



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

JEICE MARQUES DOS SANTOS

**NANOTUBOS DE TiO_2 SENSIBILIZADOS COM NANOPARTÍCULAS DE Ag E
Au PARA PRODUÇÃO DE H_2 POR FOTOCATÁLISE DA H_2O**

Recife

2018

JEICE MARQUES DOS SANTOS

NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS COM NANOPARTÍCULAS DE Ag E Au PARA PRODUÇÃO DE H₂ POR FOTOCATÁLISE DA H₂O

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

Área de concentração: Nano e Biomateriais

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

Orientadora Externa: Dr^a. Noelia del Valle Franco Rondón (UFRJ)

Co-orientador Externo: Prof. Dr. Jean Claudio Santos Costa (UFPI)

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

S237n Santos, Jeice Marques dos
Nanotubos de TiO_2 sensibilizados com nanopartículas de Ag e Au para
produção de H_2 por fotocatalise da H_2O / Jeice Marques dos Santos . –
2018.
92 f. : fig., tab.

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

1. Fotocatálise. 2. Anodização. 3. Nanopartículas bimetálicas. I.
Machado, Giovanna. (Orientadora). II. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-57

JEICE MARQUES DOS SANTOS

NANOTUBOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS COM NANOPARTÍCULAS DE Ag E Au PARA PRODUÇÃO DE H₂ POR FOTOCATÁLISE DA H₂O

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

Aprovada em: 09/07/2018.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Giovanna Machado (Orientadora)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Jose Leite Santos (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

A Deus por me dá forças para chegar até aqui.

À minha mãe, Maria do Rosário, por ser essa mulher forte e por ser essa mãe maravilhosa que faz tudo pelos filhos.

Ao meu avô, João Marques, por todos os seus ensinamentos e amor por mim (in memorian),

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado força, saúde e perseverança para chegar até aqui.

Em especial a minha mãe e minha avó que considero meu alicerce desde que nasci, Maria do Rosário e Luzia Maria, meu pai Pedro Alves, meus irmãos Jessica Marques, Gilson Marques e Gianna Marques, e aos meus sobrinhos Arthur e Isadore. Sempre me incentivaram, vocês fazem parte desta conquista.

A Thiago Onofre, meu noivo, pelo amor, carinho, compreensão e companheirismo. Por ter me ajudado a acreditar em meu potencial, acreditou que eu era capaz de chegar até aqui e que tudo daria certo, pela paciência e por todos os momentos felizes que me proporcionou.

A Havyla Tamlis e Pamela Ranielle pela amizade.

As minhas companheiras de apartamento Amanda, Izabel, Kamila e Simone.

A minha orientadora, Giovanna Machado, pela amizade, paciência, confiança e por todos os conhecimentos compartilhados para o desenvolvimento deste trabalho. A minha orientadora externa, Noelia Rondón, pela amizade, paciência, por todas as conversas, incentivo e motivação e por acreditar que sou capaz.

Aos amigos que conquistei no CETENE, que fizeram meus dias mais felizes, em especial a Leticia Bazante, Rhauane Galvão, Paloma Bantim, Helenise Almeida, Javier Morato, Larissa, Isabella, Emerson, Thiago, Thais, Isabel, Germana e Johan. Obrigada por todo o companheirismo e conhecimento transmitido a mim para o desenvolvimento desta pesquisa.

A professora Liane Rossi, pela análise de ICP-OES realizada no Centro analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo-USP.

Aos docentes do PPGMTR-CCEN-UFPE pelos ensinamentos e contribuições para meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) por todo o aporte para desenvolvimento deste trabalho.

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

RESUMO

O desenvolvimento da fotocatalise tem recebido considerável atenção nos últimos anos em especial para aplicação ambiental e campos relacionados com a energia. Nesse sentido, a produção de Hidrogênio (H_2) tem atraído grandes olhares, pois no futuro será uma forma promissora e importante de gerar energia limpa e renovável. O presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de fotocatalisadores eficientes que possam aumentar a produção de H_2 a partir do processo de fotocatalise de água por meio da radiação solar. A matriz nanotubular foi sintetizada pelo processo de oxidação anódica (anodização) e submetida a tratamento térmico para obtenção da fase cristalina anatase. A síntese das nanopartículas bimetalicas foi desenvolvida por meio da reação de substituição galvânica. A caracterização foi obtida através da análise de Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) no modo Reflectância Difusa, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES). A quantificação do H_2 gerado durante a simulação fotocatalitica da água foi realizada usando cromatografia gasosa (GC-DCT). A partir das micrografias morfológicas obtidas pelo MEV para as matrizes nanotubulares, constatou-se que os nanotubos de TiO_2 obtidos estavam ordenados e com um diâmetro regular, apresentando diâmetro médio de $93,1 \pm 16,91$ nm e comprimento médio de $14,69 \pm 1,24$ μm . A análise de EDS indicou a presença de Ag e Au na superfície dos nanotubos. A análise de MET indicou que as nanopartículas mono e bimetalicas sintetizadas apresentaram forma esférica e que possivelmente nas nanopartículas bimetalicas os átomos de Ag e Au estão dispostos na nanopartícula na forma de liga. Foi possível a determinação do diâmetro médio das nanopartículas, que apresentaram diâmetros inferiores a 10 nm (com exceção da 2 população identificada para a amostra contendo apenas NPs de Ag). O cálculo dos números mágicos indicou que a amostra contendo apenas NPs de Au possui a maior possibilidade de sítios ativos em sua superfície (33,02 %) o que irá favorecer a fotogeração de H_2 . Pela análise de reflectância difusa foi possível identificar as bandas plasmônicas referentes as nanopartículas de Ag (430 nm (Ag1) e 458 nm (Ag2)) e Au (569 nm (Au1) e 549 nm (Au2)), e apenas uma única banda plasmônica para as amostras bimetalicas com $\lambda_{m\acute{a}x}$ na região do Au, a qual alguns autores indicam a formação de bimetalicas na forma de liga (CSAPÓ *et al.*, 2012;

MALLIN; MURPHY, 2002). Todos os fotocatalisadores sintetizados apresentaram atividade fotocatalítica. A adsorção de nanopartículas de Ag e Au em nanotubos de TiO₂ diminuiu a recombinação do par de elétron/buraco aumentando a eficiência fotocatalítica do material. No entanto a adição de NPs Au ao fotocatalisador mostrou-se superior as demais amostras sintetizadas, pois aumentou a produção de H₂ em 67 vezes em relação ao TiO₂ puro, correspondendo a 4,04 mMol.g⁻¹ de H₂.

Palavras-chave: Anodização. Nanopartículas bimetálicas. Atividade fotocatalítica.

ABSTRACT

The development of photocatalysis has received considerable attention in recent years in particular for environmental application and energy fields. In this sense, the production of Hydrogen (H_2) has attracted interest, because in the future it will be a promising and important way to generate clean and renewable energy. The present study aims to develop and characterize efficient photocatalysts that can increase the production of H_2 from the photocatalysis process of water using solar radiation. The nanotubular TiO_2 matrices were synthesized by anodization and were submitted to thermal treatment to obtain the anatase crystalline phase. The synthesis of bimetallic nanoparticles was developed by galvanic substitution reaction. The characterization of photocatalysts material was performed by analysis of Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) using the Diffuse Reflectance mode, Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Transmission Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD) and Optical Emission Spectrometry with Plasma (ICP-OES). Quantification of the H_2 generated during the photocatalytic simulation of water was performed using gas chromatography (GC-TDC). From morphological micrographs of the nanotubular matrices obtained by SEM, it was observed that TiO_2 nanotubes were ordered and with a regular diameter and length of 93.1 ± 16.91 nm and 14.69 ± 1.24 μ m, respectively. EDS analysis showed the presence of Ag and Au on the surface of the nanotubes. As observed by MET analysis, mono and bimetallic nanoparticles synthesized showed spherical shape and possibly, in bimetallic nanoparticles, the Ag and Au atoms are arranged as alloy. Mean diameter of the nanoparticles were lower than 10 nm (except for the 2 population identified for sample containing only Ag NPs). The calculation of the magic numbers indicated that the sample containing only Au NPs has more active sites on its surface (33.02%), which will improve the efficiency of H_2 photogeneration. By diffuse reflectance analysis it was possible to identify the plasmonic bands of Ag nanoparticles (430 nm (Ag1) and 458 nm (Ag2)), Au nanoparticles (569 nm (Au1) and 549 nm (Au2)), and only a single plasmonic band for the bimetallic samples with λ_{max} in the Au region, which suggests the formation of bimetallic alloys (CSAPÓ *et al.*, 2012; MALLIN; MURPHY, 2002). All the photocatalysts synthesized presented photocatalytic activity. The adsorption of Ag and Au nanoparticles on TiO_2 nanotubes allowed decreased recombination of the

electron/hole pair increasing the photocatalytic efficiency of the material. However, the addition of Au NPs to the photocatalyst was the most efficient system with an increased H₂ production of 67 times, when compared to pure TiO₂, corresponding to 4.04 mMol.g⁻¹ H₂.

Keywords: Anodization. Bimetallic nanoparticles. Photocatalytic activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura das bandas eletrônicas para metais, semicondutores e isolantes..	22
Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo de fotoativação de um semicondutor.....	23
Figura 3 – Representação esquemática da reação de fotoativação do semicondutor com a migração dos portadores de carga.....	24
Figura 4 – Posições de banda e energia de band gap de semicondutores comuns em pH 0, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE).	26
Figura 5 – Células unitárias do TiO ₂ . (A) Rutilo, (B) Brookita e (C) Anatase.	27
Figura 6 – Esquematização do processo de anodização. (a) célula eletroquímica, (b) utilização de diferentes eletrólitos.	29
Figura 7 – Representação esquemática da anodização do Ti. (a) na ausência de íons fluoreto, (b) e (c) na presença de íons fluoretos.	30
Figura 8 – Representação da curva de Densidade de corrente-tempo e as diferentes etapas de formação dos nanotubos por anodização.	31
Figura 9 – Esquematização da transferência de carga entre fotocatalisador e co-catalisador.	33
Figura 10 – Estruturas de nanopartículas bimetálicas para metais A (vermelho) e B (azul): (a) misturas de ligas; (B) ligas aleatórias; (C) subclusters com duas interfaces (d) subclusters com três interfaces; (E) subclusters com pequeno número de ligações A-B; (F) core-shell; (G) core-shell com multi-shell; (H) múltiplos núcleos pequenos revestido por um único shell, (i) núcleo móvel dentro do material de shell oco.	34
Figura 11 – Esquema dos princípios de redução ou oxidação de água na presença de agentes de sacrifício.	35
Figura 12 – Esquema de Anodização. (1) Célula Eletroquímica, (2) Banho de ultrasson, (3) Fonte de Tensão, (4) Multímetro e (5) Computador e software.	38
Figura 13 – Esquema de obtenção dos NTs.	39
Figura 14 – Metodologia usada para a síntese das NPs Ag.....	41
Figura 15 – Ilustração da síntese das NPs de Au.....	42
Figura 16 – Reator de Quartzo. (1) Cabeça do Reator, (2 e 3) Entrada e saída das mangueiras para refrigeração, (4) Camisa do reator, (5) Válvula para controle de entrada e saída de gases, (6) placa agitadora, (7) Fotocatalisador e (8) Filtro.....	44
Figura 17 – Medidor de radiação utilizado.	45
Figura 18 – Sistema utilizado para a fotogeração e quantificação de Hidrogênio. (1) Fonte, (2) Simulador solar com lâmpada de Xe, reator de quartzo e agitador magnético, (3) chiller e (4) Cromatógrafo gasoso.	46
Figura 19 – Curva de formação dos NTs. 1º anodização e 2º anodização (após o TT).50	
Figura 20 – Micrografias de NTs de TiO ₂ . (a), (b) e (c) vista lateral; (d) e (e) visão superior e (f) histograma do diâmetro dos NTs de TiO ₂	52

