A 1.23 V (RHE): (A) E (B) TiO ₂ /CBO,	

(C) E (D) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, (E) E (F) TiO_2/CuO	61
FIGURA 28 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA (A) TiO_2/CBO (B) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ E (C) TiO_2/CuO	63
FIGURA 29 - CURVAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO QUANTIFICADAS POR GC: (A) TiO_2/CBO , (B) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, (C) TiO_2/CuO	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: FORMAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.	16
TABELA 2 – REAGENTES UTILIZADOS.....	29
TABELA 3 – PARÂMETROS DE CONTROLE DE ANODIZAÇÃO	30
TABELA 4 – DADOS ELETROQUÍMICOS DE QUANTIDADE DE MATÉRIA, MASSA DE CU/BI ELETRODEPOSITADA E MASSA FINAL DE CBO OBTIDA.....	47
TABELA 5 - DADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDOS PELO AJUSTE DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS.	64

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	14
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	ESTRATÉGIAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	15
3.1.1	Reforma a vapor	17
3.1.2	Eletrólise da água	17
3.1.3	Fotocatálise	19
3.1.4	Fotoeletrocatalise	20
3.2	SEMICONDUCTORES	22
3.2.1	Dióxido de titânio	23
3.2.2	Heterojunções.....	25
3.2.3	Heterojunção TiO ₂ NTs /CuBi ₂ O ₄	26
4	METODOLOGIA	29
4.1	Eletrossíntese dos nanotubos de dióxido de titânio	29
4.2	ELETRODEPOSIÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS DO SISTEMA CuO-Bi₂O₃	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA	32
4.4	GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	34
4.5	CARACTERIZAÇÕES	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	FOTOÂNODOS DE TiO₂ NANOTUBULAR SUPORTADOS EM TITÂNIO	36
5.1.1	Eletrossíntese e caracterização dos TiO ₂ NTs	36
5.2	Morfologia e Estrutura das Heterojunções	46
5.2.1	Eletrodeposição	46
5.2.2	Análise estrutural por difração de raios-X	54
5.2.3	Reflectância de posicionamento de bandas	56
5.3	CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA	59
5.3.1	Heterojunções.....	60
5.4	PRODUÇÃO DE H₂	65
6	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O consumo crescente de combustíveis fósseis está intimamente ligado à elevada demanda energética dos setores industriais. Contudo, essa prática gera resíduos com grande potencial nocivo ao meio ambiente, especialmente com a emissão de gases do efeito estufa como o dióxido de carbono, CO₂.

Para mitigar as emissões de gases provenientes da combustão de combustíveis fósseis, observa-se uma crescente busca por meios mais sustentáveis e eficientes de armazenamento e distribuição de energia. Nesse sentido, os estudos e pesquisas avançam continuamente na busca por novas formas de produção de energias renováveis, onde nomeadamente desponta o aproveitamento da energia solar por meio das células solares fotovoltaicas. Entretanto o caráter temporal da irradiação, associado aos turnos de dia e noite, é um limitante para o uso de células fotovoltaicas.

O armazenamento de energia para o uso em períodos noturnos e o transporte para zonas onde há alta demanda é uma fronteira de pesquisa em energias renováveis. E nessa perspectiva o hidrogênio (H₂) emerge como um vetor energético, com alta densidade de energia da ordem de 120 MJ.kg⁻¹ onde a gasolina apresenta 44 MJ.kg⁻¹ (OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY, 2024). Dessa forma, o hidrogênio apresenta-se como um combustível alternativo promissor, importante para a transição energética e chave no processo de descarbonização, despertando interesse não apenas entre pesquisadores, mas também entre os governos de todo o planeta (Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity – Analysis, 2023). A viabilidade do hidrogênio é associada ao uso de fontes primárias renováveis, tornando o processo limpo e seguro. Outras importantes características é a notável versatilidade de aplicações em transporte, aquecimento, indústria e geração de eletricidade, os quais respondem por grande parte das emissões globais de CO₂. Sendo considerado por muitos como o combustível do futuro, especialmente por liberar apenas água em sua combustão.

O desenvolvimento de tecnologias para produção e armazenamento de hidrogênio estão associados aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas, especialmente ao ODS 7 que objetiva a obtenção de energia limpa

e acessível. Nesse contexto, tecnologias como eletrólise ganham destaque, mas requer um significativo investimento e custos adicionais associados a qualidade da água, eletrodos e membranas. Tecnologias disruptivas como a fotoeletrocatalise despontam como possibilidades, pois possuem uma estrutura mais simples e utiliza potenciais elétricos menores para gerar hidrogênio por longos períodos, quando comparado com a eletrocatalise. E os semicondutores nanoestruturados são materiais fotoeletroativos com grande potencial de aplicação.

Neste sentido, o desenvolvimento de heterojunções entre semicondutores que combinem eficiência de conversão solar para hidrogênio e estabilidade físico-química durante longos períodos de atuação é uma chave para viabilizar a tecnologia. O presente trabalho debruça-se sobre o desenvolvimento dessas heterojunções entre nanoestruturas tubulares de dióxido de titânio e óxidos ternários do sistema $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$. Atuando como materiais fotoeletroativos para reação anódica de evolução de oxigênio, viabilizando a evolução catódica de hidrogênio.

2 OBJETIVO

O trabalho objetivou o crescimento de nanoestruturas de óxidos ternários de cobre e bismuto sobre nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2 NTs), via eletrodeposição, visando a melhoria da absorção da radiação solar e a melhoria dos processos de transferência de carga pelo adequado posicionamento de bandas entre os semicondutores. Os óxidos ternários de cobre e bismuto (CuBi_2O_4) são uma alternativa que alia o uso de metais abundantes e de baixo custo para o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados para produção fotoeletroquímica de hidrogênio.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Produzir de nanotubos de dióxido de titânio via anodização (Ti/TiO_2 NTs);
- ❖ Analisar as condições de eletrodeposição (carga elétrica e concentração) de cobre e bismuto a partir de íons Cu^{2+} e Bi^{3+} sobre as superfícies de TiO_2 nanotubular;
- ❖ Avaliar a produção das interfaces de TiO_2 NTs com óxidos binários (CuO e Bi_2O_3) e ternários do sistema de $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$;
- ❖ Caracterizar os nanomateriais desenvolvidos por técnicas de interface, estruturais e morfológicas;
- ❖ Estudar as interfaces fotoeletroquímicas dos fotoânodos desenvolvidos, em condições de irradiação solar simulada, por técnicas eletroquímicas como voltametria de varredura linear, cronoamperometria e espectroscopia eletroquímica de impedância;
- ❖ Quantificar a produção de hidrogênio por meio da técnica de cromatografia gasosa.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Atualmente as matrizes energéticas congregam fontes energéticas renováveis e não-renováveis, sendo os combustíveis fósseis os recursos energéticos mais utilizados. Sendo utilizados nos mais diversos setores: industrial, transportes, uso doméstico e muitos outros. Os combustíveis fósseis são um recurso energético finito, onde os monopólios de extração e refino do petróleo provoca a escalada mundial dos seus preços. Estes combustíveis, para além dos seus preços elevados, têm outro aspecto contra, os elevados níveis de poluição derivados da sua utilização (ALMEIDA *et al.*, 2019).

Com o crescente aumento na demanda energética mundial, o esgotamento dos combustíveis fósseis e os vários problemas ambientais associados ao uso de tais produtos, tem-se buscado novas fontes de energia menos poluentes e renováveis. Garantir a produção de energia de forma sustentável, levando em consideração as crescentes preocupações ambientais, é um dos principais desafios enfrentados na atualidade.

O debate sobre o impacto do efeito estufa tem se intensificado recentemente, impulsionando a busca por fontes de energia mais limpas. Nesse contexto, a produção de hidrogênio emerge como uma alternativa promissora. Entre as diversas opções investigadas, o hidrogênio tem se destacado, sendo considerado como o combustível do futuro (SILVA, A. 2016; ARAÚJO *et al.*, 2021). Isso se deve, em grande parte, ao fato de que sua combustão produz apenas água, tornando-o uma opção altamente atrativa em termos de sustentabilidade ambiental (SILVA., 2016). Podendo ser obtido de diversos modos, seja a partir de combustíveis fósseis como petróleo e gás natural e renovável como álcool e biomassa, utilizando processos termoquímicos, e a partir da água, pelo processo de eletrólise ou fotocatalise.

3.1 ESTRATÉGIAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A produção de hidrogênio apresenta uma diversidade de metodologias, cada qual com um perfil característico de emissões, custos e demandas materiais, diretamente influenciados pela tecnologia e fonte de energia empregada. A fim de facilitar a classificação desses processos, uma nomenclatura baseada em cores foi estabelecida, correlacionando cada método à matéria-prima utilizada, e a existência

de processos acoplados de captura, utilização e armazenamento de Carbono (CCUS, do inglês: Carbon Capture, Utilization and Storage) emitido como disposto na Tabela 1.

Tabela 1: Formas de produção de hidrogênio.

Cor	Resumo do processo de produção do hidrogênio
Preto	Gaseificação do carvão mineral (antracito ¹) sem CCUS ²
Marrom	Gaseificação do carvão mineral (hulha ³) sem CCUS
Cinza	Reforma a vapor do gás natural sem CCUS
Azul	Reforma a vapor do gás natural com CCUS
Turquesa	Pirólise de metano ⁴ sem gerar CO ₂
Verde	Eletrólise da água com energia de fontes renováveis (eólica/solar)
Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis com ou sem CCUS
Rosa	Fonte de energia nuclear
Branco	Extração de hidrogênio natural ou geológico

Notas: 1 – Dos tipos menos ricos para os mais ricos em carbono: turfa, linhito, hulha e antracito, este último possui mais de 86% de carbono; 2 – CCUS – Carbon Capture, Utilization and Storage; 3 – A hulha possui entre 69 e 86% de carbono; 4 – Entende-se pirólise de metano como pirólise de gás natural, visto que este é o principal componente do gás natural.

Fonte: EPE, 2021.

A gaseificação de carvões minerais, como a hulha (hidrogênio marrom) e o antracito (hidrogênio preto), é a base para a produção de hidrogênio marrom e preto, respectivamente. O teor de carbono variável desses carvões influencia as propriedades do gás de síntese e, conseqüentemente, a eficiência do processo de produção de hidrogênio. A ausência de tecnologias de CCUS nesses processos acarreta em altas emissões de CO₂, tornando-os menos atrativos do ponto de vista ambiental. (EPE, 2021)

Já os que têm a sua produção a partir do gás natural são o cinza e azul, sendo que no primeiro não há CCUS e no segundo acontece CCUS, permitindo a redução de emissões de CO₂. O hidrogênio verde, se origina de fontes de energia renováveis (solar, hidráulica, eólica, etc.), é produzido por eletrólise da água.

Hidrogênio produzido por outros caminhos renováveis como reformas catalíticas gaseificação ou biodigestão anaeróbica de biomassa tem sido representado pela coloração “verde musgo”. Quando o H₂ é gerado por energia nuclear, fonte nula em emissões de carbono, é considerada rosa. Tem ainda o hidrogênio natural ou geológico que é chamado de branco e o originado pelo craqueamento térmico do metano mencionado de turquesa (EPE, 2021). A seguir serão detalhadas algumas estratégias de produção de H₂.

3.1.1 Reforma a vapor

A reforma a vapor é responsável por grande parte da produção de hidrogênio, produção de hidrogênio (H₂) em indústrias químicas, sendo o processo que utiliza gás natural um dos mais tradicionais.

A reforma a vapor ou reforma a vapor do metano (SMR, do inglês: steam methane reforming) é um método para produzir gás de síntese (CO + H₂) pela reação de hidrocarbonetos com água, em sua maioria o gás natural é a matéria-prima. O principal objetivo desta tecnologia é a produção de hidrogênio (REIS *et al.*, 2018). A Equação 1 é demonstra o equilíbrio existente durante o processo de reforma:



é possível ainda otimizar a produção de hidrogênio reagindo o monóxido de carbono produzido na reação SMR com água gerando uma quantidade de hidrogênio adicional essa reação é conhecida como water-gas shift (WGSR), sendo descrita na Equação (2) (REIS *et al.*, 2018; LIU, *et al.*, 2009).



Em comparação com outros métodos a reforma a vapor é o meio mais barato de produção de hidrogênio a nível comercial, no entanto, o gás natural é uma molécula orgânica/hidrocarboneto que, via combustão, emite grandes quantidades de CO₂ durante o processo de conversão, contribuindo para o efeito estufa sendo esse um dos motivos desse meio de produção de hidrogênio ser considerado ecologicamente insustentável.

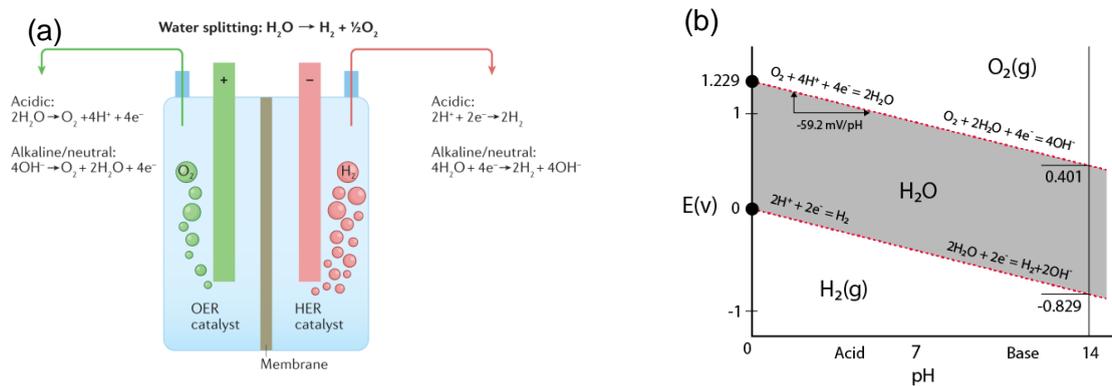
3.1.2 Eletrólise da água

A eletrólise é um processo eletroquímico no qual a energia elétrica é utilizada para promover as reações de oxidação e redução que não ocorreriam espontaneamente, de acordo com a termodinâmica. Este método é amplamente aplicado na

decomposição de substâncias através da passagem de corrente elétrica (FERNANDES, R.F. 2015).

Na eletrólise, são impostos potenciais elétricos a dois eletrodos, definindo um cátodo (-) e um ânodo (+) (Fig. 1a). Permitindo a ocorrência das semirreações de evolução de oxigênio (OER), no ânodo, e de evolução de hidrogênio (HER), no cátodo.

Figura 1 - Esquema de eletrólise (a) e diagrama de Pourbaix da água (b).

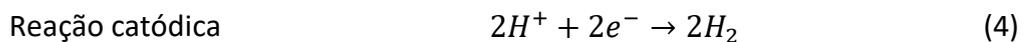
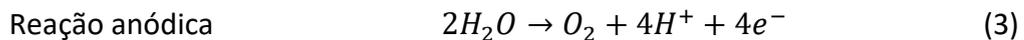


Fonte: SHIH, AJ (2022).

A reação ocorre nas interfaces dos eletrodos e as semirreações de oxidação e redução ocorrem com diferentes números de elétrons envolvidos e com os diferentes mecanismos em função do pH. Podendo ser verificado na Figura 1b, que descreve o diagrama pH-potencial, ou diagrama de Pourbaix. A separação entre as linhas de redução/oxidação do hidrogênio e oxigênio, independente do valor de pH, evidencia o potencial termodinâmico de 1.23 V para quebra da molécula da água.

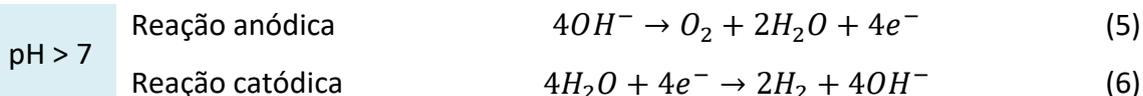
Em meio ácido, o produto anódico de oxidação da água ocorre no ânodo, levando à formação de oxigênio, prótons (H^+) e elétrons (e^-), já no cátodo, ocorre a redução dos prótons em hidrogênio gasoso, as reações são descritas pelas equações (3) e (4), respectivamente. Podemos observar que o mesmo número de elétrons leva à formação do dobro de moléculas de H_2 em comparação com a formação de O_2

pH < 7



Em meio alcalino, a reação anódica ocorre por meio da oxidação dos grupos $\text{OH}_{(\text{aq})}^-$ formando oxigênio molecular e água (Eq. 5). Complementarmente, a

evolução de hidrogênio ocorre via redução de moléculas de água, em processo de $4e^-$, formando dois equivalentes de hidrogênio e quatro equivalentes de íons hidroxido (Eq. 6), fechando o balanço de massa.



Este método de produção de hidrogênio é de grande interesse, no entanto por necessitar de uma grande quantidade de energia para acontecer essa separação o resultado final é quase nulo visto o gasto energético, diante disso tem-se aliado essa metodologia a fontes de energia renováveis como solar, eólica ou hídrica tendo como produto uma energia totalmente limpa (IVY, 2004).

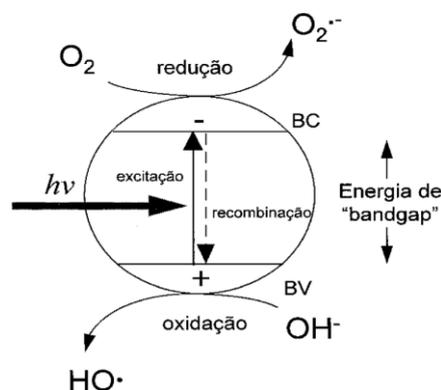
As tecnologias comerciais têm evoluído continuamente, com parâmetros de controle bem estabelecidos, como eficiência, durabilidade e custo. No entanto, há um campo emergente que promete revolucionar nossa abordagem às reações químicas e processos de energia: a fotocatalise e a fotoeletrocatalise. Estas tecnologias, ainda em fase de desenvolvimento, apresentam um potencial disruptivo significativo, combinando características únicas que podem superar os limites das tecnologias atuais.

3.1.3 Fotocatálise

A fotocatalise é um processo que ocorre em um meio reativo composto por duas ou mais fases distintas. Este processo envolve a excitação de um material, geralmente um semicondutor, através da absorção de fótons. Esses fótons podem ser provenientes de iluminação artificial ou solar e devem possuir energia igual ou superior à energia do band gap do semicondutor (SUN *et al.*, 2019).

O band gap é uma faixa de energia no semicondutor onde não existem níveis de energia disponíveis para os elétrons. Quando um elétron ganha energia suficiente, ele salta da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco. Esses elétrons e buracos podem migrar para a superfície do semicondutor e participar de reações químicas, uma vez evitado sua recombinação, migram para a superfície do semicondutor promovendo a reação entre os reagentes líquidos e/ou gasosos (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

Figura 2: Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.



Fonte: NOGUEIRA, R. F. P. (1998).

Os processos fotocatalíticos podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. No processo homogêneo, o catalisador está presente na mesma fase que o sistema de trabalho, apresentando como principal vantagem a maior área de contato do catalisador com o sistema. Entretanto, o uso de catalisadores homogêneos é limitado pelo alto custo para a recuperação do catalisador. Já na catálise heterogênea, os reagentes estão em uma fase diferente em relação ao fotocatalisador. Isso diminui os custos e facilita sua separação, possibilitando sua aplicação em diferentes sistemas, como nos processos de tratamento de águas residuais e na produção de hidrogênio (BATTAGLIA *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2019).

Dentre os diversos semicondutores empregados em fotocatalise heterogênea, o óxido de titânio (TiO_2) é um dos mais utilizados devido a sua estabilidade, abundância, baixo custo de produção, resistência a corrosão e não ser prejudicial ao meio ambiente. Contudo, por apresentar um band gap elevado (geralmente entre 3 eV e 3,5 eV), demanda comprimentos de onda no espectro do ultravioleta (UV), não favorecendo a sua utilização em presença da radiação solar, uma vez que apenas 4% dela é composta por radiação ultravioleta (UV) (FREITAS *et al.*, 2018).

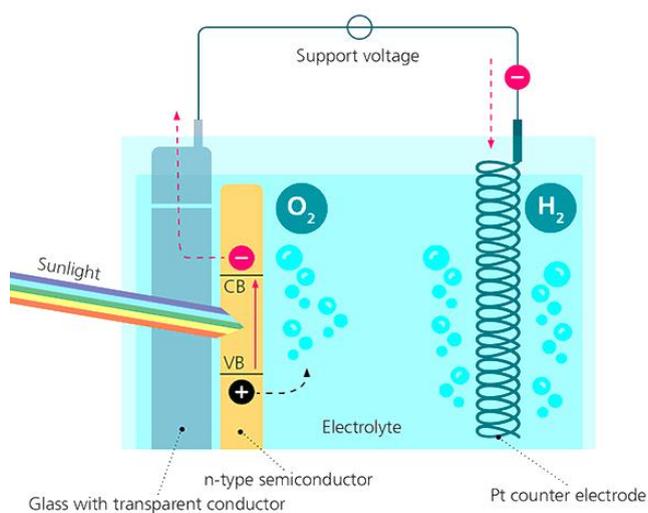
3.1.4 Fotoeletrocatalise

A fotocatalise e a fotoeletrocatalise são processos que utilizam a luz para induzir reações químicas, mas com mecanismos distintos. Compreender essas diferenças é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

Similar à fotocatalise, mas com a adição de um potencial elétrico. O semiconductor é conectado a um circuito externo, formando uma célula eletroquímica. A luz absorvida gera uma corrente elétrica que pode ser utilizada para realizar reações de oxidação e redução (Ameta, et al., 2018). A energia da luz é convertida em energia elétrica, que por sua vez impulsiona as reações químicas como pode ser observado na figura 3. Além das aplicações da fotocatalise, a fotoeletrocatalise pode ser utilizada para a produção de combustíveis solares, dessalinização da água e tratamento de efluentes industriais (YANG et al., 2023).