Figura 21 – Reflectância difusa do TiO ₂ .	53
Figura 22 – Curva para determinação da estimativa do band gap da amostra de NTs de TiO ₂ .	54
Figura 23 – Difratoograma do TiO ₂ . Fase cristalina anatase.	55
Figura 24 – Micrografias de MEV da amostra de NTs TiO ₂ _NPs Ag1.	56
Figura 25 – EDS dos NTs de TiO ₂ com as NPs de Ag. Amostra: NTs TiO ₂ _NPs Ag1.	57
Figura 26 – Micrografias de MEV da amostra de NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2.	58
Figura 27 – EDS dos NTs de TiO ₂ com as NPs bimetalicas Ag-Au. Amostra: NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2.	59
Figura 28 – Mapa composicional dos NTs de TiO ₂ com as NPs bimetalicas Ag-Au. Amostra: NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2. (a) micrografia analisada, (b) Carbono, (c) Titânio, (d) Oxigênio, (e) Prata e (f) Ouro.	60
Figura 29 – Micrografias de MET da amostra de: (a), (b) e (c) NTs TiO ₂ _NPs Ag1 e (d) Histograma do diâmetro médio das NPs Ag.	62
Figura 30 – Micrografias de MET da amostra de: (a), (b) e (c) NTs TiO ₂ _NPs Au2 e (d) Histograma do diâmetro médio das NPs Au.	63
Figura 31 – Micrografias de MET da amostra de: (a), (b), (c) Imagem de HRTEM das NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2 e (d) Histograma do diâmetro médio das NPs Ag-Au.	64
Figura 32 – Difratoogramas para as amostras analisadas. (a) TiO ₂ ; (b) NTs TiO ₂ _NPs Ag1, (c) NTs TiO ₂ _NPs Au2 e (d) NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2.	66
Figura 33 – UV-Vis para os coloides de Ag e Au.	68
Figura 34 – Reflectâncias difusas nas diferentes proporções testadas. (a) NTs TiO ₂ _NPs Ag, (b) NTs TiO ₂ _NPs Au.	68
Figura 35 – Reflectâncias difusas nas diferentes proporções testadas. Amostras: NTs TiO ₂ _NPsB Ag-Au.	69
Figura 36 – Comparando as refletâncias. (--) NTs TiO ₂ , (--) NTs TiO ₂ _NPs Ag1, (--) NTs TiO ₂ _NPs Au2 e (--) NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2.	70
Figura 37 – UV-vis no modo reflêtancia difusa com variações de concentração para as NPs mono e bimetalicas Ag-Au.	71
Figura 38 – Fotogeração de H ₂ nas diferentes amostras analisadas. (a) Todas as produções feitas, (b) tabela com os valores de fotogeração de H ₂ e (c) comparação entre os melhores resultados obtidos de fotogeração de H ₂ .	74
Figura 39 – Diâmetro médio e percentual de átomos superficiais em função da proporção Ag:Au. (a) Diâmetro médio x proporção e (b) Sn/Gn (%) x proporção Ag:Au.	76
Figura 40 – Taxa de Fotogeração de H ₂ nas diferentes amostras analisadas. (a) NTs TiO ₂ _NPs Ag, (b) NTs TiO ₂ _NPs Au, (c) NTs TiO ₂ _NPsB Ag-Au e (d) comparação entre os melhores resultados obtidos.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros para anodização.....	39
Tabela 2 – Massas de AgNO_3 e volumes de solução aquosa de HAuCl_4 utilizadas na síntese das nanopartículas bimetálicas AgAu sobre os nanotubos de TiO_2 .	43
Tabela 3 – Alterações na posição dos picos de absorção NPs de Ag, Au e Ag-Au em função da quantidade de prata e ouro utilizados.....	70
Tabela 4 – Valores de ICP-OES para as amostras estudadas neste trabalho.....	72
Tabela 5 – Cálculo dos números mágicos para obtenção do número total de átomos (Gn), números de átomos na superfície (Sn) e percentagem de Sn/Gn.	75
Tabela 6 – Relação entre propriedades morfológicas e estruturais de alguns catalisadores sintetizados.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFPI	Universidade Federal do Piauí
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
NTs TiO ₂	Nanotubos de dióxido de titânio
NPs	Nanopartículas
NTs TiO ₂ _NPs Ag	Nanotubos de dióxido de titânio com nanopartículas de prata
NTs TiO ₂ _NPs Au	Nanotubos de dióxido de titânio com nanopartículas de ouro
NPsB	Nanopartículas bimetálicas
NTsTiO ₂ _NPsBAg-Au	Nanotubos de dióxido de titânio com nanopartículas bimetálicas de prata e ouro
PVP	Polivinilpirrolidona
A	Anatase
CFC	Cúbica de fase centrada
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CG	Cromatografia gasosa
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de Raios X
LMNano2	Laboratório de Materiais Nanoestruturados
Me	Metal
MEV	Microscopia Eletônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta Visível
DRX	Difração de raios X
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma
TT	Tratamento térmico
DCT	Detector de Condutividade térmica

LISTA DE SÍMBOLOS

TiO ₂	Dióxido de titânio
Ti	Titânio
Ag	Prata
Au	Ouro
H ₂ O	Água
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buraco
V	Volts
A	Ampere
s	Segundo
min	Minuto
h	Hora
mg	Miligrama
mMol	Milimol
mL	Mililitro
g	Grama
uL	Microlitro
nm	Nanometro
F ⁻	Íons Fluoreto
H ₂	Hidrogênio gasoso
O ₂	Oxigênio gasoso
λ	Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	ESTADO DA ARTE.....	20
3.1	HIDROGÊNIO: ASPECTOS GERAIS E OBTENÇÃO.....	20
3.2	SEMICONDUTOR.....	21
3.3	PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	22
3.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO FOTOCATALISADOR PARA FOTOGERAÇÃO DE H ₂	25
3.5	NANOTUBOS DE TiO ₂ VIA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	28
3.6	ADSORÇÃO DO TiO ₂ COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PRATA E OURO.....	32
3.6.1	Nanopartículas Bimetálicas	33
3.7	AGENTE DE SACRIFÍCIO	35
4	METODOLOGIA	37
4.1	SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO ₂	37
4.1.1	Limpeza da folha de titânio e placa de cobre	37
4.1.2	Processo de Anodização para obtenção das Matrizes nanotubulares.....	37
4.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Ag, Au E BIMETÁLICAS Ag- Au.....	40
4.2.1	Síntese das NPs de Ag na superfície dos NTs TiO ₂	40
4.2.2	Síntese das NPs de Au na superfície dos NTs TiO ₂	41
4.2.3	Síntese das NPs bimetálicas Ag-Au	43
4.3	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	43
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	47
4.4.3	Cálculo dos números mágicos	47
4.4.4	Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)	48
4.4.5	Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)	48
4.4.6	Difração de raios X (DRX)	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE TiO ₂	50
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE TiO ₂ COM AS NPs Ag, Au E NPs BIMETÁLICAS Ag-Au.....	55
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
5.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	61
5.2.3	Difração de Raios-X.....	66
5.2.4	Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa	67
5.2.5	Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)	72

5.3	FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	73
6	CONCLUSÃO	80
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82
	ANEXO A – TiO ₂ ANATASE EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2Θ.	88
	ANEXO B – ANÁLISE DE EDS DA AMOSTRA NTs TiO ₂ _NPs Ag1 E RESULTADO DO EDX (QUANTIFICAÇÃO).	89
	ANEXO C – ANÁLISE DE EDS DA AMOSTRA NTs TiO ₂ _NPsB Ag1- Au2 E RESULTADO DO EDX (QUANTIFICAÇÃO).	90
	ANEXO D – PRATA CÚBICA EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2Θ.	91
	ANEXO E – OURO CÚBICO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2Θ.	92

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis traz muitas consequências para o nosso planeta, dentre elas, as mudanças climáticas e aumento do aquecimento global, outro problema no uso desse tipo de combustível é por ele não ser obtido de fontes renováveis. Problemas como os citados despertaram a comunidade científica para o estudo e desenvolvimento de novas formas de obtenção de energia limpa e renovável (GE *et al.*, 2016). A utilização da energia solar por meio de fotocatalisadores tem sido extensivamente estudada nos últimos anos como uma forma de energia limpa, sustentável e renovável. Esses fotocatalisadores podem atuar na degradação de poluentes orgânicos, reduzir o CO₂ e produzir hidrogênio por meio da quebra da molécula da água (GE *et al.*, 2016; ROY *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2016).

A reação de fotocatalise heterogênea para fotogeração de hidrogênio (H₂) tem se mostrado uma forma de obtenção de energia limpa e renovável que tem atraído interesse nos últimos anos. Para tanto, faz uso de fotocatalisadores e tem sido considerado um meio eficiente para conversão direta de energia solar em hidrogênio. O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos materiais fotocatalíticos mais estudados em fotocatalise na área de purificação ambiental, geração de hidrogênio e fotoconversão de CO₂ a metano (ZIELINSKA-JUREK, 2014).

Contudo, uma limitação no uso do TiO₂ é resultante do baixo rendimento quântico (rápida recombinação de portadores de carga: e⁻/h⁺). Feil *et al.* (2010) indicam que diferentes estratégias podem ser adotadas para melhorar a eficiência do catalisador, dentre elas incluem: i) variação dos tamanhos do semicondutor, ii) dopagem com íons metálicos/não-metálicos, iii) acoplamento do dióxido de titânio com semicondutores de bandas baixas, e iv) adsorção de nanopartículas na superfície do óxido para promover reações de transferência de elétrons e orifícios na interface TiO₂/substrato.

A adsorção de nanopartículas de metais nobres na superfície do fotocatalisador tem atraído a atenção, uma vez que elas podem aumentar a transferência de elétrons fotogerados, estendendo a vida útil dos transportadores de carga e consequentemente melhorar a eficiência fotocatalítica do semicondutor (PATRA; GOPINATH, 2016; YANG *et al.*, 2016). Essas nanopartículas metálicas, particularmente as de prata, ouro e platina, ou uma combinação destes metais (Ag-Pt, Au-Pt e Au-Ag), são utilizadas por apresentarem propriedades estruturais, ópticas e de superfície adaptadas e ajustáveis e por

possuir capacidade de absorver a luz visível devido a ressonância plasmônica na superfície, o que poderá melhorar a atividade fotocatalítica do semicondutor utilizado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma matriz nanotubular eficiente de TiO_2 com adsorção de co-catalisadores nanoparticulados de Ag, Au e bimetálicas de Ag-Au com diferentes concentrações, para aumentar a eficiência fotocatalítica na produção de H_2 , a partir do processo de quebra da molécula de água por meio da radiação solar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar estruturas nanotubulares de TiO_2 puro, na fase anatase, produzida pelo processo de anodização;
- Adsorver co-catalisadores nanoparticulados de Ag, Au e a bimetálica Ag-Au na superfície da estrutura nanotubular de TiO_2 sintetizado;
- Avaliar a variação da concentração dos precursores de prata e ouro na obtenção das nanopartículas bimetálicas Ag-Au, por meio da reação de substituição galvânica;
- Caracterizar os fotocatalisadores desenvolvidos utilizando as técnicas de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES);
- Determinar a eficiência na geração de H_2 dos fotocatalisadores desenvolvidos através da quantificação do H_2 utilizando a técnica de cromatografia gasosa (GC-DCT).

3 ESTADO DA ARTE

Em decorrência dos diversos problemas ambientais causados pelo uso de fontes de energia não-renováveis, têm-se buscado utilizar fontes de energias renováveis e limpas para obtenção de energia. Dentre as energias renováveis mais utilizadas em nosso país podem ser citadas energias provenientes da ação dos ventos (energia eólica), correntes nos rios de água doces (energia hídrica) e pela luz solar (energia solar). Neste trabalho propõe-se a utilização de energia solar por meio da fotocatalise para produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando fotocatalisadores adequados (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017; PATRA; GOPINATH, 2016).

3.1 HIDROGÊNIO: ASPECTOS GERAIS E OBTENÇÃO

Nos últimos anos o hidrogênio tem sido considerado por muitos pesquisadores como o combustível para o futuro, sendo então desenvolvidos diversos estudos e novas tecnologias acerca de suas propriedades (ATKINS; JONES, 2012; FU *et al.*, 2015). O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e o décimo mais abundante em massa da terra. O átomo de hidrogênio pode alcançar estabilidade de três formas distintas: (i) formando uma ligação covalente com outro átomo, (ii) Perdendo um elétron para formar H^+ e (iii) adquirindo um elétron para formar H^- , é encontrado na atmosfera na forma de hidrogênio molecular (H_2) e na forma de compostos (ATKINS; JONES, 2012; MARQUES *et al.*, 2017; SHRIVER; ATKINS, 2008; LEE, 1999).

A maior parte do H_2 comercial utilizada hoje é obtida como subproduto do refino do petróleo, por uma sequência de duas reações catalisadas: (i) reação de reforma catalisada, na qual um hidrocarboneto e vapor são convertidos em monóxido de carbono e hidrogênio sobre um catalisador de níquel e seguida pela (ii) reação de deslocamento, em que o monóxido de carbono do gás de síntese reage com água na presença de um ácido forte (exemplo ácido clorídrico, porém esse H_2 é preparado em pequenas quantidades (ATKINS; JONES, 2012; MOYA, 2016). Esse processo de obtenção de H_2 produz um subproduto poluente para o meio ambiente, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Além de necessitar de uma energia elevada para acontecer, já que a decomposição do combustível em H_2 só ocorre a temperaturas superiores a 700 °C, o que

acarreta um custo elevado de obtenção e sua fonte geradora não é renovável, tornando-se assim uma forma de produção não sustentável (MARQUES *et al.*, 2017).

Desta forma, muitos estudos surgiram utilizando energia solar para gerar H_2 de forma limpa, eficiente, econômica e sem geração de subprodutos indesejáveis. Neste sentido, a reação de quebra da molécula de água por luz solar usando fotocatalisadores semicondutores tem sido empregada para produção de H_2 (PATRA; GOPINATH, 2016; YANG *et al.*, 2016).

3.2 SEMICONDUTOR

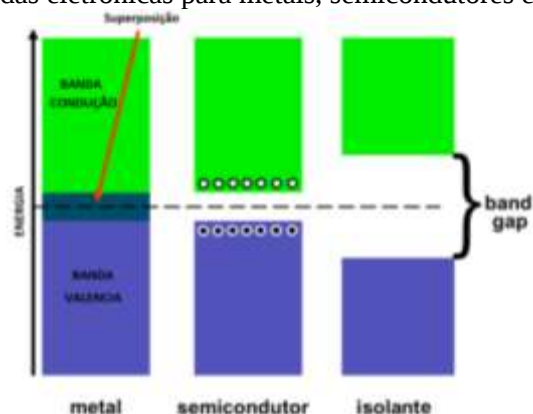
Em materiais semicondutores, a estrutura eletrônica é descrita usando o modelo de bandas. Esses semicondutores são sólidos e seus átomos constituem retículos cristalinos em uma rede tridimensional infinita. Os elétrons de um átomo e o núcleo dos átomos adjacentes se atraem fazendo com que interajam entre si, o que pode ocasionar na divisão de uma série de estados eletrônicos proximamente espaçados no sólido, formando conjuntos de níveis de energia, o que é conhecido por banda de energia eletrônica (CALLISTER JR., 2002; SILVA, 2012; SHRIVER; ATKINS, 2008).

Os semicondutores cristalinos possuem uma banda de valência (BV), que está completamente preenchida com elétrons e os comporta em um estado de baixa energia, e uma banda de condução (BC) vazia, há um espaçamento estreito entre as duas bandas que as separa, denominado *band gap* ou banda proibida (E_g). O *band gap* determina qual a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência (menor energia) para a banda de condução (maior energia).

O tamanho desse espaçamento presente nos sólidos cristalinos é o que os classifica em metais, semicondutores e isolantes, conforme apresentado na **Figura 1**.

Nos sólidos cristalinos metálicos (condutores) há uma superposição dessas bandas energéticas favorecendo que os elétrons se movimentem livremente no material, não existindo *band gap*. Enquanto que nos materiais isolantes esse espaçamento é largo o que necessitará de uma energia elevada para que ocorra a excitação dos elétrons da BV para a BC (CALLISTER JR., 2002; COSTA, 2012; NUNES, 2011; SAVARIS, 2014).

Figura 1 – Estrutura das bandas eletrônicas para metais, semicondutores e isolantes.



Fonte: MOYA, 2015, pág. 26.

3.3 PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

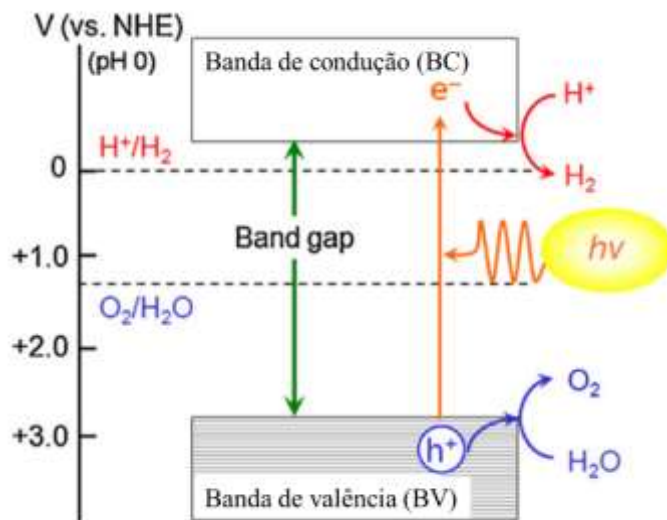
Em 1972, Fujishima e Honda relataram pela primeira vez sobre fotocatalise heterogênea ao realizarem experimentos de foto-oxidação da água, gerando ao final da reação hidrogênio e oxigênio, a partir da irradiação de uma suspensão de TiO_2 em uma célula fotoeletroquímica. A fotocatalise heterogênea baseia-se na ativação de um semicondutor (fotocatalisador) por luz solar ou artificial, através de uma reação fotoeletroquímica. Esta reação utiliza fótons para desencadear reações catalíticas em sólidos semicondutores, ocasionando a transferência de cargas na superfície desse semicondutor.

O semicondutor absorve radiação luminosa, promovendo a reação de quebra da molécula de água e produz ao final da reação hidrogênio e oxigênio (Equação 1).



Para a fotoativação do semicondutor é necessário que o seu *band gap* seja maior ou igual ao potencial padrão de oxi-redução da água e que o nível de energia da banda de valência tenha um potencial de oxidação mais positivo que o necessário a conversão da H_2O em O_2 (1,23 V vs. NHE), enquanto que o nível de energia da banda de condução deve estar a um potencial de redução mais negativo para converter H^+ em H_2 (0V vs. NHE em pH 0) (GONÇALVES, 2012; MAEDA, 2011), Conforme apresentado na **Figura 2**.

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo de fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de MAEDA, 2011, pág. 239.

O processo de fotocatalise inicia-se quando o semicondutor é excitado pela luz e a absorção dos fótons ($h\nu$) de energia maior ou igual ao *band gap* promove a excitação dos elétrons, gerando buracos (h^+) e regiões com alta densidade de elétrons (e^-) na banda de valência e banda de condução, respectivamente, conhecido como par elétron/buraco. Este processo está resumido na equação 2 (MACHADO, 2012; MOYA, 2016; SILVA, 2015). Na equação abaixo, *Sem* é denominado semicondutor.

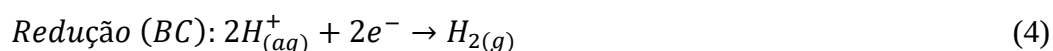
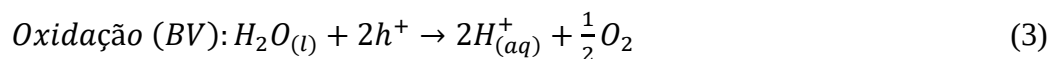


Os elétrons e buracos fotogerados são responsáveis pelas reações de redução e oxidação (oxi-redução) na superfície do semicondutor. Após a excitação dos elétrons é necessário a migração de ambos portadores de cargas (h^+ e e^-) para a superfície do semicondutor, de forma que a quebra da molécula de água aconteça (SILVA, 2013).