A importância de estudar a fotoeletrocatalise esta atrelada a sua eficiência a aplicação de um potencial externo pode aumentar a eficiência da separa o de cargas e, conseqentemente, a taxa de reação, alem de permitir um controle mais preciso das reações químicas, uma vez que o potencial aplicado pode ser ajustado. Alem de ajudar o meio ambiente tendo em vista que a conversão da energia solar em energia química, através da fotoeletrocatalise, representa uma alternativa promissora para a produção de energia limpa e sustentável (ZHANG et al., 2019).

Figura 3 - Sistema fotoeletroquímico



Fonte: Fraunhofer CSP

Para que a fotoeletrocatalise seja eficiente e comercialmente viável, é fundamental o desenvolvimento de semicondutores que possuam alto desempenho e longa estabilidade. Semicondutores eficientes são capazes de absorver uma ampla gama do espectro de luz solar, gerar e separar eficientemente pares elétron-lacuna e ser estáveis sob condições de operação prolongada sem degradação significativa (BACCARO E GUTZ, 2018).

O desenvolvimento de semicondutores avançados pode melhorar significativamente a eficiência dos processos fotocatalíticos, tornando-os uma alternativa prática e sustentável para a produção de energia e a remediação ambiental. Portanto, o estudo e o desenvolvimento contínuo nessas áreas são essenciais para o avanço dessas tecnologias e para a criação de soluções mais sustentáveis e eficientes para os desafios energéticos e ambientais globais (SIGALO et al., 2023).

Em resumo, a fotoeletrocatalise oferece um grande potencial para a criação de tecnologias mais sustentáveis e eficientes. O desenvolvimento de semicondutores de alto desempenho é fundamental para a viabilização dessas tecnologias em larga escala.

3.2 SEMICONDUTORES

Do ponto de vista termodinâmico, a quebra da molécula de água é viável com luz contendo comprimentos de onda (λ) menores que 1000 nm. A energia resultante da radiação promove a reação, resultando na formação de H_2 e O_2 (Kudo & Miseki, 2009). Como a água é transparente à radiação desde o infravermelho até a região do UV próximo, é necessário o uso de aditivos que absorvam essa radiação e promovam as reações de oxidação e redução da água (Fujishima & Honda, 1972).

Os semicondutores são materiais cuja condutividade elétrica aumenta com a elevação da energia. Eles são compostos por duas regiões distintas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), separadas por uma região denominada intervalo de bandas ou "bandgap". A condutividade dos semicondutores depende da capacidade dos elétrons (e^-) de ultrapassar a energia de bandgap (E_g), permitindo que os elétrons da BV ocupem a BC (Sze & Ng, 2006).

Os semicondutores podem ser classificados em dois tipos principais: intrínsecos e extrínsecos. Semicondutores intrínsecos são aqueles encontrados na natureza em sua forma pura, sem dopagem. Em contraste, semicondutores extrínsecos possuem impurezas adicionadas intencionalmente à sua estrutura para modificar suas propriedades elétricas (Streetman & Banerjee, 2000). Essas impurezas, conhecidas como dopantes, podem introduzir níveis de energia adicionais dentro do bandgap, facilitando a movimentação dos elétrons e, conseqüentemente, aumentando a condutividade elétrica do material.

Quando um átomo do material é substituído por outro com maior valência através da dopagem, os elétrons responsáveis pelas ligações covalentes na BV continuam a se ligar. No entanto, os elétrons excedentes ficam fracamente ligados ao núcleo, o que faz com que permaneçam em níveis de energia próximos à banda de condução (BC), requerendo menos energia para serem promovidos. Esse processo resulta na formação de um semicondutor tipo-n (Neamen, 2012). Por outro lado, se o átomo da rede cristalina do material é substituído por um átomo de menor valência, formam-se buracos com níveis de energia ligeiramente acima da BV. Este processo resulta na formação de um semicondutor tipo-p (Pierret, 1996).

Estudos recentes têm explorado a utilização de diferentes materiais semicondutores para melhorar a eficiência dos processos fotocatalíticos na produção de hidrogênio. Pesquisas indicam que o uso de dopantes específicos pode aumentar significativamente a absorção de luz e a separação de cargas, fatores cruciais para a eficiência da fotocatalise (Wang et al., 2020; Chen et al., 2021). Além disso, avanços no design de materiais nanoestruturados têm mostrado resultados promissores na otimização da atividade fotocatalítica (LIU, G. et al., 2022).

3.2.1 Dióxido de titânio

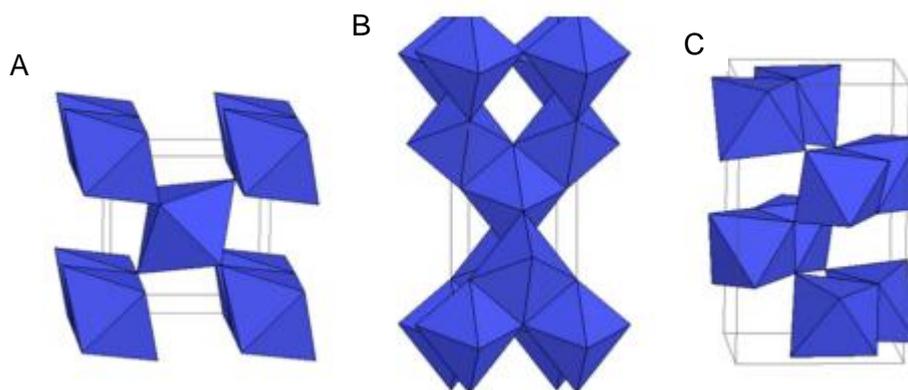
Dentre os diversos semicondutores empregados em fotocatalise heterogênea, o óxido de titânio (TiO_2) é um dos mais utilizados devido a sua estabilidade, abundância, baixo custo de produção, resistência a corrosão e não ser prejudicial ao meio ambiente. Contudo, por apresentar um band gap elevado (geralmente entre 3 eV e 3,5 eV), demanda comprimentos de onda no espectro do ultravioleta (UV), não favorecendo a sua utilização em presença da radiação solar, uma vez que apenas 4% dela é composta por radiação ultravioleta (UV) (FREITAS et al., 2018).

O dióxido de titânio (TiO_2) ocorre naturalmente nos minerais nas formas polimórficas de anatase, rutilo e brookita sendo a fase rutilo a mais estável e prevalente na natureza. A síntese dos três pode ser controlada ajustando-se a temperatura de calcinação aplicada ao filme de TiO_2 . As fases metaestáveis de anatase e brookita são obtidas a temperaturas abaixo de 600 °C, enquanto a fase rutilo se forma a temperaturas superiores a esse valor FUJISHIMA, A.; HONDA, K. 1972; KSHIRSAGAR & KHANNA, 2018; JIA, C. 2018.

As fases rutilo e anatase possuem estrutura cristalina tetragonal, enquanto que a brookita cristaliza no sistema ortorrômbico, cujas estruturas são, respectivamente,

mostradas na Figura 4. Em todos os três polimorfismos cada átomo de titânio (Ti^{4+}) está coordenado a seis átomos de oxigênio (O^{2-}) formando um octaedro. O TiO_2 apresenta larguras de banda para anatase de 3,2 eV, para rutilo de 3,0 eV, para brookita de 3,14 eV (KHATAEE, MANSOORI, 2012).

Figura 4 - Estruturas cristalinas do TiO_2 para as fases a) rutilo; b) brookita; c) anatase.



Fonte: Regonini, 2013.

A fotocatalise é baseada na fase anatase do TiO_2 , sendo alvo de investigação de muitos pesquisadores, relacionado ao seu vasto conjunto de aplicações – Fotocatalise, Purificação de água e ar, Células solares de corante sensibilizado, Sensores de gás, Pigmentos, cosméticos, Materiais de armazenamento de energia. A utilização dessa fase se dá, pois, demonstra melhor absorção da radiação UV, correspondente a radiações até cerca de 385nm de comprimento de onda da radiação, ou seja, 3-5% do espectro solar (Velasquez *et al.*, 2021; HANAOR, D. 2011). Várias são as pesquisas aplicadas no desenvolvimento da fotocatalise usando a luz solar a fim de elevar as absorções na região do visível

A elaboração de estruturas nano e micrométricas de TiO_2 se mostrou interessante nos últimos anos, pois foram observadas morfologias e propriedades úteis. Diversos materiais tendo TiO_2 em sua formulação já foram reportados, como esferas, fibras, folhas, tubos e outras estruturas interconectadas (Oliveira, 2018). A morfologia nanotubular fornece um aumento na qualidade principalmente quando sintetizados em matrizes perpendiculares aos substratos além da diminuição da recombinação par elétron buraco, melhor separação de cargas, menor área interfásica, caminho preferencial para transporte mais rápido de cargas e melhor absorção de luz.

Os nanotubos de TiO_2 podem ser sintetizados por diversos métodos, incluindo

deposição em substrato nanoporoso de alumina, processos hidrotérmicos, crescimento semeado e anodização eletroquímica (HAGFELD *et al.*, 2010; MICHAILOWSKI *et al.*, 2001; TIAN, Z; *et al.*, 2003). Entre essas técnicas de fabricação, a oxidação anódica do titânio tem se destacado na produção de matrizes de nanotubos, devido à sua capacidade de gerar arranjos auto-organizados, sua simplicidade, baixo custo e ao controle preciso das dimensões dos nanotubos.

3.2.2 Heterojunções

Apesar de terem vantagens inerentes, as aplicações dos semicondutores permanecem limitadas devido a desvantagens como baixa velocidade de transferência e à rápida recombinação dos pares elétron-lacuna foto gerados. A dopagem do TiO_2 com elementos metálicos e não-metálicos surge como uma estratégia eficaz para modificar suas propriedades eletrônicas e ópticas, expandindo sua resposta espectral e melhorando sua eficiência em aplicações como fotocatalise e sensores (LI *et al.* 2018; XIE *et al.* 2016).

A formação de uma heterojunção envolve a combinação de dois ou mais semicondutores distintos, resultando em um material com propriedades elétricas, ópticas e catalíticas aprimoradas. Isso ocorre devido à transferência de carga interfacial e ao efeito sinérgico entre os semicondutores agregados. podem ser empregadas para melhorar as propriedades ópticas, fotoeletroquímicas e fotocatalíticas, assim como a estabilidade.

Existem quatro tipos gerais de heterojunções: (i) tipo S-S (semicondutor-semicondutor); (ii) tipo S-M (semicondutor-metal); (iii) tipo S-C (semicondutor-material à base de carbono); e (iv) heterojunção multicomponente. No caso específico das heterojunções do tipo S-S, a classificação pode ser subdividida em heterojunções semicondutoras p-n e sistemas de heterojunção não p-n. As heterojunções p-n são particularmente importantes, pois apresentam uma arquitetura eficaz para a coleta e separação de cargas. (LOW, J. *et al.*, 2017).

De acordo com o alinhamento das bandas de energia de dois semicondutores diferentes, as heterojunções podem ser classificadas em três tipos principais: Tipo I, Tipo II e Tipo III. Essa classificação é fundamental para entender o comportamento eletrônico e óptico dessas interfaces e suas aplicações em diversos dispositivos, como células solares e fotocatalisadores.

Nas heterojunções Tipo I, as bandas de energia do semiconductor com menor band gap estão completamente contidas dentro das bandas correspondentes do semiconductor com maior band gap. Essa configuração resulta em uma alta taxa de recombinação dos portadores de carga foto gerados na interface, limitando sua eficiência em muitas aplicações.

As heterojunções Tipo II apresentam um alinhamento de bandas que favorece a separação espacial dos elétrons e buracos. A banda de condução de um semiconductor está abaixo da banda de condução do outro, enquanto a banda de valência de um está acima da banda de valência do outro. Essa separação espacial inibe a recombinação e aumenta a vida útil dos portadores de carga, tornando as heterojunções Tipo II altamente interessantes para aplicações em fotocatalise e células solares.

Por fim, as heterojunções Tipo III possuem um alinhamento de bandas no qual a banda de condução de um semiconductor está acima da banda de valência do outro. Essa configuração pode levar à transferência de elétrons e buracos para o mesmo semiconductor, dependendo da energia de excitação. Embora menos comuns, as heterojunções Tipo III podem encontrar aplicações em dispositivos específicos.

A escolha do tipo de heterojunção depende da aplicação desejada. As heterojunções Tipo II, em particular, têm se mostrado promissoras para a fotocatalise devido à sua capacidade de promover a separação eficiente dos portadores de carga e aumentar a eficiência da conversão de energia luminosa em energia química. A engenharia de heterojunções, através da seleção cuidadosa dos materiais semicondutores e do controle da interface, permite a otimização das propriedades eletrônicas e óticas desses materiais para diversas aplicações tecnológicas.

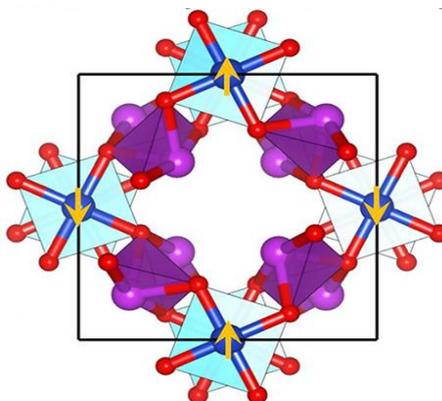
3.2.3 Heterojunção TiO_2 NTs / CuBi_2O_4

O óxido de cobre e bismuto ou CBO semiconductor tipo p (CuBi_2O_4) é um dos óxidos ternários à base de Cu e Bi tem sido explorado nos últimos tempos como um potencial material fotocatalítico (I. Rodríguez-Gutiérrez, et al. 2018). Por conta de seu intervalo de banda (1,5–1,8 eV), apresenta características vantajosas, sendo adequado para aplicações de redução de água (Li, et al. 2020).

Várias técnicas de deposição de filmes são conhecidas atualmente como síntese hidrotermal, Spray pyrolysis, drop casting e deposição eletroquímica (ZHANG, Z

et.,al 2020). A deposição eletroquímica do CBO tem se mostrado uma técnica promissora devido a uma série de vantagens que a tornam atrativa para diversas aplicações. Entre as principais vantagens, podemos destacar que a técnica permite um controle preciso da estequiometria do composto, podendo ser calculado proporção de cobre e bismuto 1:2 no material depositado (PARMIGIANI, F. 2020). Na figura 5 abaixo podemos observar a estrutura cristalina.

Figura 5 - Estrutura CuBi_2O_4



Fonte: OROPEZA et al., 2020.

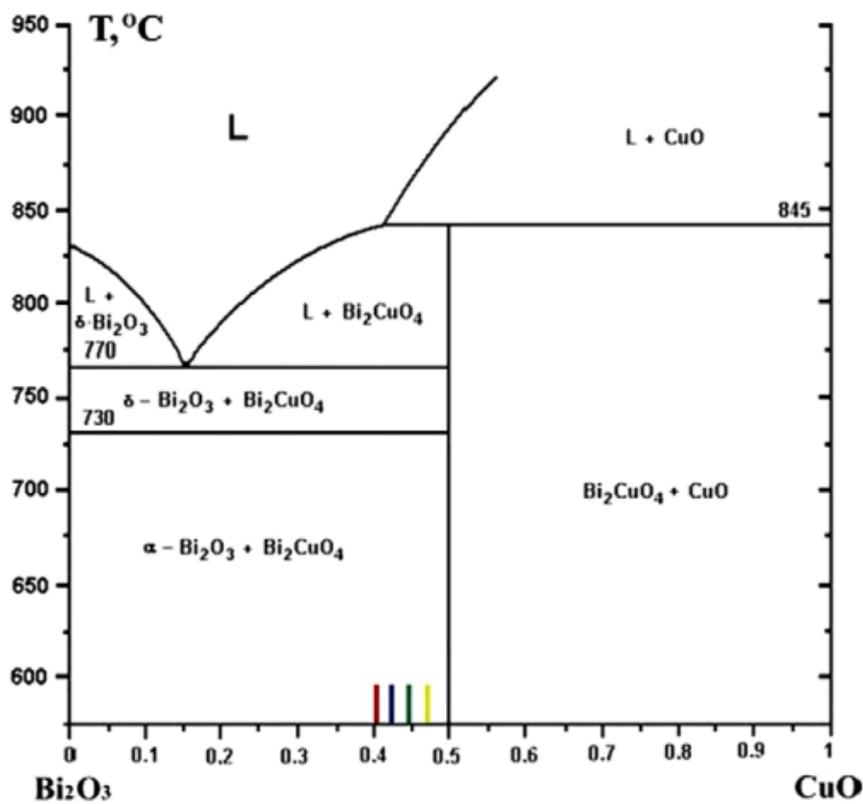
A combinação da deposição eletroquímica do CuBi_2O_4 sobre um substrato de TiO_2 oferece sinergias que ampliam as vantagens individuais de cada material, resultando em um sistema com propriedades únicas e promissoras para diversas aplicações. A interface formada entre o CuBi_2O_4 e o TiO_2 forma uma heterojunção, facilitando a separação de cargas fotogeradas. Desse modo pode-se obter um aumento da eficiência na conversão de energia luminosa em energia química ou elétrica (E. LANDAETA, M. I. 2018).

O TiO_2 possui alta absorção na região ultravioleta, enquanto o CuBi_2O_4 absorve luz visível, essa combinação dos dois materiais permite a captura de uma faixa mais ampla do espectro solar, melhorando a eficiência de dispositivos fotoativos. Enquanto isso a presença do TiO_2 pode ajudar a estabilizar o CuBi_2O_4 , retardando a sua fotocorrosão e aumentando a vida útil, além de que a deposição eletroquímica permite um controle morfológico e da estrutura cristalina do CuBi_2O_4 sobre o TiO_2 , o

que pode influenciar significativamente as propriedades do material composto (GRAVE, D. A. 2018).

Belousov et, Al. (2010) relataram o diagrama de fases dos óxidos CuO-Bi₂O₃, sendo apresentado na Figura 6. O diagrama indica as condições nas quais os óxidos de cobre e bismuto coexistem nas diferentes fases, identificando as possíveis fases cristalinas que se formam entre o CuO e o Bi₂O₃ em diferentes proporções e temperaturas e proporções molares.

Figura 6 - Diagrama de Fases CuO-Bi₂O₃



Fonte: BELOUSOV, 2010.

Com exceção ao ponto de razão molar 50%, sempre coexistiram a fase principal e uma fase cristalina secundária, ou seja, entre o CBO e os seus óxidos binários de CuO ou Bi₂O₃.

4 METODOLOGIA

Nessa seção estão descritos equipamentos e materiais utilizados para execução desta pesquisa, como também as metodologias aplicadas na síntese e caracterização das nanoestruturas e fotoânodos desenvolvidos. A pesquisa foi desenvolvida nos Laboratórios de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

A seguir são apresentados os dados sobre os insumos químicos, suas purezas e marcas, sendo apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 – Reagentes Utilizados

Insumo químico	Símbolo	Pureza	Marca
Placas de titânio	Ti	99,98%	F67 Gr.2
Sulfato de cobre	CuSO ₄	99%	Dinâmica
Nitrato de bismuto	Bi(NO ₃) ₃	98%	Dinâmica
Ác. Lático	C ₃ H ₆ O ₃	90%	Synth

Fonte: o autor, 2024.

4.1 Eletrossíntese dos nanotubos de dióxido de titânio

Para o processo de produção dos nanotubos de dióxido de titânio suportados em placas de titânio (Ti/TiO₂ NTs) foi utilizado o processo de anodização. Utilizando uma célula eletroquímica em sistema de dois eletrodos, sendo composta por uma placa de cobre como cátodo, e uma lâmina de titânio, como ânodo.

As folhas de titânio (F67 Gr.2) foram cortadas nas dimensões de trabalho (9 cm x 2 cm) e limpas, inicialmente, com acetona para remover resíduos de gordura, seguido por um enxague com água destilada. Em seguida, as placas foram imersas em um béquer contendo Extran[®] 10% (Merck), e colocadas em um banho ultrassônico por 10 minutos. Finalmente as placas foram lavadas com água destilada e tratadas em ultrassom de baixa potência por 10 min. Após o processo de lavagem, as placas foram secas naturalmente. Para o eletrodo de cobre foi necessário remover as camadas de óxidos depositadas, realizando o polimento da placa e em seguida lavando-a com Extran[®] 10%, e seguido com água destilada. Após essa etapa, o eletrodo foi seco e reservado para etapa de eletrólise.