Para tal, faz-se necessário que ocorram três etapas principais do processo de fotocatalise (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; SILVA, 2013):

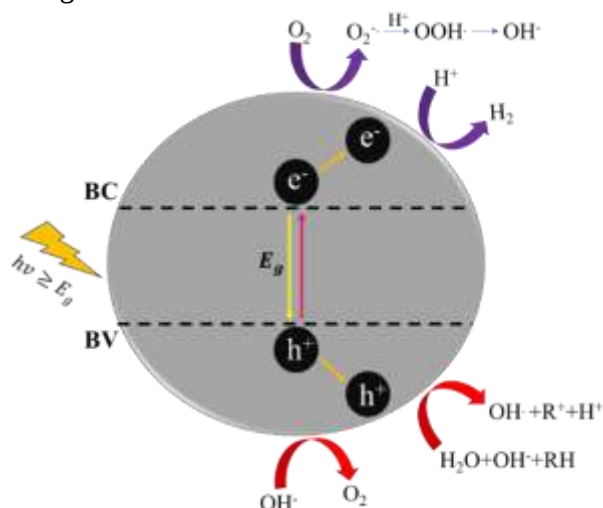
- (i) Absorção de fótons pelo semicondutor, com energia de um fóton maior que a do seu *band gap*, ocasionando a geração de pares (e^-/h^+);
- (ii) Transporte e aprisionamento de cargas, ocorre a separação das cargas geradas e migração para a superfície do semicondutor;

(iii) Reações de oxi-redução na superfície do semicondutor promovidas pela luz UV, essas reações são promovidas pelos portadores de carga oriundos do processo de excitação do semicondutor, conforme as Equações 3 e 4.



Reações químicas de oxi-redução na superfície do semicondutor e a migração dos portadores de carga ocorrem de maneira simultânea, de forma que os elétrons foto gerados na BC reduzem os íons H^+ para a obtenção do H_2 . Conforme apresentado no esquema da **Figura 3**.

Figura 3 – Representação esquemática da reação de fotoativação do semicondutor com a migração dos portadores de carga.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2015, pág. 21.

Esses portadores de cargas podem ainda recombinar-se (o que irá desativar o fotocatalisador e gerar energia térmica) ou reagir com substâncias adsorvidas na superfície do semicondutor, dando sequência às reações de oxi-redução. Para que seja possível ocorrer alguma dessas reações é necessário a presença de água e oxigênio dissolvido, devido à formação de radicais HO^* (MAEDA, 2011; SAVARIS, 2014; SILVA, 2015).

A eficiência dos processos de oxi-redução na fotocatalise está ligada diretamente à possibilidade de recombinação do par elétron-buraco; quanto menor a taxa de

recombinação, maior será a eficiência do semicondutor. Porém, é possível que portadores de cargas sejam gerados e se recombinem rapidamente antes que sejam transferidos para a superfície do semicondutor e para o sistema redox. As etapas i, ii, e iii, descritas anteriormente, ocorrem em intervalo de fentosegundos, picosegundo e microssegundos, respectivamente. Essa diferença de velocidade entre as etapas favorece a recombinação dos pares elétron/buraco.

Para que a atividade fotocatalítica seja eficiente, é necessário escolher bem o semicondutor a ser utilizado para fotogeração de H_2 .

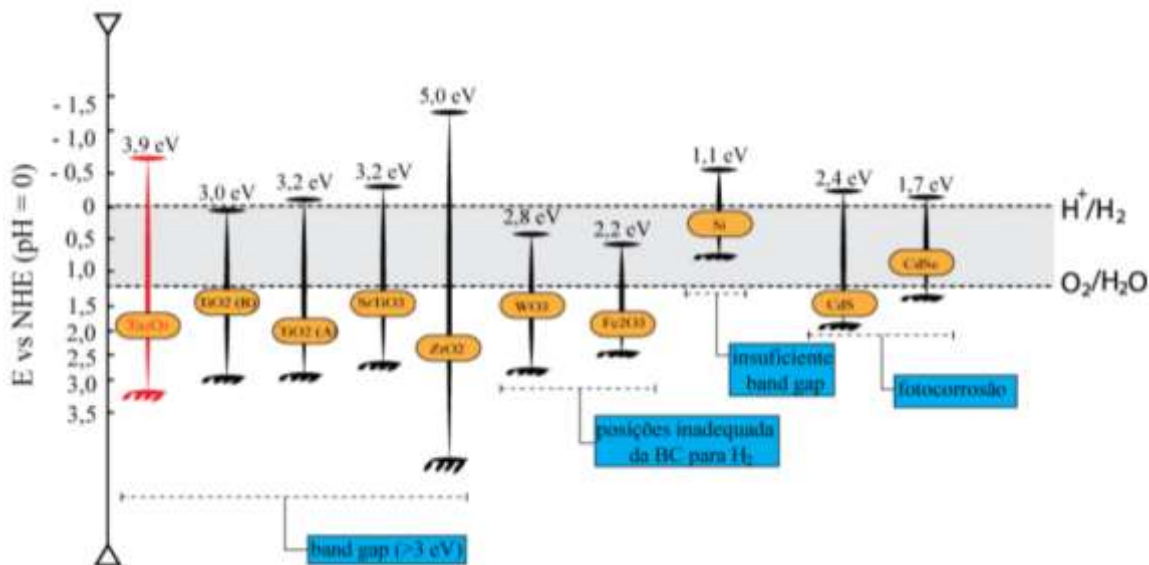
3.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO FOTOCATALISADOR PARA FOTOGERAÇÃO DE H_2

Os fotocatalisadores aplicados à fotocátalise heterogênea devem ser semicondutores sólidos e cristalinos, apresentar a capacidade de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução (com a formação do par elétron-buraco, e^-/h^+) a partir da conversão de energia contida nos fótons em energia eletroquímica; para tal, é necessário que a energia incidente ($h\nu$) seja igual ou superior ao *band gap* do semicondutor em questão, conforme apresentado anteriormente.

Neste cenário, há uma gama de possibilidades de semicondutores para aplicação em fotocátalise. Contudo, é necessário que os catalisadores abranjam a zona de energia potencial de +1,23 eV à 0 eV (SCHEFFER, 2014).

A **Figura 4** mostra um esquema das estruturas de banda de diferentes fotocatalisadores.

Figura 4 – Posições de banda e energia de *band gap* de semicondutores comuns em pH 0, relacionado ao potencial de oxidação/redução (E vs NHE).



Fonte: GONÇALVES, 2012, pág. 12 (a Figura foi adaptada de NDIEGE *et al.*, 2011)

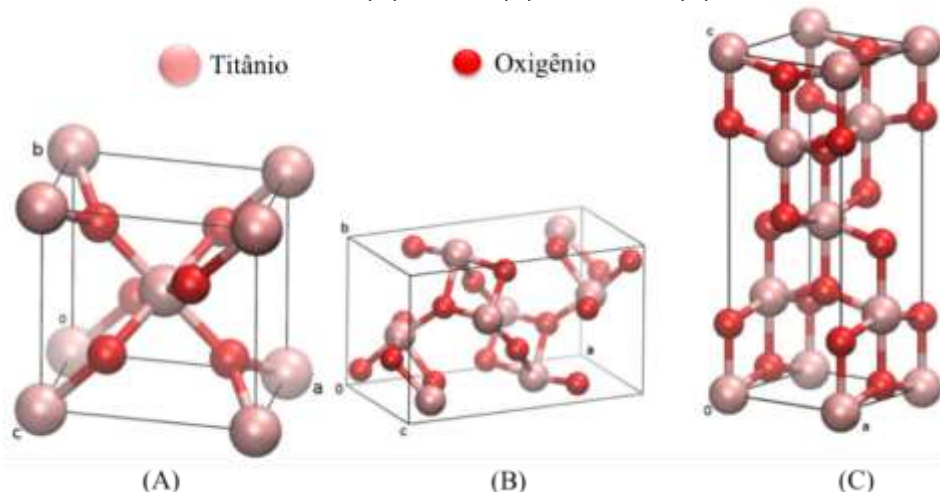
Na figura acima, é possível observar que semicondutores com *band gap* com energia superior a 3 eV possuem estruturas de bandas adequadas para que ocorra uma reação fotocatalítica, como é o caso Ta_2O_5 , $\text{TiO}_2(\text{A (anatase)})$, SrTiO_3 , ZrO_2 e ZnO . Devido ao fato de que seu *band gap* é superior a 3 eV, esses semicondutores apresentam atividade fotocatalítica apenas para comprimentos de onda na região do ultravioleta (GONÇALVES, 2012). Dentre os semicondutores citados, o TiO_2 (dióxido de titânio) na fase cristalina anatase apresenta potencial da banda de condução maior que o potencial de redução de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ a H_2 , o que sugere ser esse semicondutor ativo para reações de fotocatalise (SILVA, 2013; MAEDA, 2011).

Estudos utilizando TiO_2 como fotocatalisador têm sido desenvolvidos desde o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda em 1972. O dióxido de Titânio (TiO_2) apresenta alta estabilidade química em meios aquosos, facilidade de obtenção, fácil manipulação e alta atividade fotoquímica, características que o tornam atrativo para a fotocatalise, e para uma variedade de aplicações, como em materiais autolimpantes, célula solar, catálise, sensor de gás, biomédicos (por ser um material biológica e quimicamente inerte), cerâmicos e ópticas (FEIL, 2009; SAVARIS, 2014).

O dióxido de titânio pertence à família dos óxidos de metais de transição e é um óxido semicondutor do tipo n. O TiO_2 , em todas as suas formas cristalinas, é um semicondutor de banda larga ($E_g \sim 3 \text{ eV}$). Sua estrutura cristalina pode apresentar três formas polimorfas distintas: rutilo (tetragonal, $E_g \sim 3,0 \text{ eV}$), anatase (tetragonal, $E_g \sim 3,2$

eV) e brookita (ortorrômbica, $E_g \sim 3,3-3,5$ eV) (PAOLA *et al.*, 2013; ROY *et al.*, 2011; ZALLEN; MORET, 2006), conforme apresentado na **Figura 5**.

Figura 5 – Células unitárias do TiO_2 . (A) Rutilo, (B) Brookita e (C) Anatase.



Fonte: Adaptado de MOELLMANN *et al.*, 2012, pág. 6.

A formação do polimorfo rutilo ocorre a temperaturas acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a estrutura cristalina anatase a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, com a estrutura cristalina brookita raramente sendo observada (FELTRIN *et al.*, 2014; SILVA, 2015). A fase cristalina anatase e o rutilo são formados por octaedros de TiO_6 distorcidos, sendo que os cátions de titânio (Ti^{4+}) são coordenados a seis ânions de oxigênio (O^{2-}). Já a forma polimorfa brookita que é constituída quimicamente igual às formas anatase e rutilo, cristaliza no sistema ortorrômbico (MOELLMANN *et al.*, 2012; MOYA, 2016; NUNES, 2011). Cada fase cristalina é caracterizada pelo grau de distorção dos octaedros na estrutura, sendo estes responsáveis pela diferenciação das estruturas eletrônicas de bandas e da densidade de massa em cada uma das fases.