A solução eletrolítica consistiu em uma solução de fluoreto de amônio (NH_4F , 0,5 % m/V) e água ultrapura (10 %, m/V) em monoetilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Inicialmente, o fluoreto de amônio foi dissolvido em água e em seguida a mistura foi dissolvida em monoetilenoglicol. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 10 minutos. A solução preparada foi utilizada para até duas anodizações, sem prejuízo ao crescimento das estruturas nanotubulares. Tendo os parâmetros operacionais sumarizados na Tabela 3:

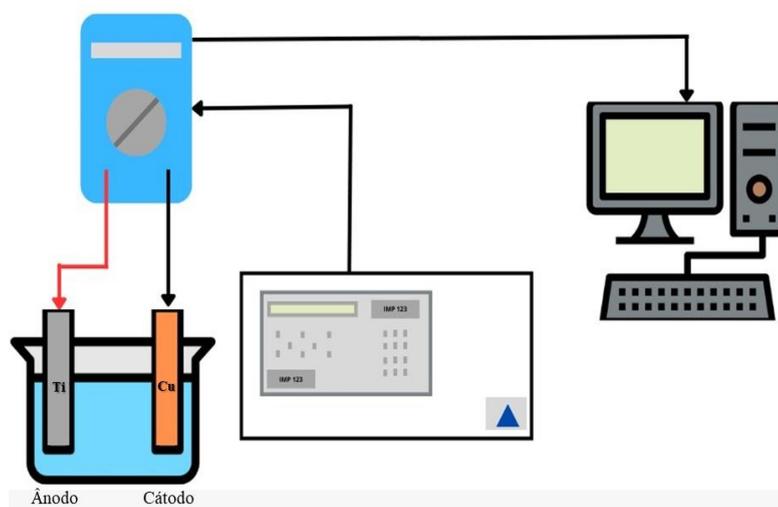
Tabela 3 – Parâmetros de controle de anodização

Parâmetro de controle	Valor
Potencial elétrico	45 V
Corrente elétrica	2 A
Rampa de subida	5 s
Rampa de descida	2 s
Tempo de anodização	110 min

Fonte: o autor, 2024.

A anodização seguiu procedimento cronoamperométrico a 45 V controlado por interface computadorizada. Foi utilizada a fonte DC Minipa 3303M tendo verificação de corrente adicional por multímetro. Após a anodização, as placas foram tratadas em forno a 500 °C, em atmosfera oxidante, durante 3 h, com rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

Figura 7 - Sistema utilizado na anodização para formação do TiO_2 NTs



Fonte: o autor, 2024.

Os nanotubos podem ser sintetizados por diferentes estratégias, no entanto, a partir da técnica de anodização se obtém matrizes de nanotubos com alto grau de ordenação além de dimensões que podem ser controladas a partir de alterações nos parâmetros utilizados, particularmente o potencial elétrico (ROY et al., 2011).

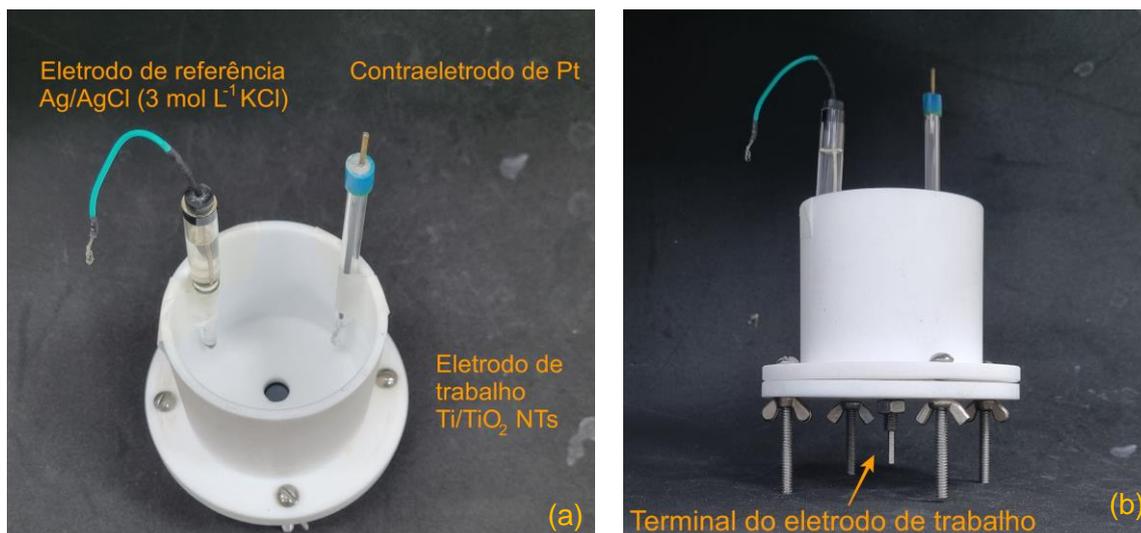
4.2 ELETRODEPOSIÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS DO SISTEMA CuO-Bi₂O₃

Para avaliação do ganho de performance com a heterojunção entre TiO₂ e os óxidos do sistema CuO-Bi₂O₃, foram estudadas diferentes condições de eletrodeposição. Particularmente, a carga elétrica utilizada, na faixa de -50 mC, -100 mC, e -250 mC.

A fim de verificar a efetividade do óxido ternário CuBi₂O₄ (proporção molar Cu²⁺/Bi³⁺ = 1:2) para a heterojunção com TiO₂ NTs, também foi avaliada a formação dos óxidos binários CuO e Bi₂O₃, tendo três sistemas em estudo: TiO₂ NTs/CuO, TiO₂ NTs/Bi₂O₃ e TiO₂ NTs/CuBi₂O₄. Para a eletrodeposição dos íons metálicos foram utilizadas placas de TiO₂ NTs sem tratamento térmico. Após a etapa de eletrodeposição os eletrodos foram calcinados a 500 °C, durante 2 h, sob-rampa de 10 °C min⁻¹.

Para a eletrodeposição foi utilizado o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm) e para a calcinação um forno mufla EDG 3000. Para a eletrodeposição foi utilizado um sistema de três eletrodos, onde a placa de Ti/TiO₂ NTs foi utilizada como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl). Para aumentar a reprodutibilidade e confiabilidade das eletrodeposições a área geométrica do ânodo de Ti/TiO₂ NTs foi definida pelo diâmetro da célula eletroquímica de corrosão apresentada na Fig. 8.

Figura 8 - Célula eletroquímica utilizada para eletrodeposição



Fonte: o autor, 2024

O eletrodo de Ti/TiO₂ NTs é posicionado na base do reator, tendo área exposta de 0,38 cm². A célula eletroquímica foi preenchida por um volume sempre constante de solução eletrolítica (30 mL). O impacto da carga elétrica na eletrodeposição foi avaliado tendo como indicativos de controle a densidade de fotocorrente alcançada e morfologia do material depositado.

Para o óxido ternário, a eletrodeposição de Cu²⁺ e Bi³⁺ foi utilizada uma solução eletrolítica contendo Bi(NO₃)₃ (0,2 mol L⁻¹), CuSO₄ (0,1 mol L⁻¹) e ácido láctico (3,0 mol L⁻¹). Utilizando água ultrapura como solvente e acertando o pH para 5,5, com NaOH.

Para os óxidos binários de CuO e Bi₂O₃ foram utilizadas soluções contendo precursores catiônicos exclusivos para obtenção dos respectivos óxidos binários. Para a deposição de bismuto, foi utilizada uma solução eletrolítica baseada em Bi(NO₃)₃ (0,2 mol L⁻¹) e ácido láctico (3,0 mol L⁻¹) com pH 5. Para a eletrodeposição de cobre, foi utilizada uma solução contendo CuSO₄ (0,1 mol L⁻¹) e ácido láctico (3,0 mol L⁻¹) com pH 11. A transformação para os respectivos óxidos metálicos ocorre após etapa de tratamento térmico a 500 °C.

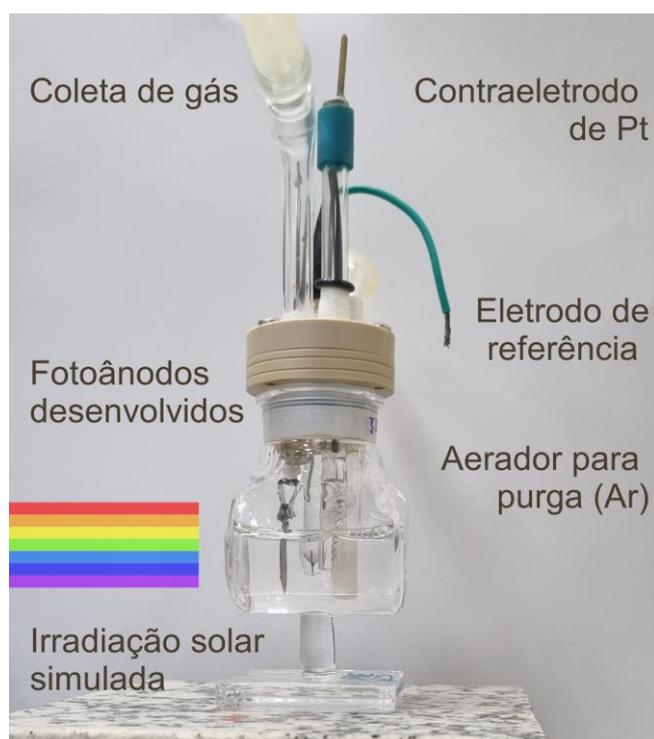
4.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula fotoeletroquímica (Pine, model RRP329) e utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab

PGSTAT302N operado pelo software Nova 2.1.6 (Metrohm). Permitindo o registro dos eventos fotoeletroquímicos e aplicação de potencial elétrico externo, para garantir o alcance do potencial elétrico termodinâmico de 1.23 V vs. RHE a pH 0, para quebra da molécula da água. O simulador solar Newport modelo 69907, equipado com uma lâmpada de xenônio com potência máxima de 150 W, foi utilizado como fonte de radiação. Foi utilizado o filtro AM 1.5G, para garantir o perfil espectral do Sol e densidade de potência de 100 mW cm^{-2} .

As medidas foram realizadas em sistema de três eletrodos, consistindo num eletrodo de platina como contra eletrodo, um eletrodo Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) como eletrodo de referência e como eletrodos de trabalho as amostras sintetizadas: Ti/TiO₂ NTs, TiO₂ NTs/CuO, TiO₂ NTs/Bi₂O₃ e TiO₂ NTs/CuBi₂O₄. A Figura 9 mostra o setup experimental para as medidas fotoeletroquímicas.

Figura 9 - Célula fotoeletroquímica para geração de hidrogênio



Fonte: o autor, 2024

O processo de caracterização fotoeletroquímica foi desenvolvido utilizando sistema composto pelo eletrólito inerte, Na₂SO₄ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e *hole scavenger*, glicerol (10 % v/v) com pH 6. O uso do *hole scavenger* evita por motivação a melhoria de performance do semicondutor, evitando perda de eficiência via sequestro de buracos de elétron, fotoeletrogerados. Além de permitir a fotoreforma

do glicerol e geração do ácido fórmico, notável vetor químico de armazenamento de hidrogênio (NAVARRO, 2024).

Foram realizados três testes fotoeletroquímicos para a caracterização das amostras com diferentes cargas de deposição. Sendo estes os procedimentos de cronoamperometria e voltametria de varredura linear (curvas de corrente x potencial - $I \times V$) e os experimentos de espectroscopia eletroquímica de impedância (EEI).

Os experimentos EEI foram realizados a partir do potencial de circuito aberto, na faixa de frequências desde 100 kHz até 0,01 Hz, com amplitude de 10 mV. A partir das curvas de Nyquist e espectros de Bode foi possível determinar os parâmetros simulados que descrevem as interfaces eletroquímicas como a resistência para transferência de elétrons e capacitância. As voltametrias de varredura linear foram realizadas desde o potencial de circuito aberto até 1,5 V vs. Ag/AgCl. As cronoamperometrias foram desenvolvidas com potencial aplicado de 0,679 V vs. Ag/AgCl que corresponde ao 1,23 V vs. RHE, onde o pH da solução para oxidação da água à 1,23 V deve ser de pH = 0. Onde a água é oxidada gerando $O_2 + H^+$ e no cátodo o H^+ é reduzido para H_2 sendo registrados o perfil sob irradiação e sem irradiação de luz solar simulada.

4.4 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A geração fotoeletroquímica de hidrogênio foi desenvolvida em uma célula fotoeletroquímica com janela de quartzo (Pine, modelo RRP329) de volume total de 31 mL preenchida com 15 mL de solução eletrolítica glicerol 10% (v/v) e sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, juntamente com sistema para purga e coleta de gases (Pine, modelo AF01CKT1004). Usando a mesma configuração de três eletrodos usada em medições fotoeletroquímicas. O reator foi purgado (20 minutos) com argônio para diminuir a concentração de oxigênio dissolvido e ar no volume desocupado do reator.

Um sistema GC Agilent modelo 8860 com HP-MOLSIEVE e HP-Plot Q, ambos com coluna (30 m) e equipados com detector de condutividade térmica (TCD), foi utilizado para medir a quantidade de gases produzidos durante a fotoeletrocatalise. As produções fotoeletroquímicas foram realizadas em turnos com duração de 120 min, com alíquotas de 300 μL coletadas a cada 10 min usando uma seringa estanque a gás Hamilton 1750SL.

4.5 CARACTERIZAÇÕES

A fim de confirmar a formação, estrutura e fase cristalina dos óxidos depositados sobre a superfície dos TiO₂ NTs foram realizadas caracterizações estruturais pela técnica de difração de Raios-X (DRX). Permitindo, adicionalmente aceder a informações sobre possíveis distorções causadas no parâmetro de rede e tamanho médio dos cristalitos. Todas as amostras foram caracterizadas utilizando o difratômetro Shimadzu XRD-700, locado no Departamento de Física da UFPE, obedecendo as seguintes especificações: faixa de valores de 2θ entre 5° a 80° com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2 °C min⁻¹.

Para verificar a morfologia dos TiO₂ NTs e dos óxidos metálicos depositados sobre a sua superfície foram adquiridas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o auxílio do microscópio eletrônico Mira3 LMH da Tescan, locado no prédio do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais (PGMtr) da UFPE. Também foi utilizado o MEV Mira4 da Tescan, locado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste. As imagens foram obtidas com aceleração potencial de 20 kV e sob diferentes magnificações. Todas as amostras foram cortadas e dispostas em porta-amostras para MEV sobre fita de carbono, de modo a permitir a condutividade elétrica do sistema e aquisição das imagens. Para as imagens de seção transversal, as placas de Ti/TiO₂ NTs foram dobradas e sua interface avaliada no microscópio eletrônico. Adicionalmente, a composição química da superfície do material foi avaliada semi-quantitativamente por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) por meio do detector de EDX (Oxford) acoplado ao microscópio eletrônico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FOTOÂNODOS DE TiO₂ NANOTUBULAR SUPOSTADOS EM TITÂNIO

As nanoestruturas tubulares de dióxido de titânio crescidas por anodização do metal formam a interface fotoeletrocatalítica que descreve os fotoânodos base do trabalho. O controle da fase cristalina associado ao controle morfológico quanto ao crescimento de suas dimensões de comprimento, largura das paredes e diâmetro do nanotubo, permite viabilizar a reprodutibilidade dos procedimentos de anodização e padronização. Neste capítulo serão apresentados os parâmetros de controle reacional e seu impacto no desenvolvimento do material fotoeletroativo.

5.1.1 Eletrossíntese e caracterização dos TiO₂ NTs

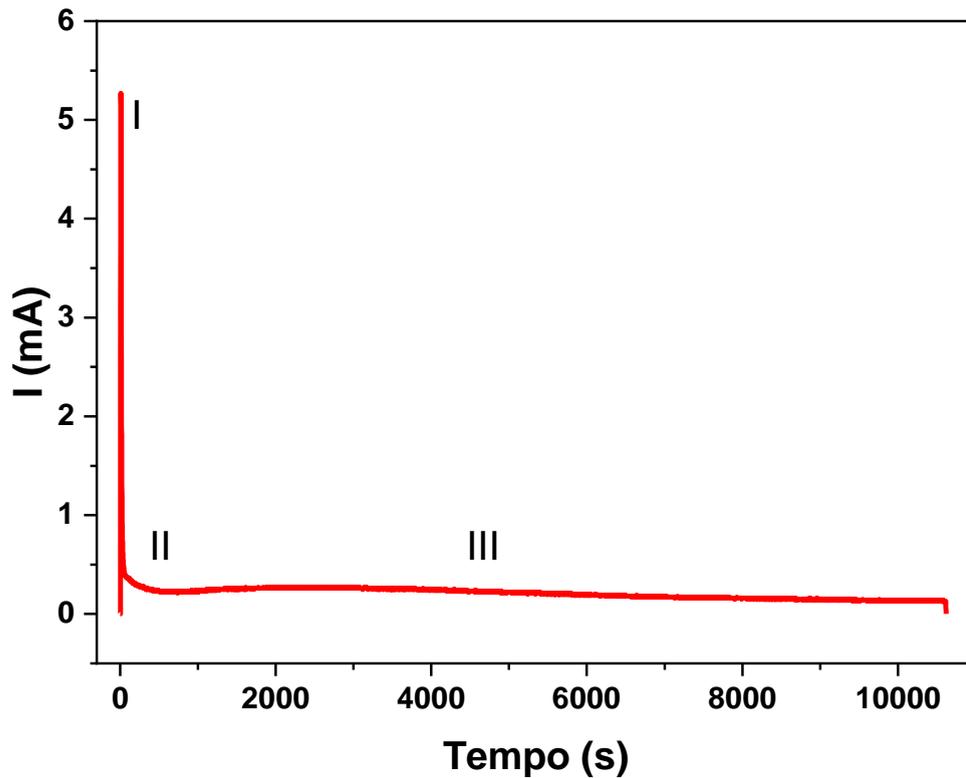
A formação dos NTs de TiO₂ sobre a superfície da placa de titânio foi desenvolvida via procedimento eletroquímico de anodização. Onde o crescimento das nanoestruturas não é mediado apenas pelo potencial elétrico e densidade de corrente elétrica anódica, mas o sistema de eletrólito (etileno glicol / fluoreto de amônio) tem grande influência permitindo o controle de etapas de estabilização dos produtos de oxidação do titânio (Ti⁴⁺) via complexação e deposição com controle de morfologia.

Inicialmente a reação foi acompanhada em tempo real através da curva de corrente (I) em relação ao tempo de anodização, Figura 10. Caracteristicamente um procedimento cronoamperométrico. A curva obtida de anodização do titânio foi obtida pela aplicação de potencial elétrico constante de 45 V durante 110 minutos, demonstrando um padrão característico comumente observado em anodizações realizadas em eletrólitos que incluem íons fluoreto (PETERS, 2023).

Na primeira etapa do processo de formação dos nanotubos, (I) acontece a oxidação do Ti metálico favorecendo a formação do TiO₂ onde observou-se uma queda acentuada na densidade de corrente devido à rápida oxidação da superfície. No ponto (II) ocorre a segunda etapa onde tem-se a dissolução parcial do óxido na presença dos íons fluoreto, formando complexos de Ti⁴⁺ e F⁻, e como última etapa, (III) a deposição dos complexos, de forma controlada, permitindo a formação de nanotubos. Onde parâmetros cinéticos como potencial elétrico, concentração de fluoreto e razão de densidades anódica e catódica, e carga elétrica, controlam o

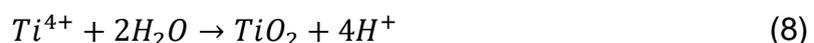
diâmetro e comprimento dos nanotubos de dióxido de titânio.

Figura 10 - Curva de cronoampetrometria para eletrossíntese dos nanotubos de TiO_2 por anodização.



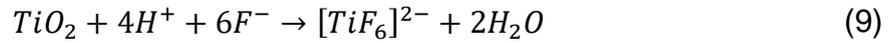
Fonte: o autor, 2024

A formação de nanotubos de TiO_2 na presença de íons fluoretos (F^-) é regida por dois processos de equilíbrio em competição: o primeiro associado ao crescimento do óxido na interface do metal com a solução, formando a interface Ti/TiO_2 , enquanto o segundo processo é associado a dissolução do filme do óxido causada pelo íons fluoreto, presentes no eletrólito. Para a formação do dióxido de titânio, espécies oxigenadas como $O_{2(diss.)}$ e $OH_{(aq)}^-$ interagem na interface do metal sobre oxidação, estabilizando a interface por meio da camada do óxido passivante. O que acarreta a diminuição da corrente anódica, como observado na Figura 10 (ZAKIR et al., 2023). Os íons Ti^{4+} gerados anodicamente formam a camada de óxido (Eq. 7), pela reação com as espécies oxigenadas, onde o processo pode ser descrito genericamente pela Equação 8:

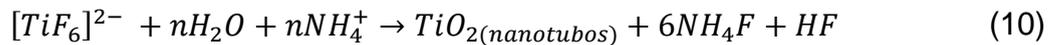


Após a formação do óxido, os íons fluoreto promovem a formação do complexo

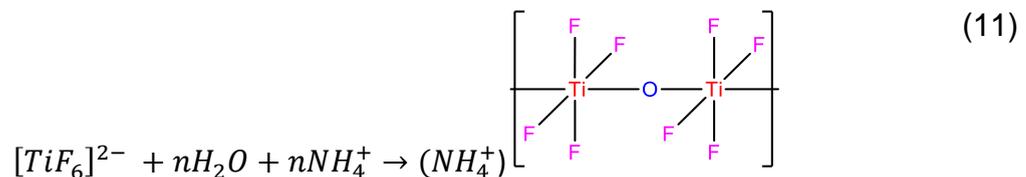
hexafluoreto de titânio (IV) ($[TiF_6]^{2-}$), seguindo a Equação 9. O sistema permite a recuperação das moléculas de água. Tendo como contraíons os cátions amônio formando $(NH_4)_2[TiF_6]$ e também sendo possível a formação de $H_2[TiF_6]$ (PETERS, 2023)



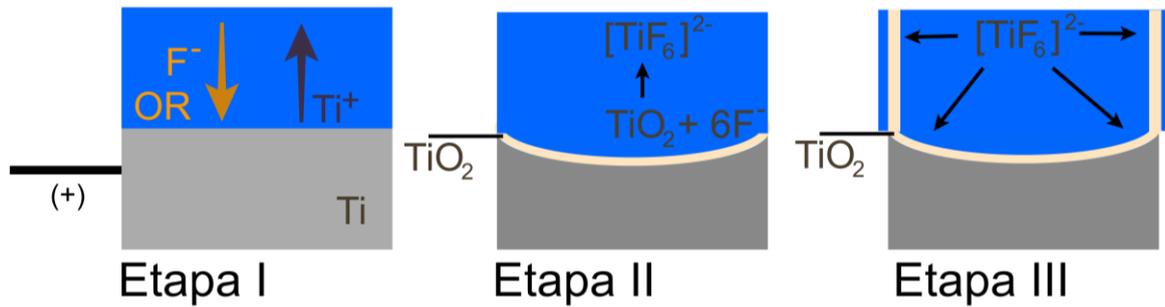
A recuperação do TiO_2 ocorre com efeito combinado de polarização do eletrodo e efeito de hidrólise, onde a constante de solubilidade do TiO_2 é numericamente muito menor que a constante de formação dos complexos de $[TiF_6]^{2-}$, levando à formação do óxido na cavidade do *pitting* (HOLLIMAN et al., 2019). O processo pode ser descrito genericamente pela Equação 10.