Os polimorfos anatase e o rutilo apresentam atividade fotocatalítica, contudo a fase polimórfica anatase é mais usada como fotocatalisador devido a sua alta atividade fotocatalítica, área superficial elevada e uma alta densidade de sítios ativos de adsorção. Além de que nessa fase cristalina ocorre uma recombinação mais lenta, devido a uma maior mobilidade dos portadores de carga na estrutura, com uma taxa de formação de $\text{HO}^{\bullet}$ maior do que as formas rutilo e brookita (FELTRIN *et al.*, 2014; LUTTRELL *et al.*, 2015; NUNES, 2011; SIEVERS, 2014).

Dentre os materiais nanoestruturados, as nanoestruturas 1D (nanotubos, nanofios e nanorods) têm ganhado a atenção nos últimos anos, devido a uma maior área superficial, o que permite uma melhor absorção dos fótons (GE *et al.*, 2016).

A fabricação desses materiais nanoestruturados pode se dar por métodos físicos (reações de estado sólido, deposição física de vapor, *sputtering*, entre outros) ou por métodos químicos (deposição química por vapor, precipitação ou método de hidrólise e processo Sol-gel, eletrodeposição, anodização hidrotérmica, anodização eletroquímica) (BONATTO, 2009; GE *et al.*, 2016; OMIDVAR *et al.*, 2011). A anodização eletroquímica, a partir de folhas de titânio em eletrólitos contendo flúor, é a técnica mais utilizada para a síntese de fotocatalisadores nanoestruturados de nanotubos de TiO_2 auto-ordenados e com orientação vertical (KILINÇ *et al.*, 2011; OMIDVAR *et al.*, 2011).

3.5 NANOTUBOS DE TiO_2 VIA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Nanotubos são nanoestruturas 1D, altamente ordenadas, que apresentam propriedades eletrônicas exclusivas, como alta mobilidade de elétrons ou efeitos de confinamento quântico, uma área de superfície específica muito alta, e até mesmo uma alta resistência mecânica. Estudos realizados a partir de 1999, mostraram a viabilidade de utilizar matrizes nanotubulares de TiO_2 altamente ordenados, por meio de anodização eletroquímica de uma folha de titânio metálico para aplicações fotocatalíticas (ROY *et al.*, 2011).

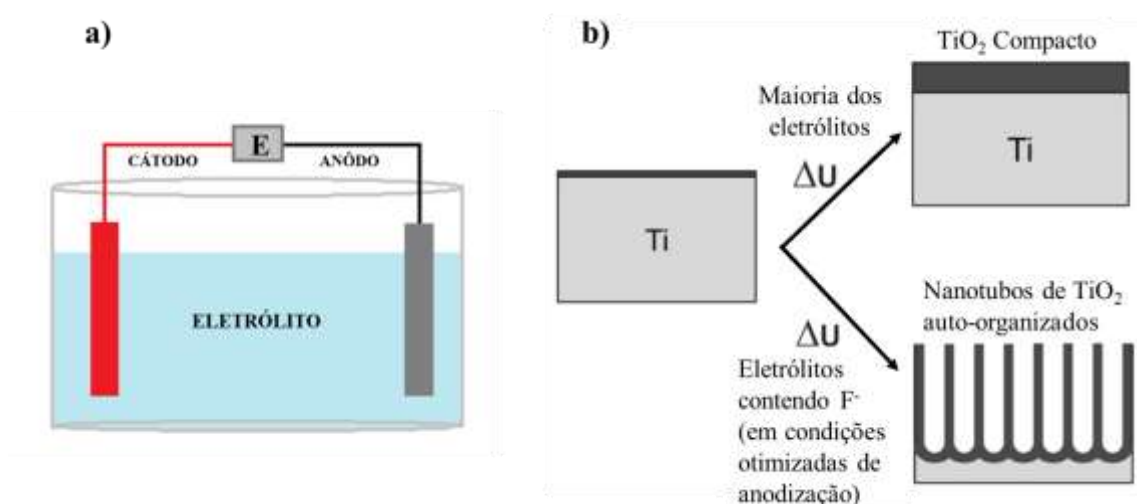
A anodização eletroquímica (oxidação anódica) é um processo eletroquímico, que consiste na produção de uma camada de óxido protetor, conhecido por óxido barreira, sobre um substrato metálico por meio de um processo eletroquímico (MOYA, 2016; VAZ, 2016).

A montagem da reação de anodização consiste em uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica (eletrólito) e eletrodos metálicos submersos nessa solução. Os eletrodos são posicionados separadamente, de um lado um ânodo (pólo positivo), em que é colocado o metal a ser anodizado e do outro lado o cátodo (pólo negativo), que é um metal inerte de referência, com esses eletrodos sendo dispostos de forma a completar um circuito elétrico. Com a aplicação de um potencial elétrico entre os eletrodos, é gerada uma reação na superfície do ânodo, acarretando na reação de

formação do óxido na superfície desse metal (BONATTO, 2009), conforme apresentado na **Figura 6** (a).

A depender dos parâmetros utilizados no processo de anodização, a estrutura cristalina e morfologia dos nanotubos obtidos serão diferentes. Geralmente, essas características são controladas diretamente pelas condições eletroquímicas usadas no processo (diferença de potencial aplicado, tempo de anodização ou a taxa de subida do potencial) e pela composição do eletrólito (concentração dos íons fluoreto (F^-), pH da solução e a concentração da água no eletrólito) (BONATTO, 2009; FEIL, 2009; MACAK *et al.*, 2007; MOYA, 2016; ROY *et al.*, 2011). A morfologia do TiO_2 formado pode ser mudada completamente se ocorrer a adição de íons de flúor (F^-) ao eletrólito usado na anodização, como pode ser observado na **Figura 6** (b).

Figura 6 – Esquematisação do processo de anodização. (a) célula eletroquímica, (b) utilização de diferentes eletrólitos.



Fonte: (a) Autoria própria, (b) adaptado de MACAK *et al.*, 2007, pág. 4.

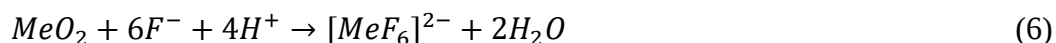
O crescimento anódico de óxidos compactos em superfícies metálicas e a formação de tubos são governados por duas reações simultâneas que ocorrem na superfície do metal (GONÇALVES, 2012; MACAK *et al.*, 2007; MOYA, 2016; VAZ, 2016).

(i) A formação de óxido anódico, conforme a reação:



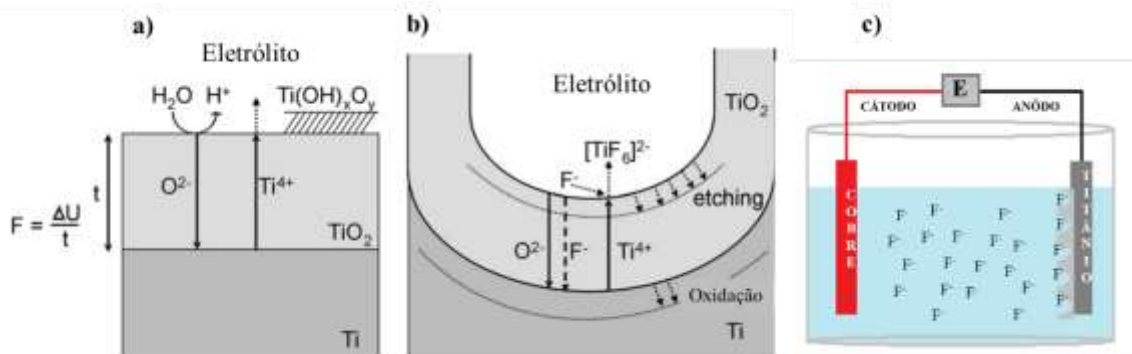
Ocorre o crescimento de uma camada compacta de óxido na superfície do metal (Me). Esse crescimento se dá pelo fato de espécies do metal oxidado reagirem com os íons de O^{2-} fornecidos pela água da solução ou meio do eletrólito, formando a camada de óxido.

- (ii) E pela competição entre dissolução química e formação desse óxido pelos íons fluoreto (F^-):



Na presença de íons de flúor, complexos metálicos $[MF_6]^{2-}$ são ejetados para o eletrólito, por conta da diferença de potencial aplicada, que gera um alto campo elétrico, é responsável por impulsionar os íons de (F^-) para o metal e M^{4+} para o eletrólito. O uso de íons fluoreto se deve a duas propriedades principais: (i) a habilidade de formar complexos TiF_6^{2-} , e (ii) o pequeno raio iônico, que torna os íons altamente permeáveis na camada de óxido, permitindo o transporte dos mesmos através da camada com a aplicação do potencial elétrico (E) (MACAK *et al.*, 2007; SILVA, 2013) conforme **Figura 7**.

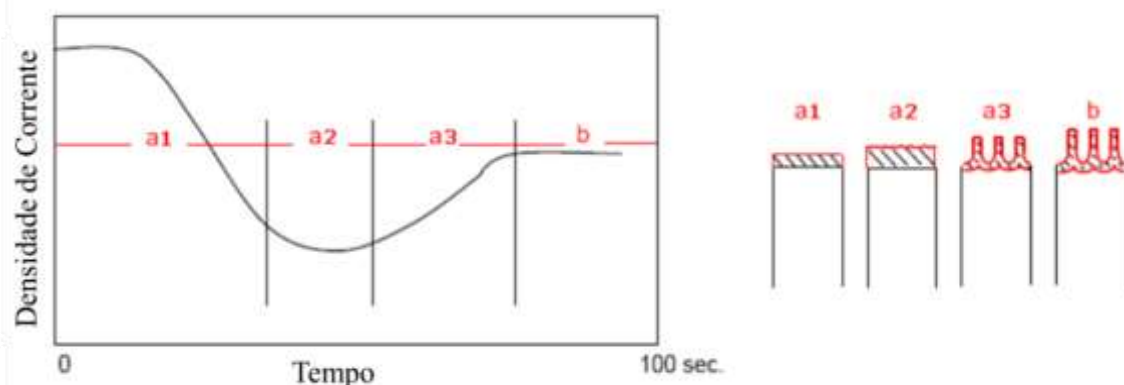
Figura 7 – Representação esquemática da anodização do Ti. (a) na ausência de íons fluoreto, (b) e (c) na presença de íons fluoretos.



Fonte: (a) - (b) adaptado de MACAK *et al.*, 2007, pág. 4 e (c) Autoria própria.

A competição entre a dissolução e a formação do óxido pode ser verificada por meio da análise do comportamento da curva de densidade de corrente vs tempo (VAZ, 2016). Normalmente, podem ser identificados três estágios na formação de nanotubos (BONATTO, 2009; MOYA, 2016), conforme **Figura 8**:

Figura 8 – Representação da curva de Densidade de corrente-tempo e as diferentes etapas de formação dos nanotubos por anodização.