A Figura 11 apresenta uma proposta de controle morfológica do TiO_2 . O processo anodização (Etapa 1) permite a formação dos íons Ti^{4+} e o processo de corrosão por 'pitches' (Etapa 2), permite a primeira cavidade para propagação da morfologia nanotubular característica. Após a formação dos primeiros filmes de TiO_2 , a dissolução do óxido para formação do complexo $[TiF_6]^{2-}$ permite a parcial solubilidade dos cátions Ti^{4+} , por meio da formação de titanil óxidos $Ti^{IV}O$ ou TiO^{2+} , possuindo conectividade O-Ti-O-Ti (PETERS, 2023). A exemplo deste processo é apresentada a Equação 11. Que descreve a formação destes compostos.



A etapa determinante é regida por hidrólise, onde a completa formação do TiO_2 ocorre.

Figura 11 – Esquema proposto para formação dos nanotubos de TiO_2 

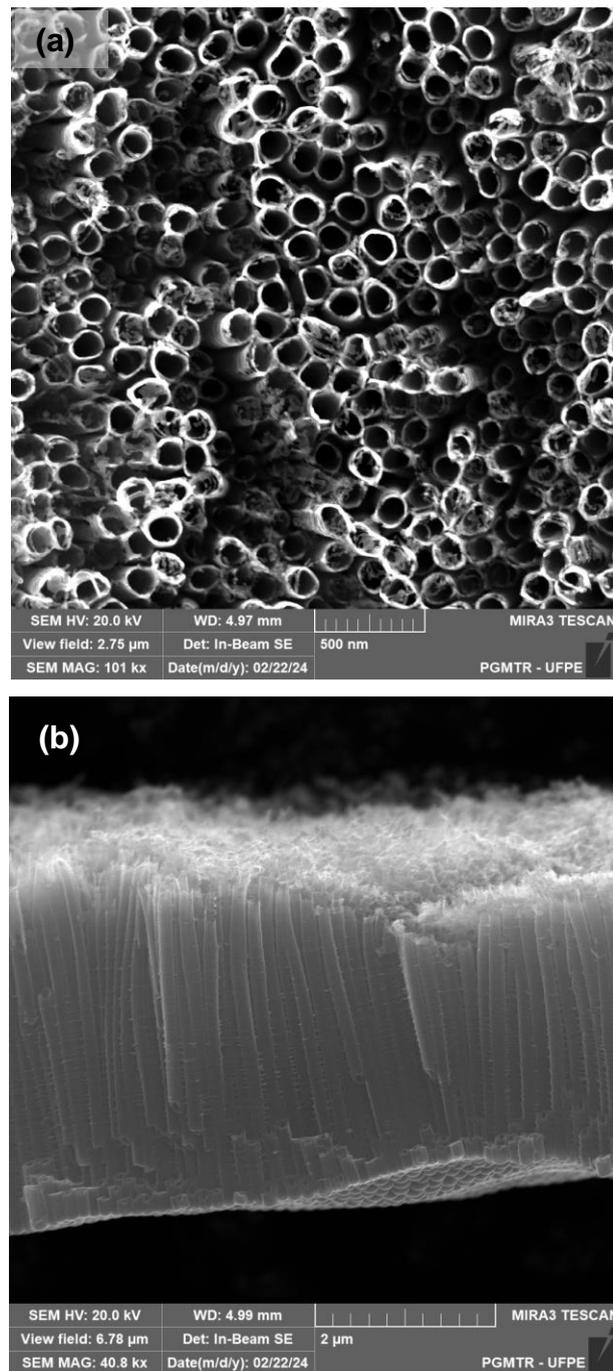
Fonte: o autor, 2024

Alguns benefícios da produção de nanoestruturas tubulares de TiO_2 suportadas em titânio de por anodização encontram-se na possibilidade do ajuste fino dos parâmetros morfológicos dos nanotubos a partir dos parâmetros cinéticos como concentração e potencial elétrico aplicado e densidade de corrente. O comprimento dos nanotubos é afetado por temperatura, concentração de eletrólitos e composição, tempo de processo (dependente da carga elétrica e densidade de corrente aplicada) e potencial elétrico aplicado. A temperatura é crucial para a formação de uma barreira de oxido, aumentando a massa dos nanotubos, enquanto o diâmetro dos nanotubos depende do potencial aplicado (ROY *et al.*, 2011).

Outro fator importante que impacta diretamente na morfologia das nanoestruturas é a solução eletrolítica. Soluções ácidas, baseadas diretamente em HF, tendem a formar nanotubos com baixo alinhamento e polidispersividade de diâmetro, enquanto que soluções baseadas em ácidos fracos e soluções com sais de flúor resultam em nanotubos mais organizados. Soluções orgânicas, como etilenoglicol com NH_4F , produzem nanotubos altamente organizados (ROY *et al.*, 2011; MACAK *et al.*, 2007).

A morfologia dos TiO_2 NTs foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 6, podem ser observadas imagens dos TiO_2 NTs obtidos pelo processo de anodização, após tratamento térmico 400°C com uma vista superior Fig. 12(a) e lateral Fig. 12(b) dos nanotubos respectivamente.

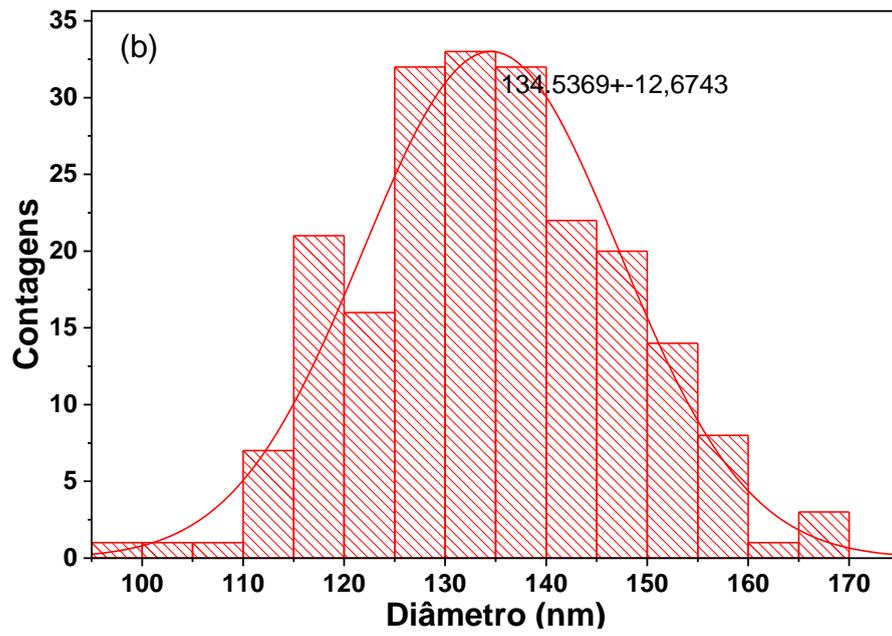
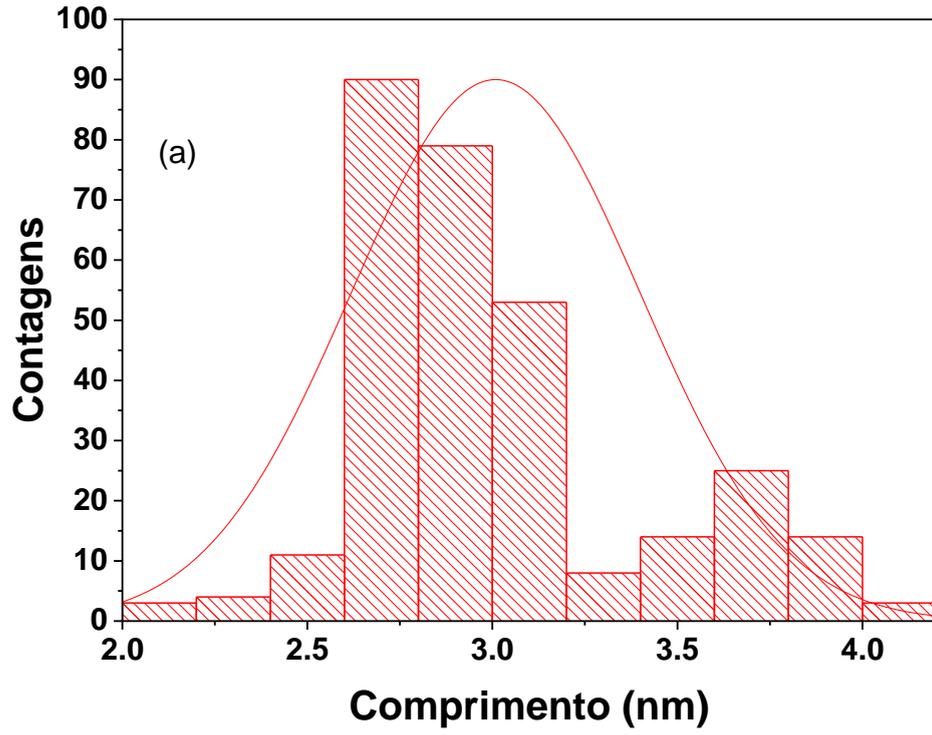
Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de TiO_2 suportados em Ti: (a) visão frontal e (b) cross-sectional

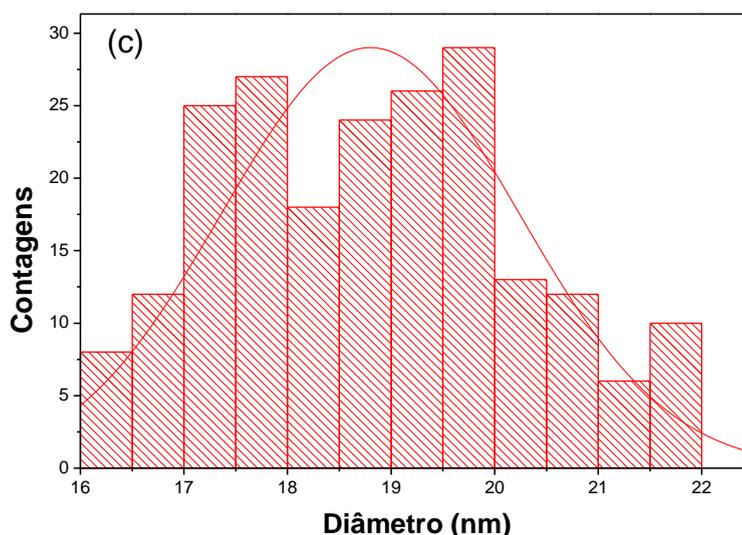


Fonte: o autor, 2024

A figura 13 mostra os dados sobre os nanotubos de dióxido de titânio produzidos pela metodologia apresentada. A figura 13a mostra o histograma de distribuição média do comprimento dos nanotubos. Onde verificou-se pela distribuição normal comprimento médio de 3.00 ± 0.39 nm ($n = 300$).

Figura 13 - Histogramas do comprimento (a), diâmetro (b) e largura (c) dos nanotubos



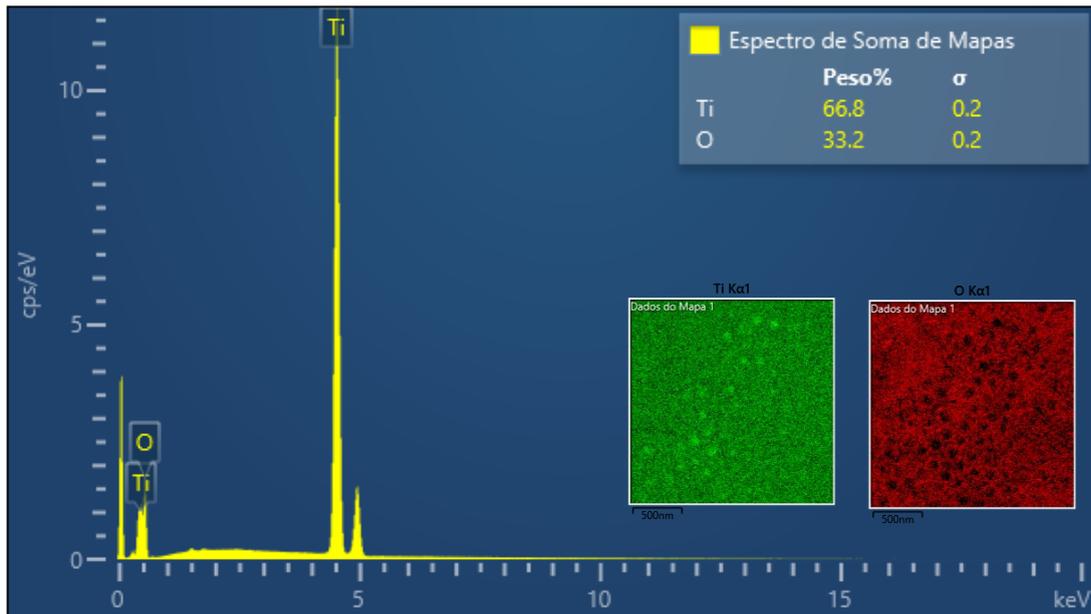


Fonte: o autor, 2024

O diâmetro interno dos nanotubos é apresentado na Figura 13b. Verificaram-se valores médios de 134.5 ± 12.6 nm. A espessura da parede dos nanotubos de TiO_2 também foi avaliada, sendo apresentada na Figura 13c. Apresentando valores médios de $18,8 \pm 1,43$ nm.

Adicionalmente, os nanotubos de TiO_2 foram investigados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) permitindo a identificação e análise semiquantitativa da composição elementar da matriz nanotubular. Sendo os resultados apresentados na Figura 14. Cada elemento químico possui energias características de emissão de raios-X, característica das transições eletrônicas interbandas de cada um dos elementos. Dessa forma foi possível identificar picos característicos dos elementos químicos presentes na amostra de TiO_2 . Especificamente as linhas $k_{\alpha 1}$ 4.511 keV, $k_{\beta 1}$ 4.932 keV e $L_{\alpha 1}$ 0.452 keV associadas ao Titânio e a linha do Oxigênio $O k_{\alpha 1}$ 0.525 keV. Em detalhe na Figura 7, apresenta-se o mapeamento elementar do TiO_2 , evidenciando a homogeneidade e especificidade da apresentação dos elementos químicos na matriz nanotubular e na placa de titânio.

Figura 14 - Espectro de EDX

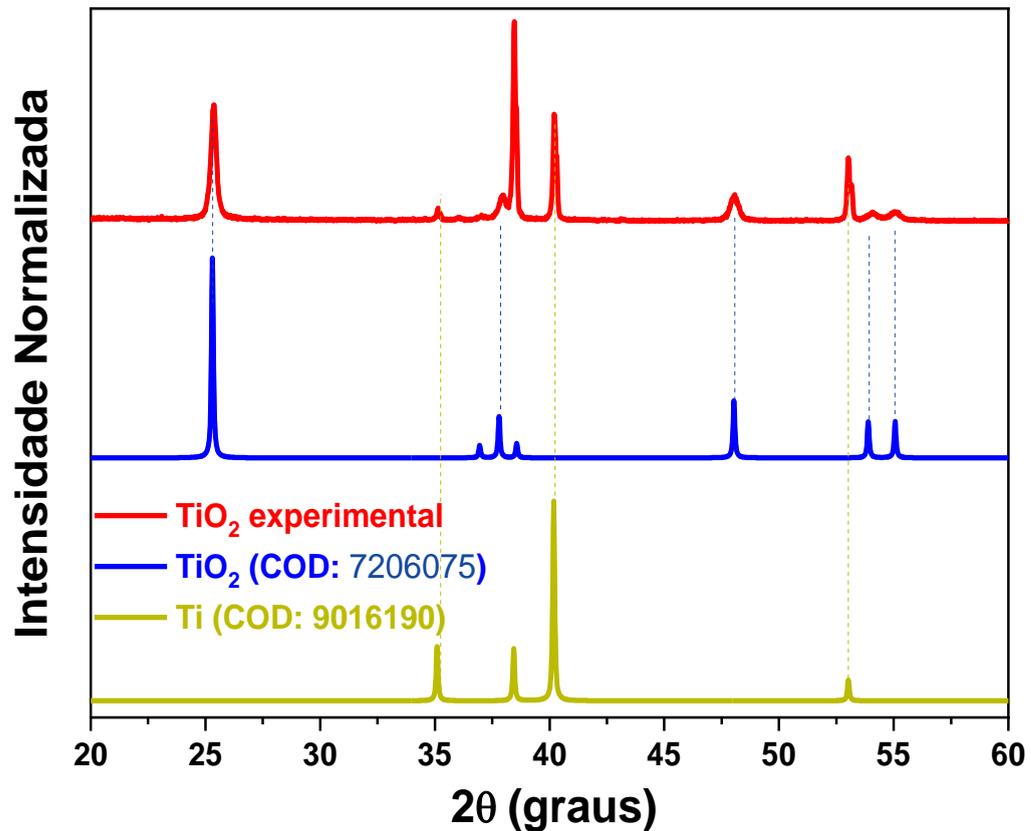


Fonte: o autor, 2024

As amostras anodizadas foram tratadas termicamente a 400° por 3 horas, após a anodização, visando à melhoria da tração mecânica na superfície do metal e garantir a seleção de fase cristalina. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, sendo os resultados apresentados na Figura 15. Observando o difratograma disposto na figura 8 pode-se observar as reflexões em 2θ iguais a 25,31°, 48,05°, 54,0° e 55,2° correspondente aos planos cristalinos (101), (200), (105) e (211) referentes a fase anatase do TiO₂ dados retirados da ficha cristalográfica, Crystallography Open Database, COD número 7206075.

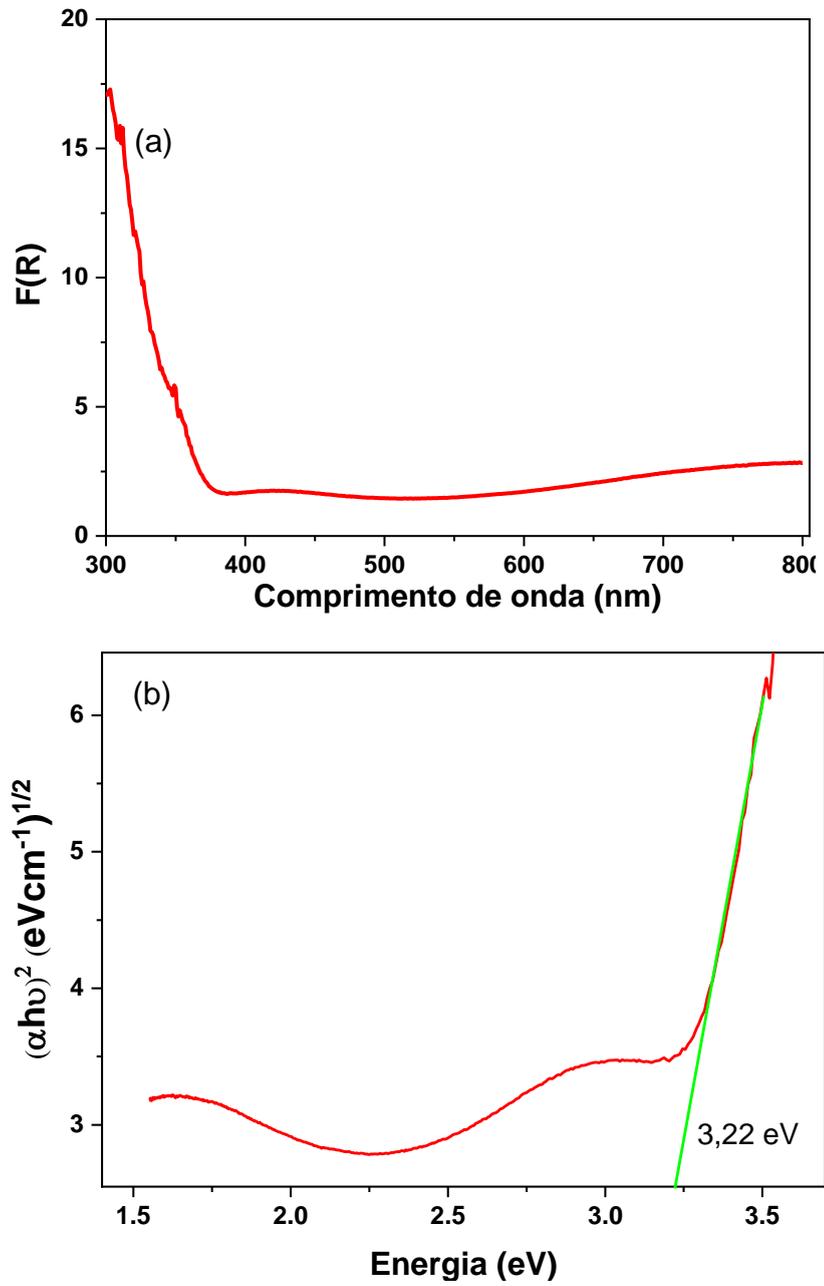
Utilizando as condições de tratamento citadas é possível obter a fase cristalina dos NTs de TiO₂ sendo essa a fase desejável pois apresenta maior atividade fotocatalítica devido uma maior mobilidade dos portadores de carga.

Figura 15 - Difratomogramas de Raios-X



Fonte: o autor, 2024.

Por se tratar de um fotoeletrocatalisador, conhecer a região espectral de absorção do semicondutor é importante para descrever comportamento do material, quando aplicado. Nesse contexto, a espectroscopia de absorção por reflectância difusa foi aplicada, sendo os resultados apresentados na Figura 16. O espectro de absorção por reflectância evidenciou a região de absorção proeminente até comprimentos de onda de absorção de 470 nm, Figura 9a. Através do espectro, foi possível determinar a energia de banda através da extrapolação linear da curva de Tauc, Figura 9b. O TiO₂ com fase cristalina anatase é um semicondutor com energia de transição entre bandas do tipo indireta (Manzoli, 2022). Tendo sido encontrado o valor de 3,22 eV, sendo coerente com valores registrados na literatura para a fase cristalina anatase do TiO₂.

Figura 16 - Espectro de absorção TiO_2 NTs (a) e curva de Tauc (b).

Fonte: o autor, 2024.

5.2 Morfologia e Estrutura das Heterojunções

5.2.1 Eletrodeposição

As deposições foram conduzidas via processo de eletrodeposição catódica, onde a espessura e morfologia do filme do óxido, obtido após etapa de tratamento térmico, depende da carga elétrica aplicada. A eletrodeposição dos íons Cu^{2+} e Bi^{3+} leva a deposição de uma fina camada dos metais, seguindo as semirreações descritas nas Equações 12 e 13.



A eletrodeposição leva a deposição dos metais, como clusters, que em etapa térmica a 500 °C promove-se a formação dos óxidos. Na interface $\text{TiO}_2/\text{Metal}$ é crescida a estrutura do $\text{TiO}_2/\text{óxido metálico}$. A formação das interfaces TiO_2/CuO e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ são descritas nas Equações 14 e 15.



A formação dos óxidos ternários de CuBi_2O_4 sobre a superfície dos nanotubos de TiO_2 seguiu a mesma abordagem metodológica. O controle estequiométrico entre $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ foi acertado pelo ajuste da concentração dos íons na solução estoque. Chegando na formação do óxido ternário via térmica, Equação 16:



As cargas elétricas aplicadas garantem controle da quantidade de matéria eletrodepositada. Sendo avaliadas as cargas de -50 mC, -100 mC e -250 mC. Seguindo a lei de Faraday pode-se determinar a quantidade de matéria que poderia ser eletrodepositada, considerando eficiência faradáica de 100%, seguindo a equação 17:

$$Q = neF \quad (17)$$

Onde, Q é a carga elétrica que passa pelo sistema, n é o número de mol de matéria envolvida, e é o número de elétrons envolvidos no processo e F é a

constante de Faraday, numericamente igual a $96.500 \text{ C mol}^{-1}e^{-1}$.

O processo de eletrodeposição do óxido ternário é um processo que envolve 8 elétrons, e rearranjando a equação 17 pode-se estimar a quantidade de matéria que poderia ser eletrodepositada para cada carga elétrica, sendo os valores apresentados na Tabela 4. Onde com o aumento da carga a quantidade de matéria eletrodepositada aumenta de $64.7 \mu\text{mol}$ para 50 mC , até $323.8 \mu\text{mol}$ para 250 mC . Sabendo a razão molar $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ é de $1/2$ e que são envolvidos $2 e^{-}$ para redução do cobre e $3e^{-}$ para redução do bismuto, pode-se determinar a massa de cobre e bismuto eletrodepositadas e a massa prevista de CuBi_2O_4 obtida pós-tratamento térmico a 500°C .

Tabela 4 – Dados eletroquímicos de quantidade de matéria, massa de Cu/Bi eletrodepositada e massa final de CBO obtida

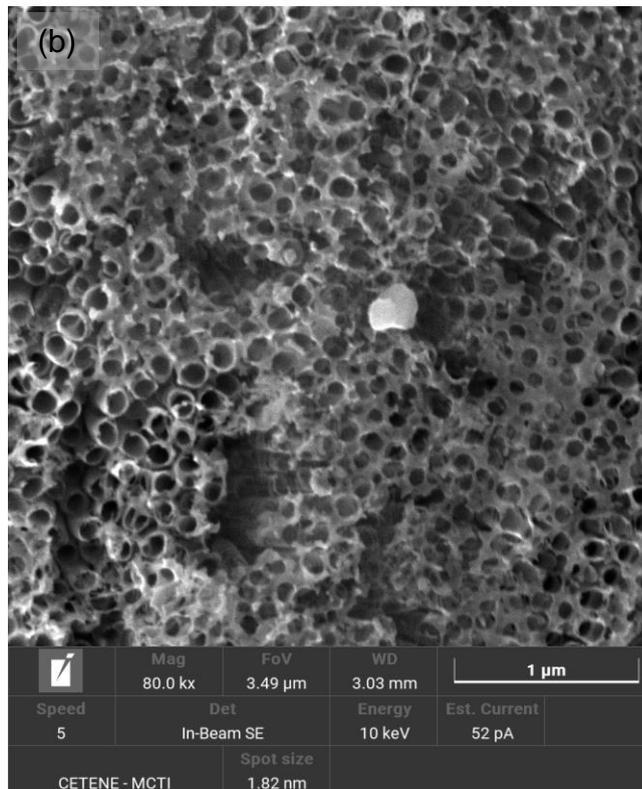
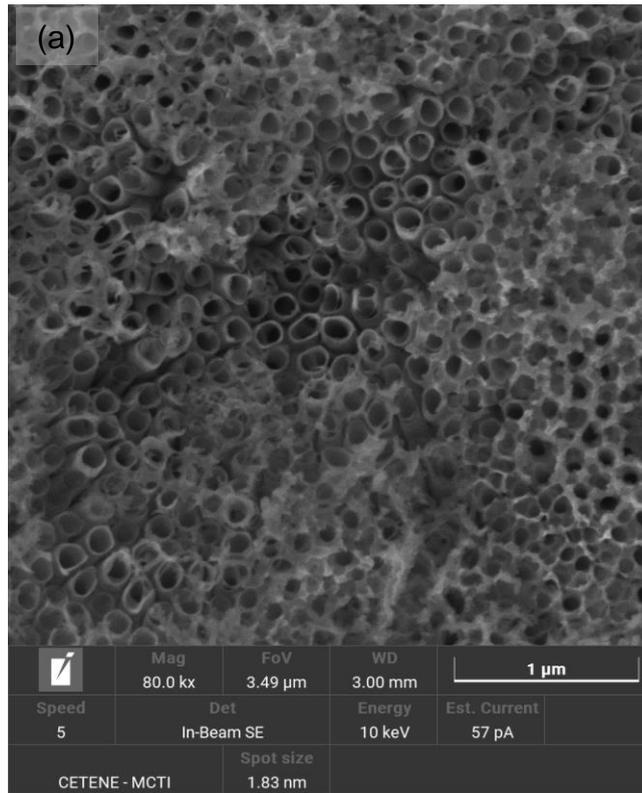
Carga elétrica	Quantidade de matéria de Cu/Bi	Massa de Cu/Bi eletrodepositada	Massa de CuBi_2O_4 final
50	$64.7 \mu\text{mol}$	$0.4 \mu\text{g} / 13.5 \mu\text{g}$	$65,72 \text{ mg}$
100	$129.5 \mu\text{mol}$	$0.8 \mu\text{g} / 27.2 \mu\text{g}$	$67,43 \text{ mg}$
250	$323.8 \mu\text{mol}$	$1.6 \mu\text{g} / 54.0 \mu\text{g}$	$70,86 \text{ mg}$

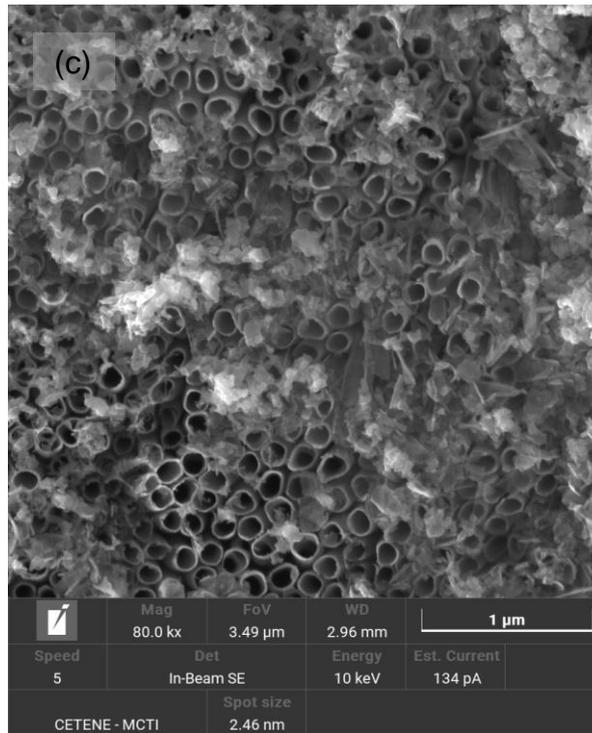
Fonte: o autor, 2024.

Sabendo que as massas molares de cobre e bismuto são respectivamente de $63,54 \text{ g mol}^{-1}$ e $208,98 \text{ g mol}^{-1}$, tem-se que os valores de massa eletrodepositada desde $0.4 \mu\text{g} / 13.5 \mu\text{g}$, para 50 mC , até $1.6 \mu\text{g} / 54.0 \mu\text{g}$ para 250 mC . Onde o aumento da carga elétrica impacta diretamente na quantidade de material eletrodepositado e na formação final do óxido. A quantidade de material eletrodepositado influenciará na dinâmica de transferência de carga entre TiO_2 e CuBi_2O_4 .

Dessa forma, após calcinação as interfaces das amostras foram investigadas por meio de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema TiO_2 NTs/CBO, para as respectivas cargas de -50 mC , -100 mC e -250 mC . As imagens são apresentadas na Figura 17.

Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da interface TiO_2 NTs / CBO (a) -50 mC, (b) -100 mC e (c) - 250 mC.



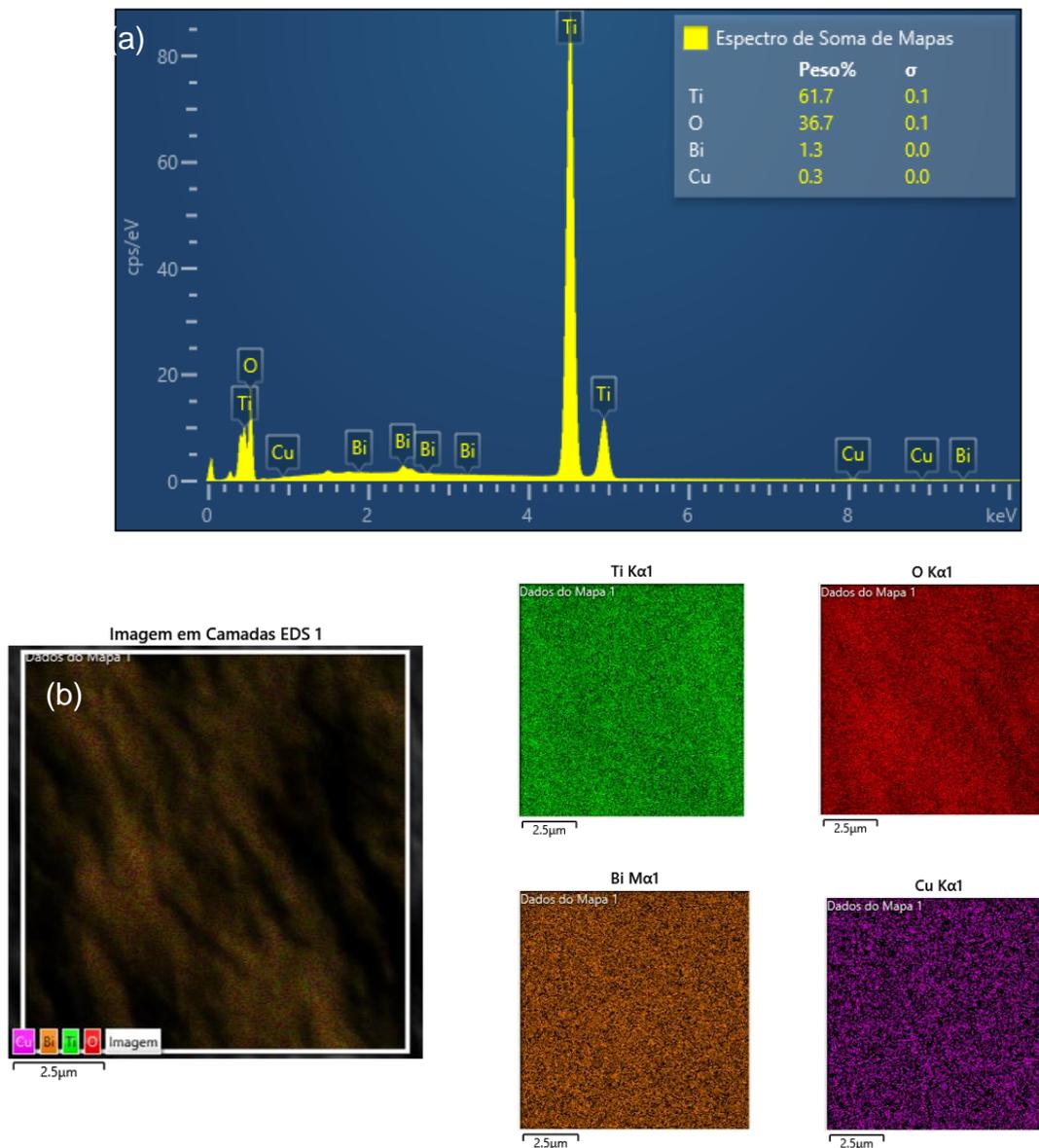


Fonte: O autor, 2024.

Inicialmente, as bordas dos nanotubos apresentam uma superfície relativamente homogênea (Fig. 17a), e a medida que o material foi eletrodepositado e calcinado a superfície foi modificada (Fig. 17c). Com o aumento da carga elétrica de 50 mC até 250 mC, ocorreu a maior deposição do material. A imagem de MEV para deposição, associada a carga de 50 mC, evidencia o crescimento dos filmes nas bordas dos nanotubos. Esta evolução sugere a adesão do filme de CBO à superfície dos nanotubos, indicando que o aumento da carga resulta em uma cobertura mais extensa dos nanotubos.

A Figura 18 apresenta o espectro de EDX para os fotoânodos baseados em TiO_2/CBO 100 mC. Foi possível identificar picos característicos dos elementos químicos presentes na amostra de TiO_2 e do óxido ternário associado, CuBi_2O_4 . Especificamente as linhas $k_{\alpha 1}$ 4.511 keV, $k_{\beta 1}$ 4.932 keV e $L_{\alpha 1}$ 0.452 keV associadas ao Titânio e a linha do Oxigênio O $k_{\alpha 1}$ 0.525 keV. Adicionalmente foram identificadas as linhas espectrais do cobre: Cu $k_{\alpha 1}$ 8.048 keV, $L_{\beta 1}$ 0.95 keV e $k_{\beta 2}$ 8.977 keV. Também foram identificados os sinais associados ao bismuto M_z 1.889 keV, $M_{\alpha 12}$ 2.419 keV, M_{β} 2.525 keV, $N_4\text{-}M_2$ 3.205 keV e L_I 9.42 keV (MA Periodic table, version 2.1.0 2015).

Figura 18 – Espectro de EDX obtido no microscopia eletrônica de varredura da interface da TiO_2 NTs / CBO 100 mC (a) e mapeamento elemental por sinais EDX (b)

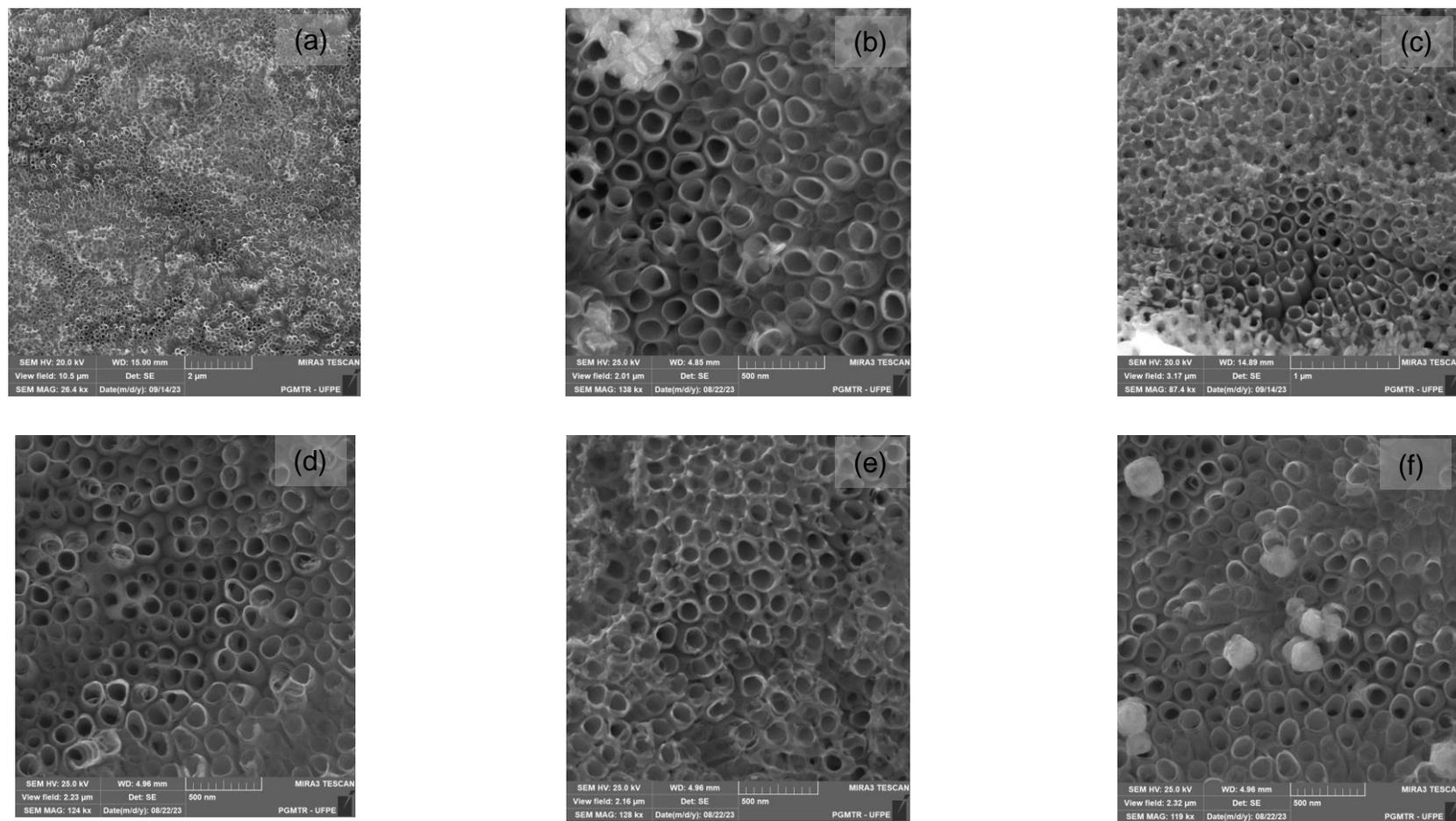


Fonte: o autor, 2024.

A Figura 18b apresenta o mapeamento elemental por EDX da superfície do TiO_2/CBO 100 mC. Evidenciando a uniformidade da deposição de Cobre e Bismuto sobre a superfície de TiO_2 NTs.

Para o $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e TiO_2/CuO , foram aplicados os mesmos protocolos de deposição utilizados para o TiO_2/CBO , variando as cargas de -50 mC, -100 mC e -250 mC. Sendo os resultados apresentados na Figura 19.