Fonte: Adaptado de BONATTO, 2009, pág. 32.

Tem-se que (BONATTO, 2009; MOYA, 2016):

- (a1) estágio inicial, o decrescimento exponencial na intensidade da densidade de corrente, corresponde à formação de uma densa camada de óxido barreira;
- (a2 e a3) Nessas etapas, a corrente tem uma breve estabilização, a superfície do óxido é localmente ativada e os poros começam a crescer de forma aleatória pela dissolução com os íons F^- ; devido ao crescimento dos poros, há um aumento na corrente;
- (b) Por fim, a corrente alcança um estado quase-constante, e nesse estágio é estabelecido o processo de competição entre a dissolução e o crescimento dos óxidos, no qual são alcançadas condições otimizadas, onde os poros compartilham igualmente a corrente disponível e se auto organizam, crescendo na vertical como nanotubos.

Embora o TiO_2 seja um dos materiais mais estudados para fotocatalise, esse fotocatalisador apresenta algumas limitações. Dentre essas limitações estão: (i) sua pequena faixa de absorção do espectro da radiação solar, por apresentar um E_g relativamente alto, é praticamente transparente à radiação visível, absorvendo apenas uma determinada região do ultravioleta, e (ii) baixo tempo de vida dos fotoelétrons gerados,

pois o tempo de recombinação do par elétron-buraco é menor que o tempo necessário para o par elétron/buraco migrar para a superfície do fotocatalisador (GE *et al.*, 2016; MACHADO, 2012).

Uma maneira de melhorar e otimizar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 é pela adsorção de co-catalisadores na superfície dos nanotubos e pela utilização de agente de sacrifício na reação de fotocátalise; esses co-catalisadores podem ser nanopartículas de metais nobres, como Ag, Au, Cu, Pt, por exemplo, essas nanopartículas plasmônicas interagem em diferentes frequências de luz solar e produzem campo eletromagnético local, o que se espera venha a melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 (LALITHA *et al.*, 2010; PATRA; GOPINATH, 2016). Já a adição de um agente de sacrifício, é uma das estratégias utilizadas para minimizar o efeito de recombinação das cargas e consequentemente resultar na maior eficiência do sistema, aumentando a velocidade da reação de formação de H_2 .

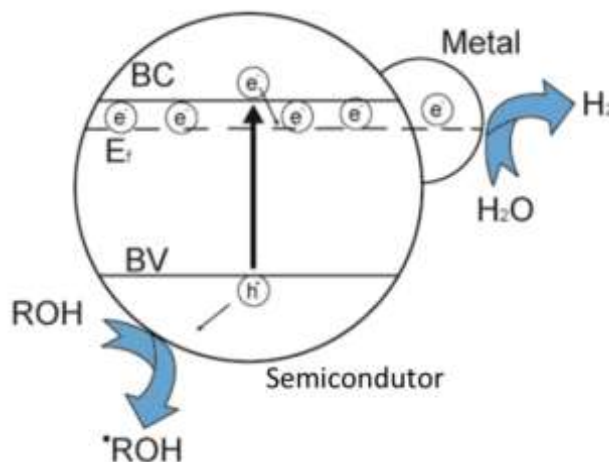
3.6 ADSORÇÃO DO TiO_2 COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PRATA E OURO

Uma maneira de diminuir a recombinação dos portadores de cargas e ativar o semicondutor para absorver luz no comprimento de onda visível é a adsorção de nanopartículas metálicas (co-catalisadores) na superfície do fotocatalisador (PATRA; GOPINATH, 2016; SAVARIS, 2014; ZIELINSKA-JUREK, 2014). A adsorção de nanopartículas utiliza metais aplicados à superfície do TiO_2 de modo a elevar a eficiência do processo de fotocátalise (SILVA, 2015). Isso é possível porque nanopartículas de metais nobres, como ouro, prata, platina e paládio, possuem capacidade de absorver a luz visível devido a ressonância plasmônica na superfície (VALENTI *et al.*, 2017; ZIELINSKA-JUREK, 2014).

Devido ao nível de energia de Fermi do co-catalisador ser menor que o da banda de condução do semicondutor, a adsorção dessas nanopartículas metálicas na superfície do semicondutor fará com que os elétrons que estão na banda de condução e que chegam na superfície do fotocatalisador migrem para a interface com o co-catalisador e, depois, são aprisionados na banda do componente metálico. Com isso os fotoelétrons excitados ficam aprisionados na nanopartícula metálica, reduzindo a possibilidade de recombinação do par elétron-buraco no semicondutor. (MOYA, 2016; CHEN *et al.*, 2010; SILVA,

2013). Uma vez que a nanopartícula metálica esteja em contato com a solução, ela servirá como sítio ativo para reações de redução, aumentando a atividade fotocatalítica, como pode ser observado na **Figura 9**:

Figura 9 – Esquematização da transferência de carga entre fotocatalisador e co-catalisador.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2013, pág. 37.

A adsorção dessas nanopartículas pode contribuir significativamente para a diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron/buraco (e^-/h^+). Há várias formas de sintetizar nanopartículas metálicas, sendo as formas mais utilizadas a deposição fotoquímica, a co-precipitação, as técnicas de impregnação convencionais e os métodos coloidais (SILVA, 2013).

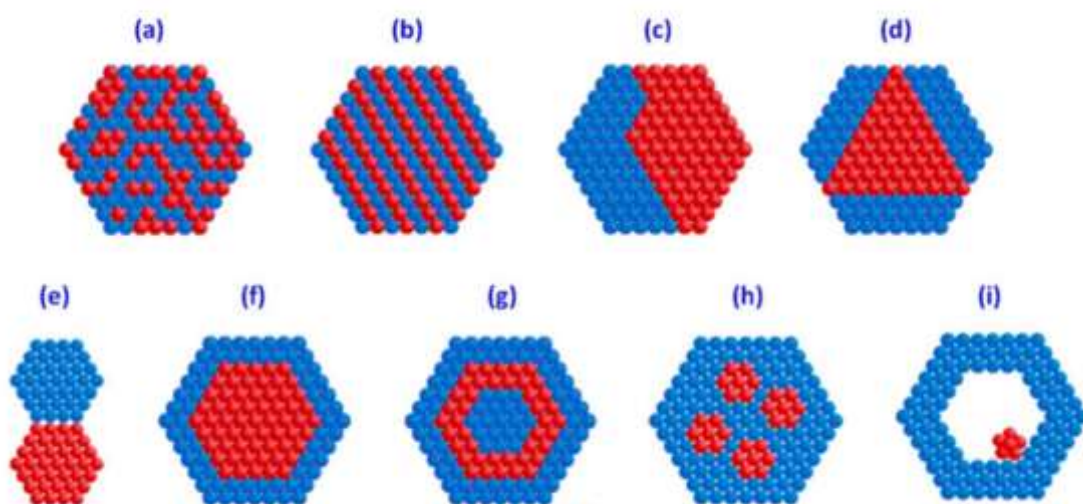
Nanomateriais, mais especificamente nanopartículas, contendo mais de um metal em sua composição são atrativos devido à possibilidade de combinação e/ou sinergismo de propriedades dos diferentes metais componentes (WENDLER, 2016).

3.6.1 Nanopartículas Bimetálicas

Nanopartículas bimetálicas têm atraído mais a atenção nos últimos anos que as nanopartículas monometálicas, devido a suas propriedades eletrônicas, ópticas, catalíticas ou fotocatalíticas únicas, obtidas pela junção de dois elementos diferentes. Espera-se que nanopartículas bimetálicas apresentem propriedades novas, que se devem à sinergia entre os metais diferentes, além das que já possuem individualmente (ZALESKA-MEDYNSKA *et al.*, 2016). De acordo com a distribuição dos elementos na

nanopartícula, condições reacionais e rota de síntese, várias estruturas poderão ser obtidas pela combinação de dois elementos metálicos, conforme **Figura 10**:

Figura 10 – Estruturas de nanopartículas bimetálicas para metais A (vermelho) e B (azul): (a) misturas de ligas; (B) ligas aleatórias; (C) subclusters com duas interfaces (d) subclusters com três interfaces; (E) subclusters com pequeno número de ligações A-B; (F) core-shell; (G) core-shell com multi-shell; (H) múltiplos núcleos pequenos revestido por um único shell, (i) núcleo móvel dentro do material de shell oco.



Fonte: ZALESKA-MEDYNSKA et al., 2016, pág. 82.

Diversos estudos têm sido realizados usando os metais nobres prata e ouro. As nanopartículas bimetálicas Ag-Au absorvem em uma ampla gama de comprimentos de onda de luz visível, e a junção de Au e Ag pode formar várias estruturas de nanocristais, ligas ou core-shell Au-Ag (PATRA; GOPINATH, 2016; TSUJI *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2016). Esses elementos nobres apresentam a mesma estrutura cristalina, cúbica de face centrada (CFC) e constantes de rede muito semelhantes (0,408 nm [Au] e 0,409 nm [Ag]) (COSTA *et al.*, 2017; NIU *et al.*, 2012; TSUJI *et al.*, 2008). Como resultado das constantes de rede similares e estrutura cristalina iguais, eles podem formar nanoestruturas bimetálicas em uma ampla gama de composições.

Uma forma de obtenção de nanoestruturas bimetálicas é por meio da reação de substituição galvânica, que consiste em uma reação redox entre um metal, empregado como template de sacrifício, e íons metálicos em solução. Neste tipo de reação, ocorrerá a oxidação e dissolução do template de sacrifício, simultaneamente com a redução dos íons metálicos da solução, ocasionando na deposição dos íons reduzidos na superfície do template de sacrifício. Isso é possível devido a diferença no potencial de redução elétrica

entre o *template* de sacrifício e os íons metálicos em solução. Esse método de síntese permite a síntese de nanoestruturas bimetálicas ocas com paredes ultrafinas, além de uma alta eficiência e versatilidade para diversas aplicações (SILVA *et al.*, 2015).