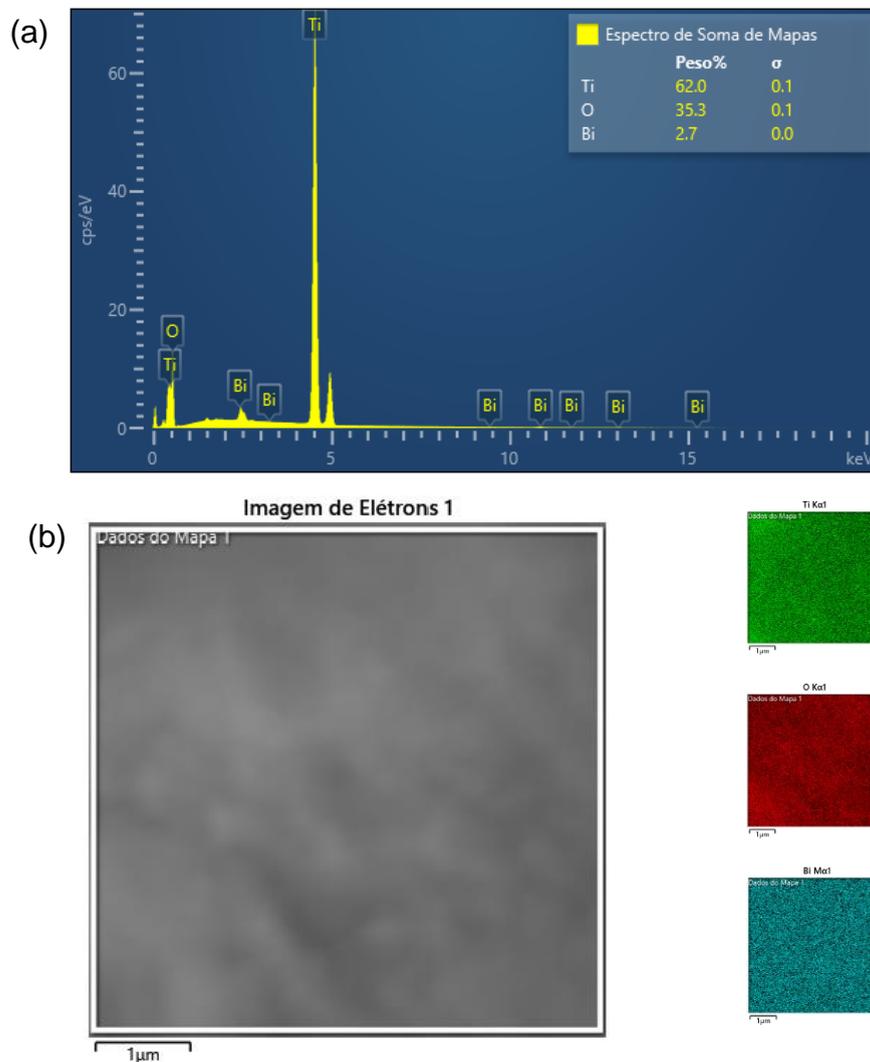
Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as interfaces de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e TiO_2/CuO em função da carga elétrica: (a) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -50mC, (b) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -100mC, (c) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -250mC, (d) TiO_2/CuO -50mC, (e) TiO_2/CuO -100mC e (f) TiO_2/CuO -250mC.



Fonte: O autor, 2024

Para as amostras que passaram por eletrodeposição de bismuto, observou-se que para maiores cargas elétricas avaliadas, a deposição do bismuto e posterior crescimento do óxido se deu, preferencialmente nas bordas dos nanotubos de TiO_2 (Fig. 19c). Para as duas heterojunções observa-se que o aumento da carga resulta em uma transição de uma superfície inicialmente lisa para os dois sistemas convertida para uma textura rugosa: $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (50 mC Fig. 19a, 100 mC Fig 19b e 250 mC Fig. 19c) e $\text{TiO}_2/\text{CuO Bi}_2\text{O}_3$ (50 mC Fig. 19d, 100 mC Fig 19e e 250 mC Fig. 19f). Em consonância com as observações feitas no sistema TiO_2/CBO , devido ao acúmulo gradativo de material.

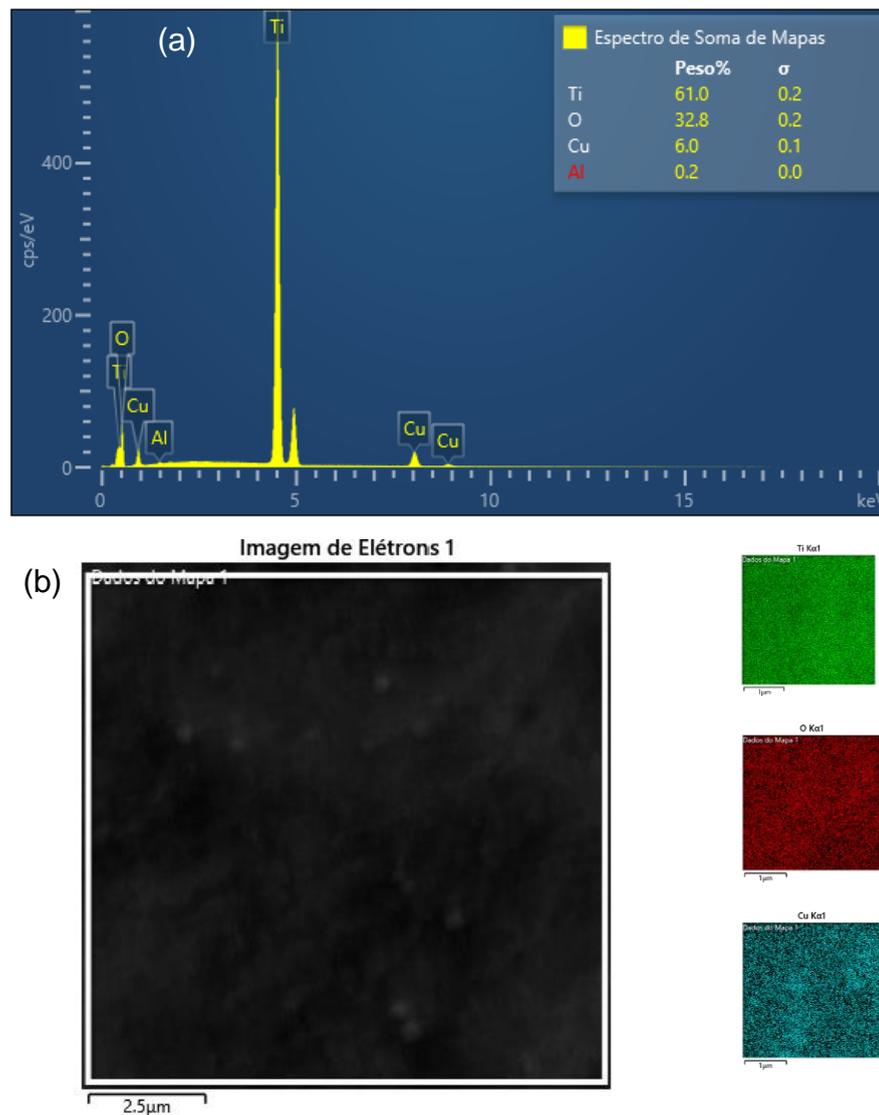
Figura 20 - Espectro de EDX obtido na microscopia eletrônica de varredura da interface da TiO_2 NTs / Bi_2O_3 100 mC (a) e mapeamento elemental por sinais EDX (b)



Fonte: o autor, 2024

A Figura 20a mostra o espectro de EDX da amostra $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 100 mC onde foram verificados os sinais espectroscópicos associados aos elementos químicos formadores dos materiais. O mapeamento elementar (Fig. 20b) evidencia a uniforme deposição do Bi sobre a superfície dos nanotubos. A Figura 21a mostra o espectro de EDX da amostra TiO_2/CuO 100 mC onde foram verificados os sinais espectroscópicos associados ao Ti, O e Cu. O mapeamento elementar (Fig. 21b) mostra a uniforme deposição do cobre, proveniente do CuO. Esses resultados sugerem a deposição das nanopartículas de Bi_2O_3 e CuO na superfície dos nanotubos.

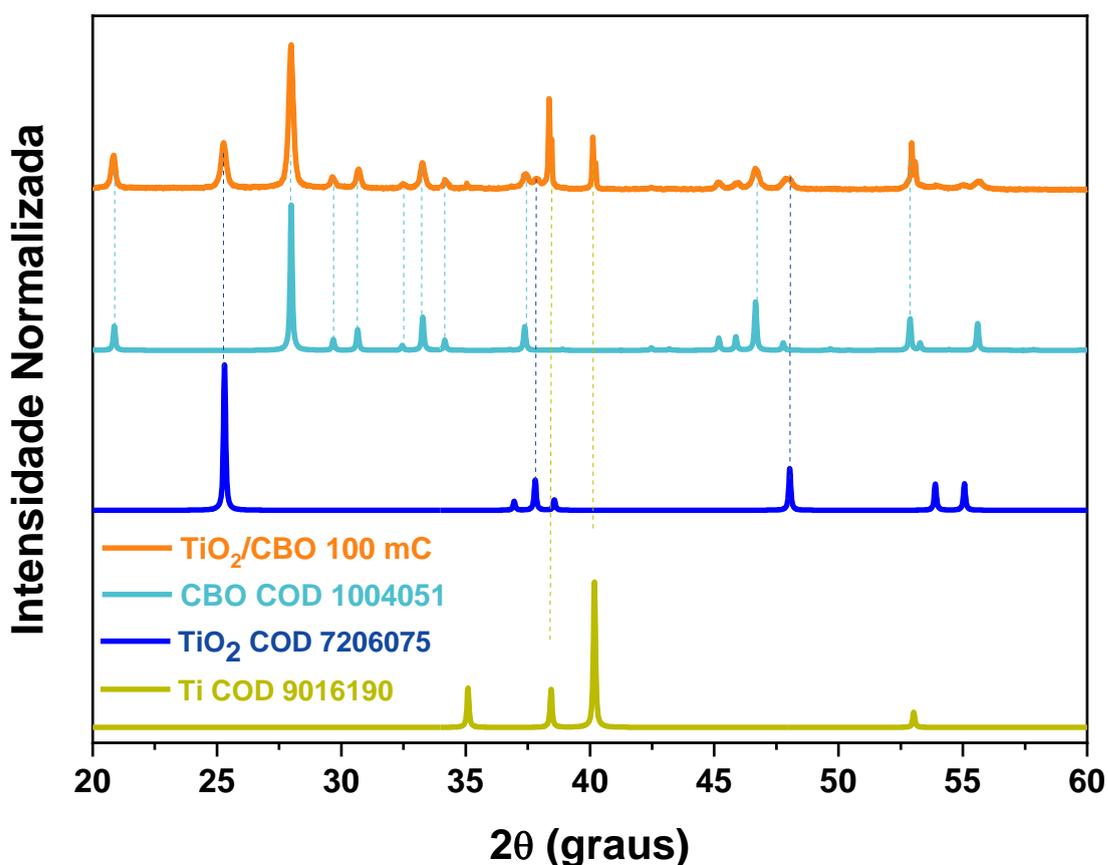
Figura 21 – Espectro de EDX obtido no microscopia eletrônica de varredura da interface da TiO_2 NTs / CuO 100 mC (a) e mapeamento elementar por sinais EDX (b)



5.2.2 Análise estrutural por difração de raios-X

A fim de confirmar a fase cristalina dos materiais visualizados por microscopia eletrônica de varredura foram realizados experimentos de difração de raios-X. Para heterojunção TiO₂/CBO foram identificados os picos característicos do Titânio metálico em valores de 2θ de 38.45° e 40.11°, associados aos planos (111) e (200). Os picos associados a TiO₂ foram evidenciados em valores de 2θ de 25.30, 37.82 e 48.07 associados aos planos (101), (004) e (200), da fase anatase. Seis picos no difratograma de raios-X com valores de 2θ em 20,83°, 29,64°, 46,66°, 47,77°, 49,68° e 52,87°, correspondentes aos planos cristalinos (200), (220), (411), (420), (322) e (213) do óxido de cobre e bismuto (CBO, tetragonal) puro (CuBi₂O₄ n° COD: 1004051).

Figura 22 - Padrão experimental de DRX das nanoestruturas de TiO₂ NTs decoradas com CBO.

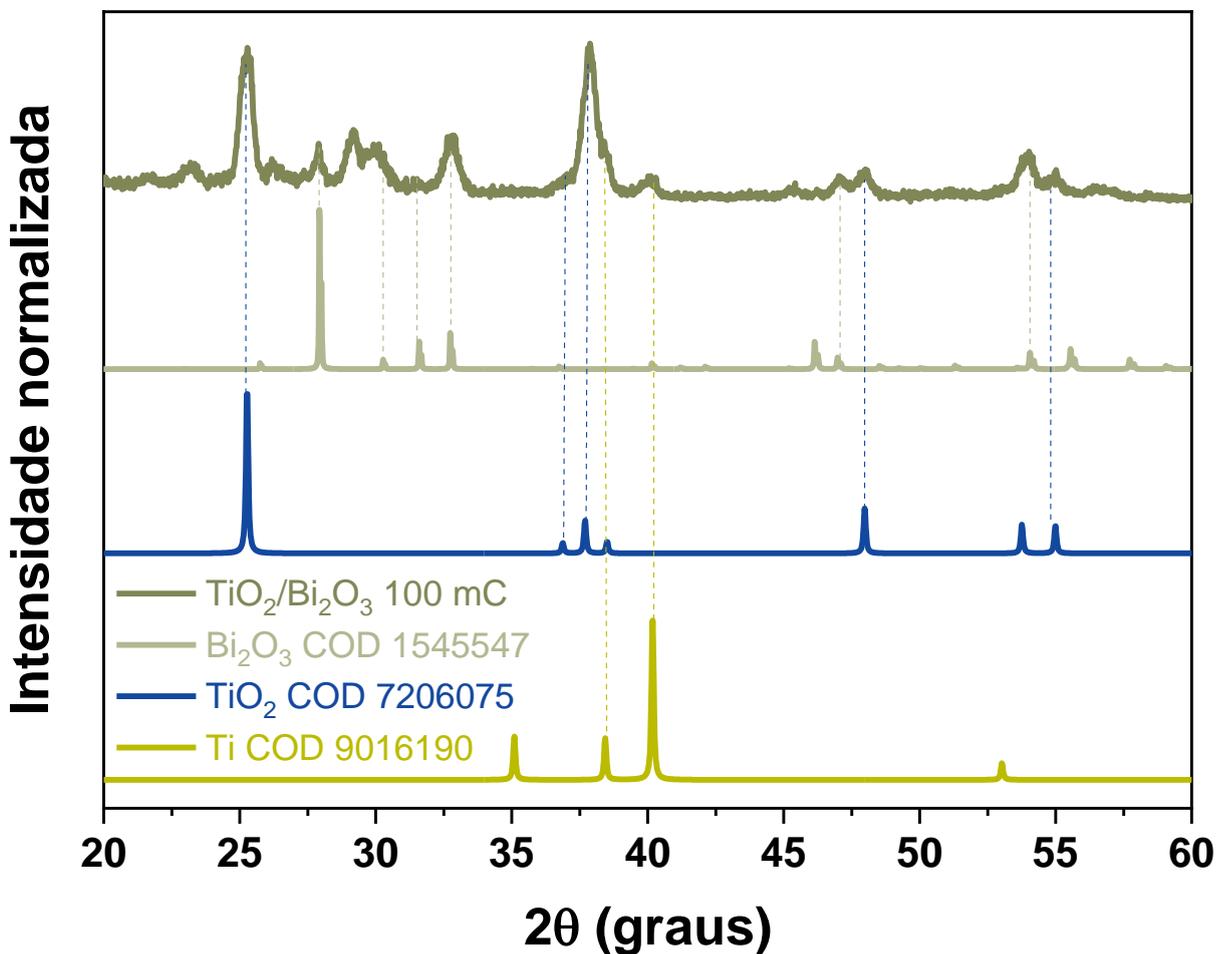


Fonte: o autor, 2024.

De similar forma, os óxidos binários foram investigados. A heterojunção

TiO₂/Bi₂O₃ apresenta picos de difração associados ao Titânio metálico e ao TiO₂, sendo assinalados na Fig. 23. Complementarmente foram evidenciados picos de difração de raios-X com valores de 2θ em 27,3°, 28,0°, 33,0°, 46,2°, 54,2° e 55,3°, que correspondem aos planos cristalinos (120), (121), (040), (041), (002) e (022), da estrutura monoclinica do α-Bi₂O₃ (n° COD: 1545547). Essa identificação é crucial para a caracterização da heterojunção, permitindo a análise detalhada da estrutura cristalina e das propriedades resultantes da interface TiO₂/Bi₂O₃.

Figura 23 - Padrão experimental de DRX das nanoestruturas de TiO₂ NTs decoradas com Bi₂O₃ (TiO₂/Bi₂O₃).

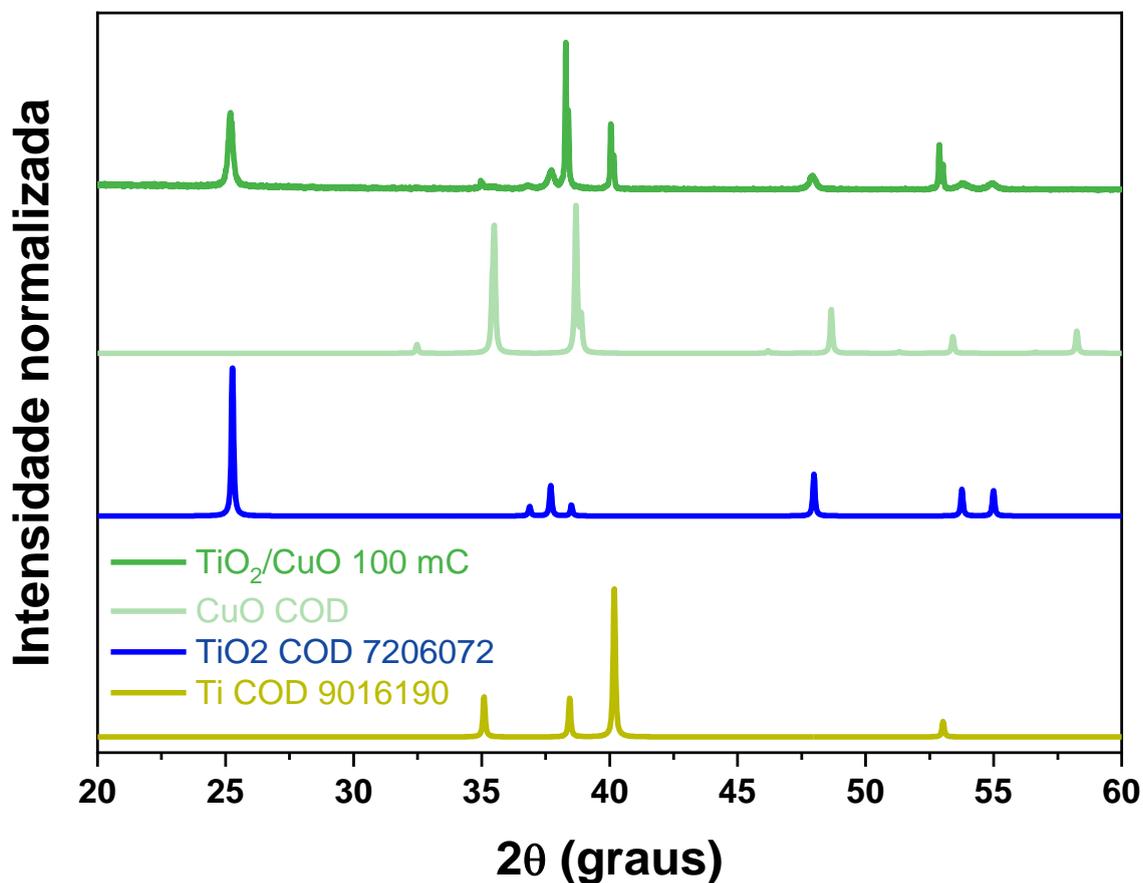


Fonte: o autor, 2024.

De similar modo, a heterojunção TiO₂/CuO apresentou picos característicos de difração de raios-X associados ao titânio metálico e TiO₂. Os picos de difração do CuO foram obtidos com baixa intensidade (Fig. 24), porém evidenciando de forma conclusiva a presença do pico de difração em 2θ de 35,5° associado ao plano

(002) da estrutura monoclínica do CuO (nº COD: 1011148).

Figura 24 - Padrão experimental de DRX das nanoestruturas de TiO₂ NTs decoradas com CuO (TiO₂/CuO).



Fonte: o autor

As análises por DRX confirmaram que o processo de eletrodeposição e calcinação permitiram a obtenção dos óxidos ternários e binários do sistema CuO-Bi₂O₃. Sendo uma análise fundamental para confirmar a estrutura cristalina dos materiais e assim confirmar tendências importantes para a heterojunção proposta, visto que o tipo de estrutura cristalina e nível de cristalinidade influenciam nos mecanismos de transferência de carga intrabandas, permitindo classificar os semicondutores se de gap direto ou indireto.

5.2.3 Reflectância de posicionamento de bandas

Conhecer as fases cristalinas permite aceder aos mecanismos de transferência de carga dos semicondutores (A. Li et al., 2017). Englobando processos de transição

permitida ou proibida, por gap direto ou indireto. Onde nos processos de gap direto o elétron é promovido diretamente do estado fundamental para o estado excitado, ao receber energia maior que o do bandgap (E_g). Já processos de gap indireto, processos vibracionais (fónons de rede) adicionam energia ao sistema, para que elétrons sejam promovidos até o estado excitado, pela soma da energia incidente ($E_i < E_g$) e os fónons de rede (ω), alcançando o valor do E_g (BERA, D. 2010).

O valor do bandgap pode ser determinado por meio de diversas metodologias. Entre elas, destacam-se as estratégias eletroquímicas e os métodos ópticos, como a absorção óptica (GMUCOVÁ et al., 2015). Essas abordagens permitem obter o valor do bandgap com precisão, o que é fundamental para entender as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais.

Os métodos ópticos são particularmente úteis para determinar o bandgap óptico sem precisar definir o posicionamento relativo das bandas. Nesse caso, a energia do bandgap óptico é determinada pela extrapolação da região linear do gráfico $(\alpha hv)^{1/n}$ vs. hv . Essa abordagem é baseada na análise da absorção óptica do material e fornece informações valiosas sobre as propriedades eletrônicas do material. (curva de Tauc) (Tauc, 1968):

$$\alpha hv \propto (hv - E_g)^n \quad (16)$$

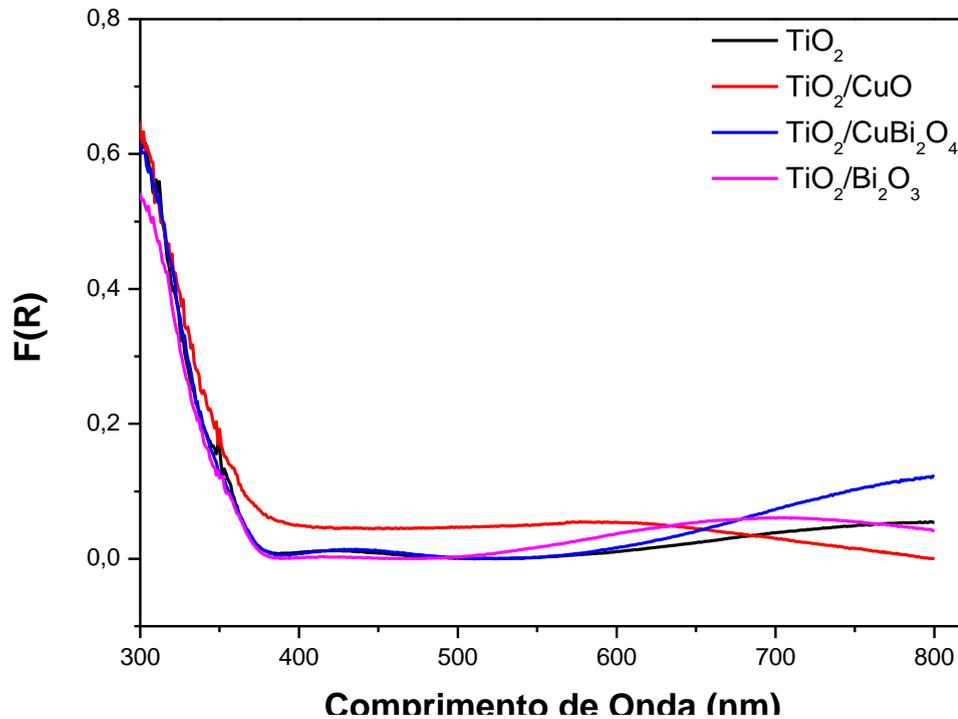
Onde h é a constante de Plank, ν é a frequência da radiação incidente, e E_g é a energia do bandgap. O valor do expoente n é relacionado ao tipo do bandgap com valores de 3 para bandgap indireto proibido, 2 para indireto permitido, 3/2 direto proibido e 1/2 direto permitido (SURAM; NEWHOUSE; GREGOIRE, 2016).

Os espectros de absorção para reflectância das amostras de TiO_2 e as amostras sensibilizadas com os óxidos do sistema $CuO-Bi_2O_3$ são apresentados na Figura 25. Onde verifica-se a presença constante da região de absorção do ultravioleta até λ_{abs} de 470 nm, associada ao TiO_2 . As demais amostras apresentam comportamento típico de absorção no infravermelho próximo. Onde os resultados foram detalhados por meio das curvas de Tauc para extrapolação e conhecimento das interfaces.

A partir dos difratogramas de raios-X das amostras de TiO_2 NTs verificou-se a presença de TiO_2 com fase cristalina anatase, como verificado na Figura 15. A partir dos espectros de absorção por reflectância (Fig. 25) pode-se verificar uma

população com E_g de 3.2 eV, em média. Valor próximo ao relatado para TiO_2 anatase.

Figura 25 - Espectros de absorção obtidos por reflectância difusa para as amostras de TiO_2 , TiO_2/CuO , $\text{TiO}_2/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$



Fonte: o autor, 2024

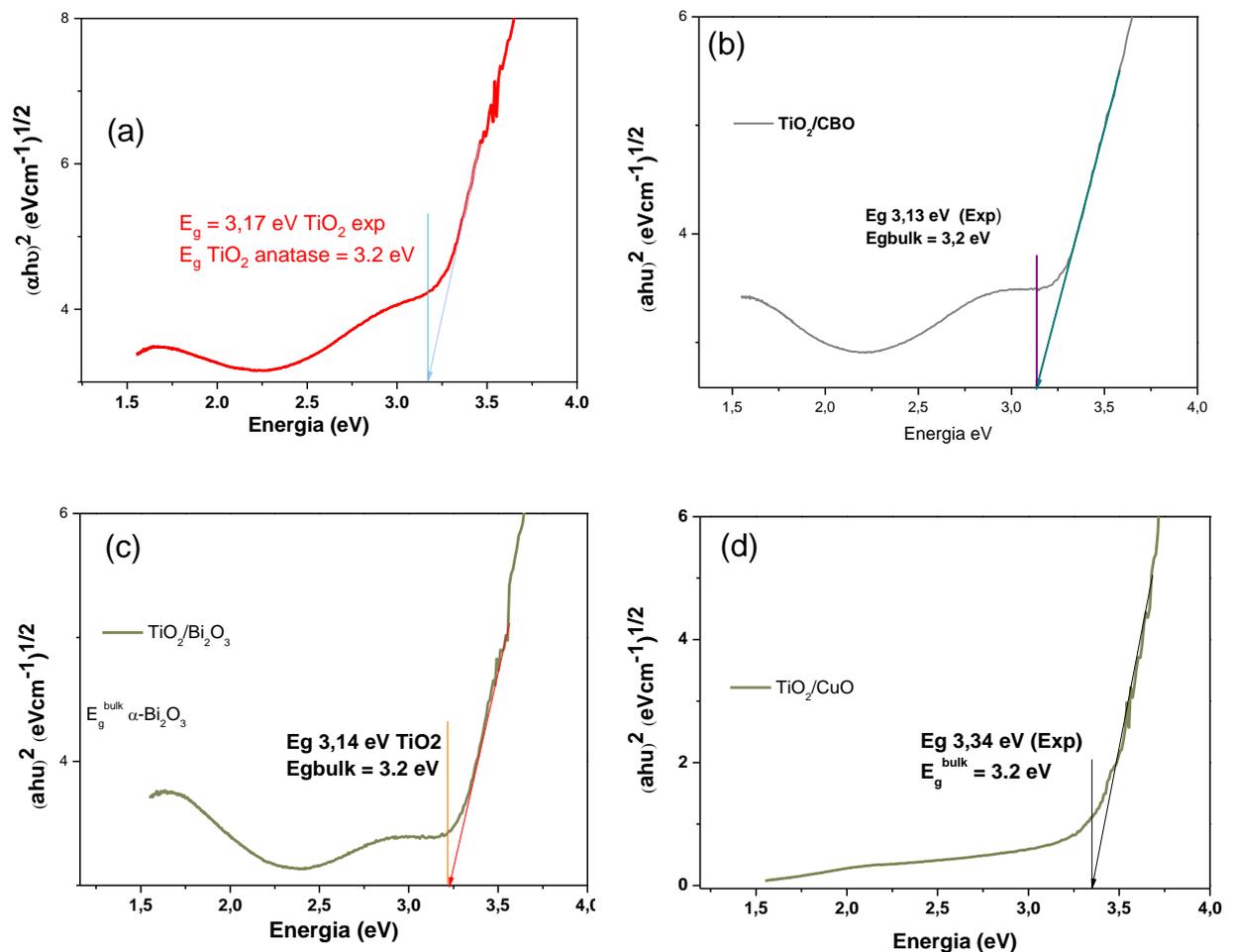
Ao TiO_2 anatase é característico a atribuição da transição de bandgap indireto, com valor de 3.2 eV (NAGARAJ, G. 2019, REDDY, M, K. 2003). Com relação ao CuO ele apresenta um espectro de absorção estendido tendo uma absorção mais forte na região visível, apresentando essa banda de absorção com baixa intensidade na região do visível, devido às transições d-d. (BARAN et al., 2021).

O Bi_2O_3 possui cinco formas polimórficas entre elas a monoclinica $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), cúbica de corpo centrado ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$), cúbica ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) e a fase triclinica ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$) (AZHAR et al., 2017). Sendo a fase alfa a mais estável em menores temperaturas, sendo a fase assinalada pela análise por difração de raios-X (Fig. 23).

A incorporação de CuBi_2O_4 à matriz de TiO_2 NTs (anatase) induz uma modificação substancial em suas propriedades ópticas, expandindo significativamente sua capacidade de absorção para a região do visível. Essa alteração é atribuída, primordialmente, à formação de heterojunções entre as fases

crystalinas distintas de TiO_2 e CuBi_2O_4 (tetragonal). A estrutura de banda intrínseca do CuBi_2O_4 , caracterizada por uma banda proibida mais estreita em comparação ao TiO_2 , permite a absorção de fótons com menor energia, ou seja, na faixa do visível. Além disso, a interface entre as fases promove a geração de novos estados eletrônicos, facilitando a separação de pares elétron-buraco e ampliando o espectro de absorção do material composto (BRUZIQUESI, 2018), permitindo dessa forma que o $\text{TiO}_2/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ apresente uma maior absorção de luz implicando em um maior rendimento quando aplicado a produção de H_2 .

Figura 26 - Curvas de Tauc



Fonte: o autor, 2024

5.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA

A caracterização das heterojunções foram desenvolvidas por técnicas

fotoeletroquímicas como voltametria de varredura linear (LSV), cronoamperometria (CA) e espectroscopia eletroquímica de impedância (EEI). Sendo apresentados os resultados nas seções a seguir

5.3.1 Heterojunções

As heterojunções entre TiO_2 e os óxidos do sistema $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ foram produzidas via eletroquímica, na etapa de deposição, utilizando os sais precursores e uma chapa de titânio anodizada, seguido da etapa de tratamento térmico para conversão térmica. Foi utilizado como meio de controle para a eletrodeposição o estudo das cargas *versus* tempo, sendo as cargas de interesse -50 mC, -100 mC e -250 mC, para os três sistemas estudados. Objetivando a aplicação dos materiais fotoeletroativos desenvolvidos para geração de hidrogênio.

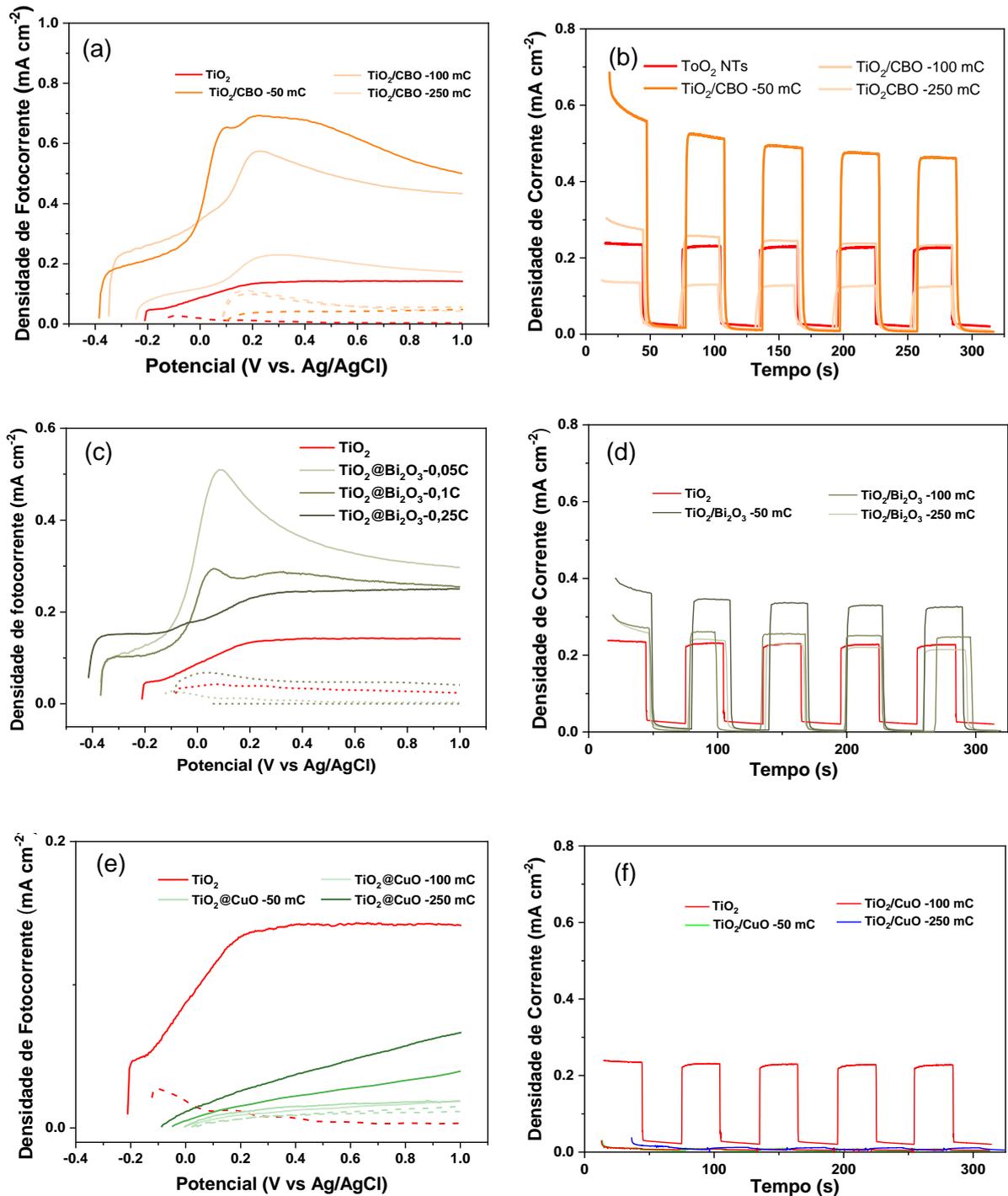
Para a realização das medidas fotoeletroquímicas utilizou-se uma solução de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4) tendo como *hole-scavenger* glicerol (10 % v/v) em água, resultando em uma solução de pH 6.

Nas análises de voltametria linear, investigou-se a presença de propriedades fotoativas nos sistemas estudados sob irradiação com luz solar simulada realizando uma varredura de potenciais elétricos. Para o sistema de TiO_2/CBO verificou-se o comportamento típico de semicondutores com o aumento da densidade de fotocorrente em função do aumento do potencial elétrico. Sendo feitas as medidas desde o OCP até 1.0 V vs. Ag/AgCl (Fig. 27). As amostras preparadas a partir da menor carga elétrica, -50 mC, alcançou as maiores fotorespostas, em relação as demais cargas avaliadas e em relação ao TiO_2 . Sendo verificados picos anódicos em 0.094 V e 0.21 V associados aos processos de oxidação do Cu^+ a Cu^{2+} e Bi^{3+} a Bi^{5+} , respectivamente (JAIKUMAR et al., 2015, POURBAIX, 1974). Utilizando um potencial elétrico fixo foram medidas como fotorresposta as correntes elétricas, em ciclos sob iluminação e no escuro. Foi utilizado o potencial mínimo para atingir a energia máxima necessária para quebrar a molécula da água (1,23 V vs. RHE).

Dessa forma é possível obter resposta corrente elétrica nos diferentes potenciais aplicados. As amostras de TiO_2 alcançaram densidades de fotocorrente de 0.21 mA cm^{-2} quando aplicado 1.23 V vs. RHE a pH6 e luz solar simulada (lâmpada de Xe, 150 W, filtro AM1.5G). A cronoamperometria das amostras de TiO_2/CBO mostrou

que o sistema TiO_2/CBO 50 mC alcançou valores de 0.51 mA cm^{-2} , TiO_2/CBO 100 mC alcançou valores de 0.38 mA cm^{-2} e as amostras de TiO_2/CBO 250 mC alcançou valor de 0.12 mA cm^{-2} (Fig. 27b). Reduzindo a carga de deposição, nota-se um aumento significativo na fotocorrente das amostras.

Figura 27 – Caracterização fotoeletroquímica das heterojunções por voltametria linear e cronoamperometria a 1.23 V (RHE) a pH6: (a) e (b) TiO_2/CBO , (c) e (d) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, (e) e (f) TiO_2/CuO



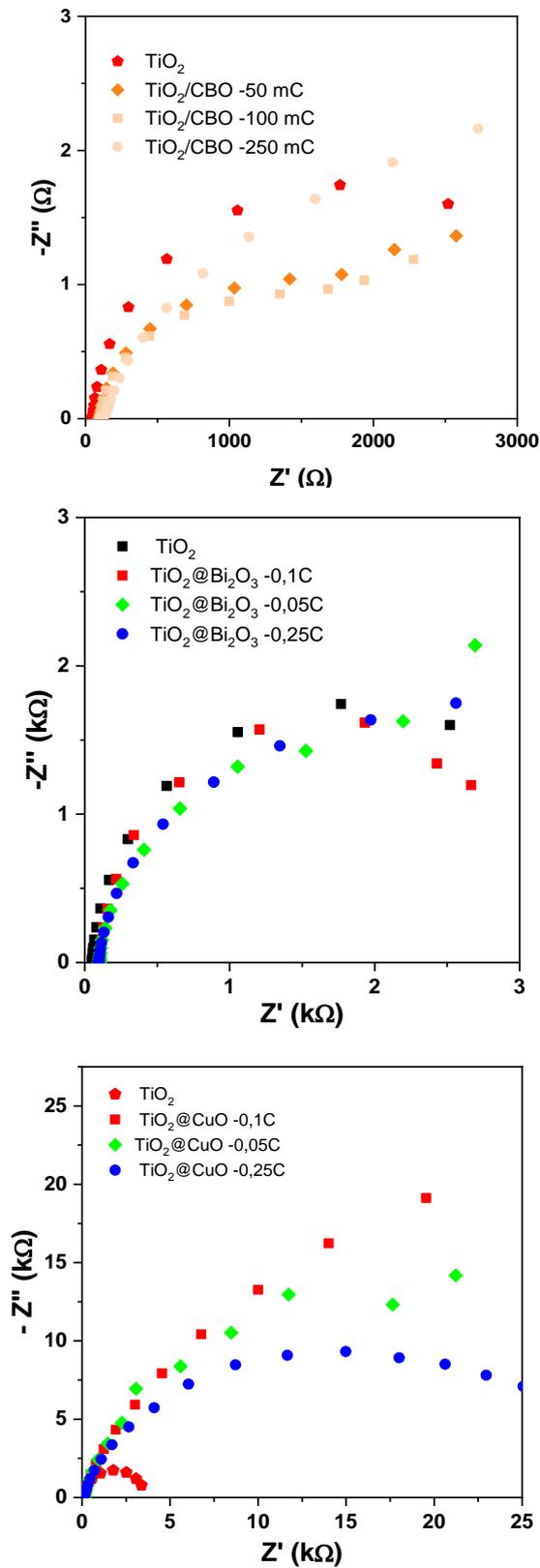
Os sistemas TiO_2/CuO e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ também foram caracterizados para verificar a performance fotoeletroquímica dos sistemas binários. Os resultados para as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ para voltametria linear e cronoamperometria são apresentados nas Figura 27c e Figura 27d, respectivamente. Nos voltamogramas lineares verificou-se a presença do pico anódico em 0.08 V vs. Ag/AgCl associado a oxidação do Bi^{3+} a Bi^{5+} , que é possível durante polarização anódica utilizando platina como anodo (POURBAIX, 1974). De similar modo as amostras sensibilizadas com CBO, se verificou as maiores fotorespostas para menores valores de carga aplicada, sendo o melhor resultado para $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 50mC. Verificando-se nas medidas de cronoamperometria (Fig. 27d) os valores de densidade de fotocorrente de $0.39 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.29 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0.27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para -50 mC, -100 mC e -250 mC, respectivamente.

Por outro lado, o sistema TiO_2/CuO , Figura 27e e 27f, apresentou um comportamento diferente do observado anteriormente. Verificaram-se densidades de correntes mais baixas à medida que a carga diminui, acompanhadas por uma alta taxa de fotocorrosão. Os valores registrados foram de $0.008 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.006 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0.014 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para -50 mC, -100 mC e -250 mC, respectivamente.

Os resultados das cronoamperometrias revelaram que os sistemas $\text{TiO}_2/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Figuras 27b e 27d, demonstraram uma melhora significativa em suas propriedades em comparação com o TiO_2 puro. Por outro lado, não foi observado um aumento discernível no sistema TiO_2/CuO figura 27f em relação aos outros sistemas investigados, nem em comparação com o TiO_2 puro. Sendo este, associado ao posicionamento relativo de bandas dos semicondutores.

Os espectros eletroquímicos de impedância são uma poderosa ferramenta para conhecer as interfaces de transferência de carga no semicondutor. Os resultados para a caracterização por impedância são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Espectroscopia de impedância eletroquímica para (a) TiO_2/CBO (b) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e (c) TiO_2/CuO



Fonte: O autor, 2024.