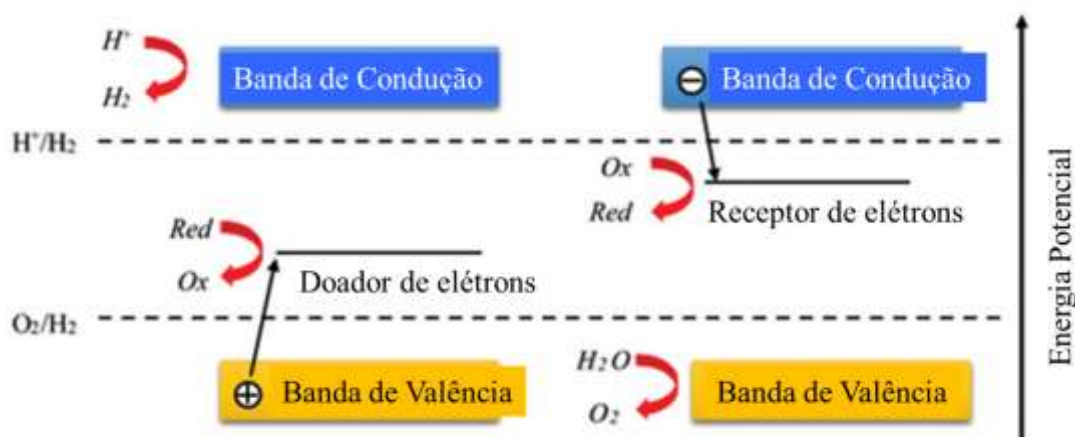
3.7 AGENTE DE SACRIFÍCIO

Agente de sacrifício são moléculas doadoras ou receptoras de elétrons, sendo utilizado nas reações de fotocatalise da água para aumentar a eficiência na atividade fotocatalítica. Em princípio, os agentes sacrificiais reagem geralmente com apenas um tipo de portador de carga (e^- ou h^+), enquanto o outro portador reage com a água para produzir hidrogênio ou oxigênio.

Os agentes de sacrifícios são utilizados por dois motivos principais: (i) para diminuir a recombinação do par elétron/buraco e (ii) devido a recombinação do H^+ com o OH^- , o que dificulta a utilização do fotocatalisador em água pura (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; LEUNG *et al.*, 2010; MACHADO, 2012). Para a reação utilizada neste trabalho, o agente de sacrifício atuou como um doador de elétrons.

A adição de doadores de elétrons, faz com essas moléculas reajam mais facilmente com buracos (h^+) ao invés da água, devido ao seu potencial de oxidação menos positivo, enquanto que os receptores de elétrons devem ser mais facilmente reduzidos do que a água pelos elétrons excitados, conforme mostrado na **Figura 11**.

Figura 11 – Esquema dos princípios de redução ou oxidação de água na presença de agentes de sacrifício.



Fonte: Adaptado de GHOLIPOUR *et al.*, 2015, pág. 8189.

A doação de elétrons ocasiona o rápido preenchimento das lacunas fotogeradas (h^+) com os elétrons doados, diminuindo consideravelmente a recombinação das cargas fotogeradas e aumentando o número de elétrons disponíveis na superfície do fotocatalisador, favorecendo as reações de redução da água e, por consequência, o aumento na formação de gás H_2 (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017; GHOLIPOUR *et al.*, 2015; MAEDA, 2011).

Podem ser usados como agente de sacrifício misturado à água: metanol, etanol, trietanolamina (TEA) e glicerol, como doadores de elétrons, enquanto os cátions metálicos, como Ag^+ e Fe^{3+} , são geralmente utilizados como receptores de elétrons.

Agentes de sacrifício, como o glicerol, que é um subproduto dos processos da obtenção do biodiesel, têm conquistado espaço na utilização para a reação de fotogeração de H_2 atuando como doador de elétrons (LALITHA *et al.*, 2010).

4 METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais para obtenção do fotocatalisador e co-catalisadores, bem como as técnicas de caracterização do material desenvolvido.

4.1 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO_2

As estruturas nanotubulares de TiO_2 foram sintetizadas pelo método de oxidação anódica, utilizando uma célula eletroquímica. Na célula eletroquímica, a placa de cobre é o cátodo e o titânio o ânodo, como mostrado na **Figura 12**. O procedimento de limpeza destes eletrodos segue abaixo.

4.1.1 Limpeza da folha de titânio e placa de cobre

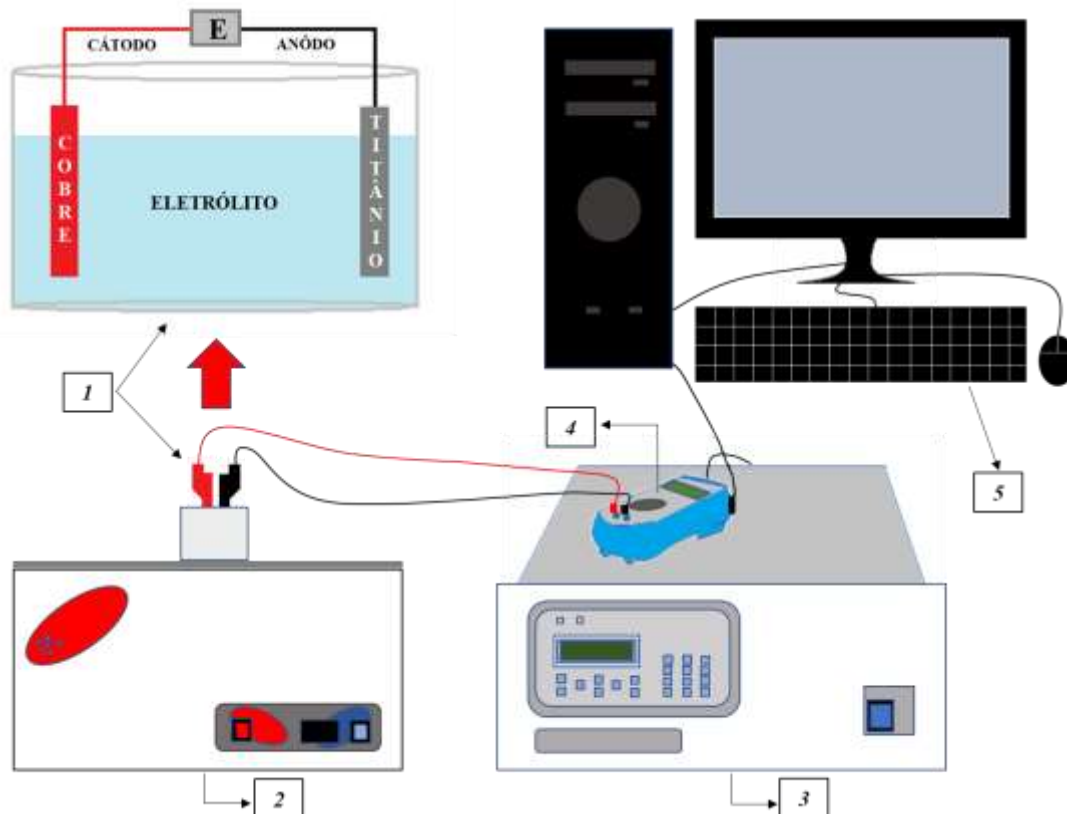
Uma folha de titânio, 99,9% de pureza, foi cortada em placas de largura e comprimento de 2,5 cm x 8,0 cm, respectivamente. As placas foram lavadas com acetona para tirar todo o resíduo de gordura presente, e após com água destilada. Na sequência, as placas foram depositadas num béquer e submersas em Extran MA 01 Alcalino 10%, usando um volume suficiente para cobri-las, e foram levadas ao banho de ultrassom por 10 minutos. Por fim, as placas foram lavadas com água destilada para remover o excesso de Extran e levadas ao banho de ultrassom novamente com água destilada para remoção total de resíduos, por 10 minutos (OMIDVAR *et al.*, 2011). Para cada anodização o contra eletrodo de cobre foi devidamente polido para evitar deposição de camadas de óxidos que poderiam dificultar a anodização. O procedimento se resume em lixar ambos os lados da placa com uma esponja de aço e lavá-la com água destilada, deixando secá-la naturalmente.

4.1.2 Processo de Anodização para obtenção das Matrizes nanotubulares

Para o processo de anodização, utiliza-se uma célula eletroquímica, banho de ultrassom, fonte de tensão, multímetro da marca Minipa, computador e *software* para

processamento dos dados e controle da tensão aplicada na anodização, como mostrado na **Figura 12**.

Figura 12 – Esquema de Anodização. (1) Célula Eletroquímica, (2) Banho de ultrassom, (3) Fonte de Tensão, (4) Multímetro e (5) Computador e software.



Fonte: Autoria própria.

O eletrólito foi preparado a partir de 0,7 g de fluoreto de amônio (NH_4F) (pureza 98%, da Sigma Aldrich) dissolvidos em 10 mL de H_2O destilada e 80 mL de etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (pureza 99,5%, da Química Moderna), ficando essa solução em agitação magnética por 20 min. Durante todo o processo de anodização a célula eletroquímica ficou dentro de um banho de ultrassom, o que promove a síntese de nanotubos de TiO_2 bem ordenados, pois a utilização dessas ondas ultrassônicas aumenta o fluxo de massa através da superfície nanotubular, aumentando assim, a taxa de formação dos nanotubos (MOHAPATRA *et al.*, 2007). Vale salientar que cada solução de eletrólito preparada foi utilizada em até duas anodizações.

Os parâmetros como tensão e corrente, utilizados para sintetizar os nanotubos de TiO_2 , foram adaptados de Sreekantan *et al.* 2010, e otimizados por trabalhos

desenvolvidos anteriormente no laboratório LMNano2 do CETENE. A **Tabela 1** mostra estes parâmetros:

Tabela 1 – Parâmetros para anodização.

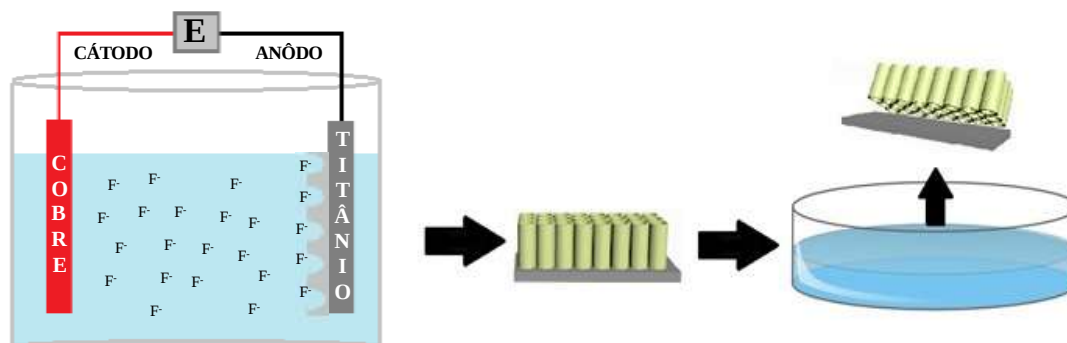
Tensão	30 V
Corrente	2,0 A
Rampa de subida	5,0 s
Rampa de descida	2,0 s
Tempo de anodização	20 min

Fonte: Autoria própria.

Os nanotubos de TiO_2 formados durante a anodização se encontram na fase amorfa. Para a obtenção da fase cristalina anatase, as placas anodizadas foram submetidas a um tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ e resfriamento realizado naturalmente, até a temperatura ambiente, no interior do forno (ROY *et al.*, 2011). Este tratamento térmico foi realizado em forno da marca EDG Equipamentos modelo EDG10P-S.