É conhecido que a extensão do raio de impedância está diretamente relacionada à taxa de transferência de carga, onde quanto menor o raio de impedância, mais eficiente é a transferência de carga. Os resultados são sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados de impedância obtidos pelo ajuste dos espectros experimentais.

Amostra	R_s (Ω)	R_p ($k\Omega$)	C_p (μF)
TiO ₂	59,9	9,76	2670
TiO ₂ /CBO 50 mC	96,5	2,88	1290
TiO ₂ /CBO 100 mC	101	2,48	1370
TiO ₂ /CBO 250 mC	98,6	5,99	1030
TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ 50 mC	88,8	5,29	1290
TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ 100 mC	99,6	4,09	1340
TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ 250 mC	94,3	6,44	1370
TiO ₂ /CuO 50 mC	39,7	41,3	887
TiO ₂ /CuO 100 mC	64,2	38,4	132
TiO ₂ /CuO 250 mC	77,7	28,9	808

Fonte: o autor, 2024.

A amostra de TiO₂ NTs apresentou R_s de 59,9 Ω e resistência para transferência de elétrons entre o TiO₂ e a solução da ordem de 3.2 $k\Omega$, com capacitância de 2670 F. Com a formação de CBO sobre o TiO₂, Figura 17, verificou-se a diminuição da R_p , obtendo valores de 2,88 $k\Omega$ para TiO₂/CBO 50 mC, 2,48 $k\Omega$ para TiO₂/CBO 100 mC e 5,99 $k\Omega$ para TiO₂/CBO 250 mC. Complementarmente as amostras apresentaram capacitância da ordem de 1,29 mF, 1,37 mF e 1,03 mF, respectivamente (Tabela 5).

Para as amostras TiO₂/Bi₂O₃ verificou-se similar comportamento, apresentando R_p menores que o do TiO₂ para a amostra TiO₂/Bi₂O₃ 50 mC 5,29, TiO₂/Bi₂O₃ 100 mC 4,09 e TiO₂/Bi₂O₃ 250 mC 6,44 Confirmando a eficiência na transferência de elétrons paralelo a isso uma capacitância de ordem 1,29 mF, 134 μF , 137 μF para as respectivas amostras.

Para as amostras de TiO₂/CuO verificou-se aumento da resistência para transferência de elétrons de ordem maior que cinco vezes, em relação ao TiO₂. Alcançando valores de 41,3 $k\Omega$ para TiO₂/CuO 50mC, 38,4 $k\Omega$ TiO₂/CuO 100 mC e 28,9 $k\Omega$ TiO₂/CuO 250 mC 28,9 $k\Omega$ Indicando que o posicionamento de bandas entre

TiO₂ e CuO não leva a uma eficiente interface para transferência de elétrons.

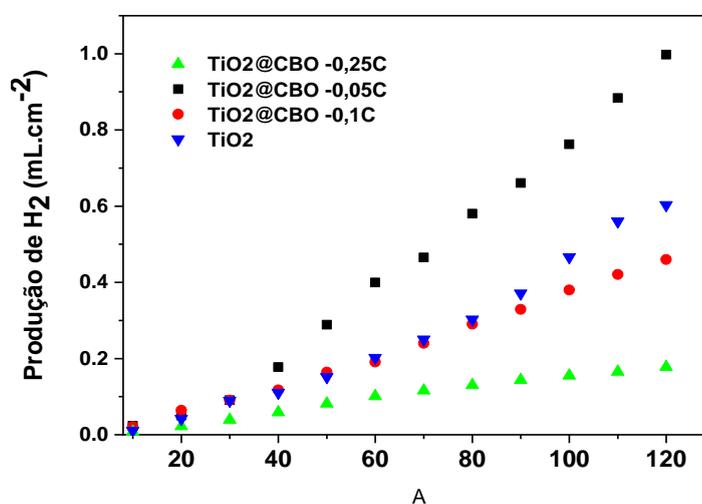
5.4 PRODUÇÃO DE H₂

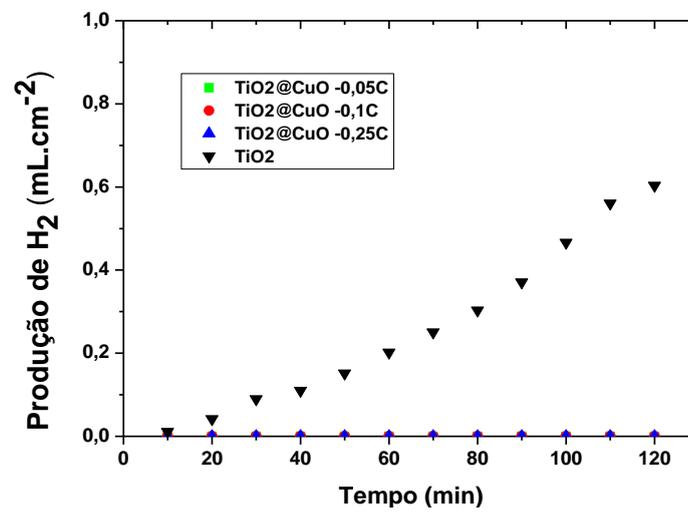
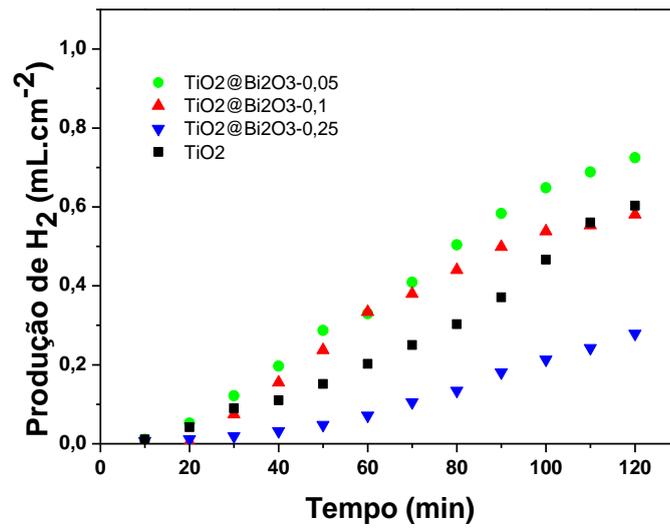
Desempenho da produção de hidrogênio utilizando as heterojunções foi avaliado para todas as diferentes cargas eletrodepositadas. Para a produção de hidrogênio foi utilizado o glicerol como hole scavenger e o sulfato de sódio, como eletrólito inerte. Dentro da perspectiva da As curvas de produção de hidrogênio foram quantificadas por cromatografia gasosa são apresentadas na Figura 29, sendo os pontos coletados durante os 120 minutos de fotoeletrocatalise.

Para o sistema de TiO₂/CBO (Fig. 29a) verificou-se taxas de produção de hidrogênio de 0.44 mL H₂ h⁻¹ para o TiO₂ puro, e para as interfaces com CBO, valores de 0.9 mL H₂ h⁻¹ para o TiO₂/CBO 50 mC, 0.59 mL H₂ h⁻¹ para o TiO₂/CBO 100 mC e 0.15 mL H₂ h⁻¹ para o TiO₂/CBO 250 mC. De modo coerente com as medidas fotoeletroquímicas (Fig. 27b) esperava-se que a amostra de maior densidade de fotocorrente proporciona-se a maior geração de hidrogênio.

Em conformidade com a demais caracterizações obteve-se o perfil esperado para a produção de hidrogênio do sistema TiO₂/Bi₂O₃, obtendo volumes de hidrogênio em tono de 0,71 mL H₂ h⁻¹ TiO₂/Bi₂O₃ 50mC, 0,43 mL H₂ h⁻¹ TiO₂/Bi₂O₃ 100mC e 0,23 mL H₂ h⁻¹ TiO₂/Bi₂O₃ 250mC. Já o sistema TiO₂/CuO, não apresentou valores significativos de produção sendo eles 0 mL H₂ h⁻¹, para todas as cargas estudadas.

Figura 29 - Curvas de produção de hidrogênio quantificadas por GC: (a) TiO₂/CBO, (b) TiO₂/Bi₂O₃, (c) TiO₂/CuO





Fonte: o autor, 2024

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que heterojunções à base de (TiO_2/CBO , $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e TiO_2/CuO) constituem uma promissora alternativa para a fotoeletrocatalise, viabilizando a produção de hidrogênio verde por meio da clivagem da água. A utilização de materiais e métodos de síntese economicamente viáveis e de fácil implementação torna essa tecnologia ainda mais atrativa. Foi possível observar o crescimento de nanoestruturas de óxidos ternários de cobre e bismuto sobre nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2 NTs), via eletrodeposição. As heteroestruturas foram confirmadas por caracterização morfológica MEV e EDX e estruturalmente por DRX.

A abordagem quanto à fotoatividade, o mecanismo e a cinética de transferência de cargas nos fotoanodos e a eficiência de conversão da luz em energia química, mostraram resultados bastante satisfatórios nos semicondutores TiO_2/CBO e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ produzidos a partir de deposição eletroquímica dos materiais escolhidos para o estudo. As amostras TiO_2/CBO 50mC apresentava uma resposta de densidade de corrente de $0,51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo mais que o dobro da amostra de TiO_2 NTs, além de que, por meio do teste EIE, foi demonstrado que a heterojunção reduz a resistência da transferência de carga na interface eletrolítica, sendo o menor valor de resistência, o que indica uma melhoria notável para uma potencial aplicação no campo da produção de H_2 por meio do mecanismo fotoeletroquímico.

A avaliação da fotoatividade, do mecanismo de transferência de carga e da eficiência de conversão de luz em energia química nas heterojunções TiO_2/CBO e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, obtidas por deposição eletroquímica, revelou resultados promissores. A amostra TiO_2/CBO 50mC apresentou uma densidade de corrente fotoeletroquímica mais que o dobro da amostra de TiO_2 NTs ($0,51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,22 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), evidenciando a superioridade da heterojunção na geração de fotocorrente. Os testes de impedância eletroquímica (EIE) confirmaram a redução da resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrolito para a heterojunção TiO_2/CBO e $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, indicando uma cinética de transferência de carga mais eficiente e um maior potencial para aplicação em dispositivos de fotoeletrocatalise para produção de H_2 .

A amostra de nanotubos de TiO_2 modificada com CBO apresentou uma taxa de produção de hidrogênio de $0,98 \text{ mL H}_2 \text{ h}^{-1}$ sob condições de fotoeletrocatalise,

valor superior em cerca de 140% ao obtido para os nanotubos de TiO_2 puros. Esses resultados indicam que a heterojunção TiO_2/CBO promove a eficiência na conversão da energia luminosa em energia química, confirmando a hipótese de que a combinação desses materiais pode levar ao desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. S. et al. Hidrogênio, o combustível do futuro. *Diversitas Journal*, v. 4, n. 2, p. 356–366, 2 jun. 2019.
- AMETA, R., et al. Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Academic Press, c.6, p.135–175, 2018.
- ARAÚJO, M. F. B. et al. HIDROGÊNIO: COMBUSTÍVEL DO FUTURO? *Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - SERGIPE*, v. 7, n. 1, p. 60–69, 19 out. 2021.
- AZHAR, N. S. et al. Structural, electronic and optical properties of Bi₂O₃ polymorphs by first-principles calculations for photocatalytic water splitting. *Materials Research Express*, v. 4, n. 3, p. 034002, 3 mar. 2017.
- BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*, v. 41, p. 326-339, 2018.
- BARAN, T. et al. Copper Oxide-Based Photocatalysts and Photocathodes: Fundamentals and Recent Advances. *Molecules*, v. 26, n. 23, p. 7271, 30 nov. 2021.
- BATTAGLIA, C.; CUEVAS, A.; DE WOLF, S. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy & Environmental Science*, v. 9, n. 5, p. 1552–1576, 2016.
- BELOUSOV, V. V., Electrochemical mechanism of hot corrosion of Bi₂O₃-deposited copper, *Corrosion Science*. Desenvolvimentos recentes em fotocatalisadores heterogêneos para divisão geral de água acionada por energia solar. *Chemical Society Reviews*, 2010.
- BERA, Debasis et al. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials*, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010.
- EPE. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico_596/BEN2021.pdf>. 2021.
- BRUZIQUESI, C. G. O. Estudo fotoeletroquímico do CuBi₂O₄ modificado com cobalto para produção de hidrogênio via clivagem da água. www.repositorio.ufop.br, 2018.
- CHEN, X., SHEN, S., GUO, L., MAO, SS. Geração de hidrogênio fotocatalítico baseada em semicondutores. *Chemical Reviews*, 2021.
- E. LANDAETA, M. I. CASANOVA, R. SCHREBLER, *Green Chem.* 2018.

FERNANDES, R. F. Eletrólise. *Revista de Ciência Elementar*, v. 3, n. 1, 2015.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FREITAS, D. V. et al. Enhanced Visible-Light Photoelectrochemical Conversion on TiO₂ Nanotubes with Bi₂S₃ Quantum Dots Obtained by in Situ Electrochemical Method. *ACS applied energy materials*, v. 1, n. 8, p. 3636–3645, 18 jul. 2018.

GRAVE, D. A., et al, A. The “Rust” Challenge: On the Correlations between Electronic Structure, Excited State Dynamics, and Photoelectrochemical Performance of Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting. *Adv. Mater.* 2018

HAGFELDT, A. et al. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 10 nov. 2010.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

IVY, J. Summary of Electrolytic Hydrogen Production: Milestone Completion Report. 1 set. 2004.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, v. 3, n. 1, p. 189–218, 1 mar. 2013.

JAIKUMAR, A. et al. Electrochemical Deposition of Copper on Graphene with High Heat Transfer Coefficient. *ECS Transactions*, v. 66, n. 30, p. 55–64, 24 jul. 2015.

JIA, C.; ZHANG, X.; YANG, P. Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, v. 430, p. 457-465, 2018.

K MADHUSUDAN REDDY, SUNKARA V MANORAMA, A RAMACHANDRA REDDY, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 78, 2003.

KUDO, A., & MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278. 2009.

KOBAYASHI, S.; HANABUSA, K.; HAMASAKI, N.; KIMURA, M.; SHIRAI, H. Preparation of TiO₂ hollow-fibers using supramolecular assemblies. *Chemistry of Materials* 12, 2000.

KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. Singapore: World Scientific, p. 196, 2012.

KSHIRSAGAR, A. S., & KHANNA, P. K. Titanium dioxide (TiO₂)-decorated silver indium diselenide (AgInSe₂): novel nano-photocatalyst for oxidative dye degradation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5. 2018.

LIU, G., NIU, P., YIN, L., CHENG, H.-M. Produção fotocatalítica de H₂ por semicondutores nanoestruturados. *Nature Reviews Materials*, 7, 2022.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. (EDS.). *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

LI, C. et al. Earth-abundant Cu-based metal oxide photocathodes for photoelectrochemical water splitting. *Energy and Environmental Science*, v. 13, n. 10, p. 3269–3306, 1 jan. 2020.

LI, Q. et al. Remarkable positive effect of Cd(OH)₂ on CdS semiconductor for visible-light photocatalytic H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 229, p. 8–14, 5 ago. 2018.

LOW, J. et al. Heterojunction photocatalysts. *Advanced materials*, v. 29, n. 20, p. 1601694, 2017

LIU, G.; HOIVIK, N.; WANG, K.; et. al. A voltage-dependent investigation on detachment process for free-standing crystalline TiO₂ nanotube membranes. *Journal of Materials Science*, 2011.

MACAK, J. M. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 11, n. 1, p. 3–18, 1 fev. 2007.

MANZOLI, M. et al, Brookite a sometimes under evaluated TiO₂ polymorph, *RSC Adv*, 2022.

MICHAILOWSKI, A.; ALMAWLAWI, D.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M. Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates. *Chemical Physics Letters* 349, 2001.

NAGARAJ G., DHAYAL RAJ A., ALBERT IRUDAYARAJ A., JOSEPHINE R.L., Tuning the optical band Gap of pure TiO₂ via photon induced method, *Optik*, Volume 179, 2019.

NAVARRO, M; COSTA, J; SOUSA, F. Concepts behind the Redox Photocatalysis with Quantum Dots. *ChemCatChem*. 16. 2024.

NEAMEN, D. A. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. McGraw-Hill. 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69–72, fev. 1998.

OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. Hydrogen Storage. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>>.2024.

OLIVEIRA, G. L. Síntese de TiO₂ com diferentes características físicas e químicas

e sua aplicação como foto-catalisador no tratamento de efluentesII." UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 2018.

OROPEZA, F. E. et al. Electronic Structure and Interface Energetics of CuBi_2O_4 Photoelectrodes. v. 124, n. 41, p. 22416–22425, 30 set. 2020.

PARMIGIANI, F.; SANGALETTI, L. Behaviour of the Zhang–Rice singlet in CuGeO_3 , Bi_2CuO_4 , and CuO . J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2000.

PETER J. HOLLIMAN, Et al, Low temperature sintering of aqueous TiO_2 colloids for flexible, co-sensitized dye-sensitized solar cells, Materials Letters, Volume 236, 2019,

PETERS, E. M. SVÄRD, M. FORSBERG, K, Solubility of ammonium metal fluorides in aqueous ethanol mixtures – implications for scandium recovery by antisolvent crystallization, RSC Adv. 2023.

PIERRET, R. F. Semiconductor Device Fundamentals. Addison-Wesley. 1996.

POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in -Aqueous Solutions. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://sunlight.caltech.edu/aic/pourbaix.pdf>>. 1974.

REIS, G. et al. Aplicação de métodos heurísticos de otimização na produção de hidrogênio por reforma a vapor. Scientia Plena, v. 14, n. 6, 23 jul. 2018.

REGONINI, C.R. BOWEN, A. JAROENWORALUCK, R. STEVENS, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes, Materials Science and Engineering, 2013.

RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, I. et al. Charge Transfer and Recombination Dynamics at Inkjet-Printed CuBi_2O_4 Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting. v. 122, n. 48, p. 27169–27179, 13 nov. 2018.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 10 mar. 2011.

SIGALO, F.; OGBONDA, H.; OGHONDA, C. Stimulation of the effect of temperature on the electrical conductivity and carrier concentration of intrinsic and extrinsic semiconductors. BW Academic Journal, p. 13-13, 2023.

SILVA, I. A. DA. Hidrogênio: Combustível do Futuro. Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde, v. 20, n. 2, p. 122–126, 2016.

SOARES, T. A. S. Síntese de nanotubos obtidos pelo processo de anodização sob a liga Ti-75Ta como fotocatalisador para fotogeração de H_2 . 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE. 2017.

SUN, W. et al. In situ synthesis of $\text{Cu}_3\text{P/g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction with superior

photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of physics. D, Applied physics*, v. 52, n. 46, p. 465106–465106. 2019.

SURAM, Santosh K.; NEWHOUSE, Paul F.; GREGOIRE, John M. High Throughput Light Absorber Discovery, Part 1: An Algorithm for Automated Tauc Analysis. *ACS Combinatorial Science*, [s. l.], v. 18, n. 11, p. 673–681, 2016.

SCARPELLI, F. et al. Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, 27 jun. 2018.

SHIH, AJ, MONTEIRO, MCO, DATTILA, F. et al. Eletrólise da água. *Nat Rev Methods Primers* 2, 84 2022.

STREETMAN, B. G., & BANERJEE, S. K. *Solid State Electronic Devices*. Prentice Hall. 2000.

SZE, S. M., & NG, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. 2006.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968.

TANDA BC, EKSTEEN JJ, ORABY EA. Uma investigação sobre o comportamento de lixiviação de minerais de óxido de cobre em soluções aquosas alcalinas de glicina. *Hidrometalurgia*. 2017.

TIAN, Z. R.; VOIGT, J. A.; LIU, J.; MCKENZIE, B.; XU, H. Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 125. 2003.

TOWARDS HYDROGEN DEFINITIONS BASED ON THEIR EMISSIONS INTENSITY – Analysis. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/towards-hydrogen-definitions-based-on-their-emissions-intensity>>. 2023.

XIE, S. et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical Communications*, v. 52, n. 1, p. 35–59, 2016.

Y. Xu , A. Li , T. Yao , C. Ma , X. Zhang , JH Shah , H. Han , *ChemSusChem* 2017.

YANG, H.; WEI, J.; ZHENG, J.; AI, Q.; WANG, A.; FENG, J. Integration of CuS/ZnIn₂S₄ flower-like heterojunctions and (MnCo) Fe₂O₄ nanozyme for signal amplification and their application to ultrasensitive PEC aptasensing of cancer biomarker. *Talanta*, v., 2023.

YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; ZHANG, X. Y.; ZHANG, W. F.; YANG, Z. Y.; WANG, N. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes. *Applied Physics Letters* 82, 2003.

YUAN, Y.-P., RUAN, L.-W., BARBER, J., JOACHIM LOO, S. C., & XUE, C. Heteronanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion. *Energy Environ. Sci.* 2014.

ZAKIR, A. AIT-KARRA, R. IDOUHLI, M. KHADIRI, B. DIKICI, A. AITYOUB, A. ABOUELFIDA, A. OUTZOURHIT, Effect of anodization time on the morphological, structural, electrochemical, and photocatalytic properties of anodic TiO₂ NTs, *Journal of Solid-State Chemistry*, Volume 322, 2023,

ZHANG, L.; SHI, X.; XU, Y.; FAN, G.; LIANG, Y.; WANG, C.; ZHAO, W. Gold nanoparticle-induced photocurrent quenching and recovery of polymer dots: toward signal-on energy-transfer-based photocathodic bioanalysis of telomerase activity in cell extracts. *Analytical Chemistry*, 2019.