Após o tratamento térmico, uma segunda anodização foi realizada para remover os nanotubos da superfície do substrato. Os parâmetros usados nesta segunda anodização são os mesmos apresentados na **Tabela 1**, com exceção do tempo de anodização, que foi de apenas 10 min. Após a segunda anodização, a placa de titânio contendo a camada de nanotubos formados, foram depositados em uma placa de Petri e cobertos com peróxido de hidrogênio, levados ao banho de ultrassom durante 15-20 min para garantir a remoção completa dos NTs da superfície do substrato, como mostrado na **Figura 13**.

Figura 13 – Esquema de obtenção dos NTs.



Fonte: Autoria própria.

Após a remoção dos NTs da superfície do substrato, os NTs foram isolados utilizando uma centrífuga da marca *Hettich* modelo Rotina 420R; a 3000 rpm durante 20 min para remoção completa de resíduos do processo de anodização, por fim, lavados e centrifugados em uma centrífuga da marca *Eppendorf* modelo centrifuge 5430, com acetona, e levados a uma estufa para secar a temperatura de 60-70 °C durante 72 h.

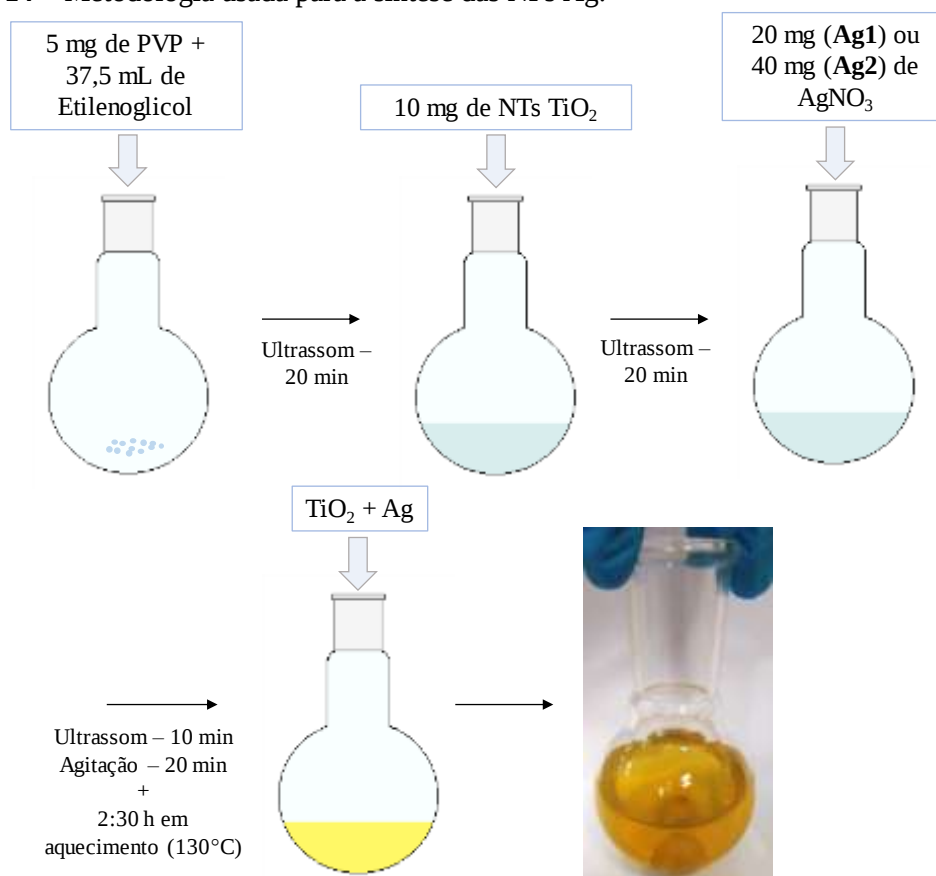
4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Ag, Au E BIMETÁLICAS Ag-Au

A metodologia utilizada para a síntese das nanopartículas de Ag, Au e Ag-Au foi adaptada de Silva *et al.* 2015, utilizando o método de síntese por substituição galvânica.

4.2.1 Síntese das NPs de Ag na superfície dos NTs TiO₂

Num balão de fundo redondo, 5 mg de Polivinilpirrolidona (PVP) (C₆H₉NO)_n da Sigma Aldrich foram dissolvidos em 37,5 mL de Etilenoglicol (HOCH₂CH₂OH), pureza 99,8% da Sigma Aldrich e homogeneizados em banho de ultrassom por 20 min. Após isso, foi adicionado à solução 10 mg de NTs de TiO₂ e mantido no banho de ultrassom por 20 min. Em seguida, acrescentou-se o precursor de Nitrato de Prata (AgNO₃) (pureza 99,8%, da Alphatec), variando as concentrações 3,12 mMol L⁻¹ (denominada **Ag1**) e 6,30 mMol L⁻¹ (denominada **Ag2**) (20 e 40 mg, respectivamente). Estas concentrações foram definidas com base em estudo feito previamente para a identificação das melhores condições para produção de H₂. A solução permaneceu mais 10 min no banho de ultrassom e por mais 20 min em agitação magnética. Na **Figura 14** está ilustrada a metodologia descrita acima.

Figura 14 – Metodologia usada para a síntese das NPs Ag.



Fonte: Autoria própria.

Por fim, a reação foi levada para aquecimento em banho de silicone a uma temperatura de 130°C por 2,5 horas. Após aproximadamente 20 min de aquecimento, a solução passa de incolor para um amarelo claro, até chegar a cor final, um amarelo intenso. Finalizado o tempo da reação, os NTs de TiO_2 com as NPs de Ag adsorvidas em sua superfície foram centrifugados em um tubo falcon, com rotação de 3000 rpm por 20 min, e depois centrifugado em eppendorf repetidas vezes com H_2O Milli-Q para remoção completa de resíduos de solução da síntese.

4.2.2 Síntese das NPs de Au na superfície dos NTs TiO_2

Num balão de fundo redondo, 50 mg de Polivinilpirrolidona (PVP) $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ da Sigma Aldrich foram dissolvidos em 50 mL de H_2O Milli-Q e homogeneizados em banho de ultrassom por 20 min. Posteriormente, foram adicionados à solução 10 mg de NTs TiO_2 e mantido no banho de ultrassom por 10 min; após esse tempo, a amostra foi levada para o aquecimento a 50°C sob agitação. Passados 10 min de aquecimento, foi adicionada

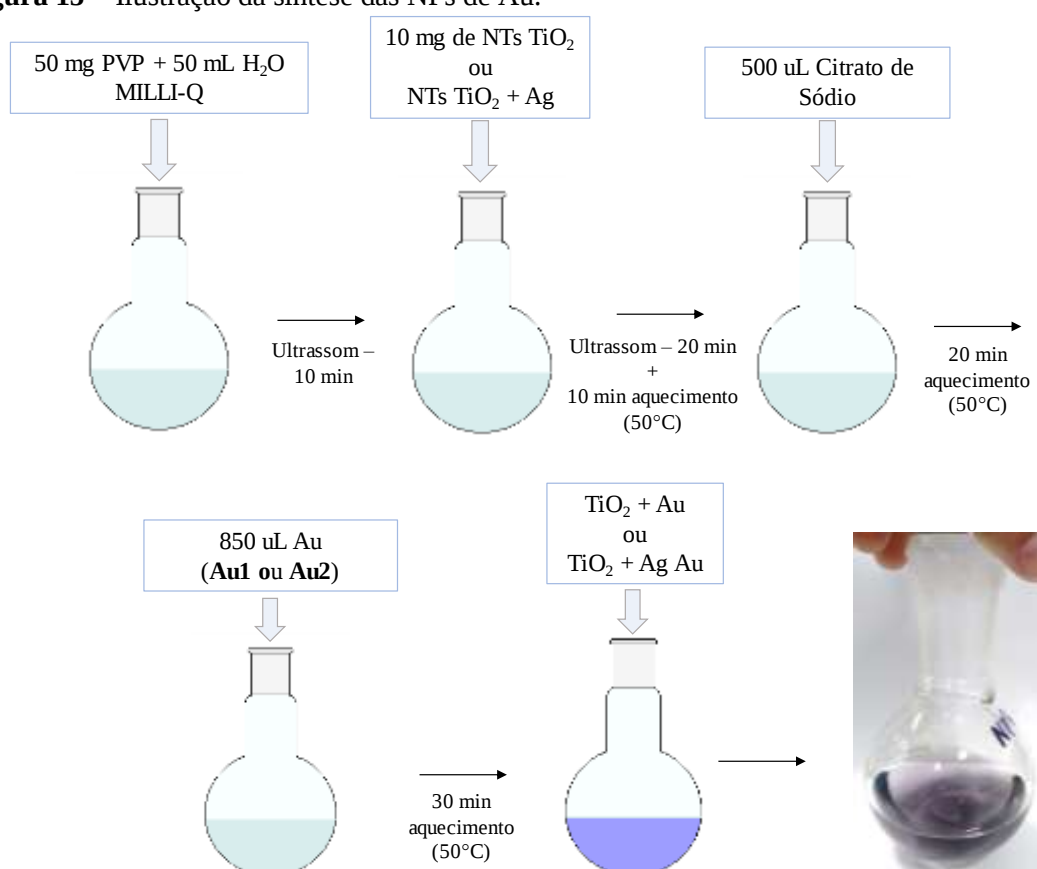
uma alíquota de 500 μL de uma solução $27,2 \text{ mMol L}^{-1}$ de citrato de sódio $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pureza 99%, permanecendo a 50°C com agitação por mais 20 min, ao final sendo obtida a **solução base** para a síntese das nanopartículas.

Foram preparadas soluções em duas diferentes concentrações do precursor das nanopartículas de ouro, Ácido Tetracloroáurico (III) hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), pureza 99,9% da Alfa Aesar. A **solução I** foi preparada na concentração $3,12 \text{ mMol L}^{-1}$ (denominada **Au1**), enquanto a **solução II** foi obtida à concentração de $6,99 \text{ mMol L}^{-1}$ (denominada **Au2**).

Uma alíquota de 850 μL das **soluções I e II** foi adicionada separadamente à **solução base**, permanecendo em agitação sob aquecimento a 50°C por mais 30 min, totalizando 1 hora de reação. Imediatamente após a adição da solução contendo HAuCl_4 (**1 ou 2**) à **solução base**, ocorre uma mudança de coloração, passando de um lilás claro, no início, para um tom violeta mais intenso ao final da reação.

Na **Figura 15** está ilustrada a metodologia descrita acima.

Figura 15 – Ilustração da síntese das NPs de Au.



Fonte: Autoria própria.

Após a última etapa descrita, a amostra foi imediatamente centrifugada com H₂O destilada diversas vezes, com rotação de 3000 rpm por 20 min, até que não se observa mais resíduos de síntese, para então ser centrifugada com acetona em eppendorf e levada para a estufa a 70-80 °C para secagem por 48 h.

4.2.3 Síntese das NPs bimetálicas Ag-Au

A síntese por substituição galvânica das nanopartículas bimetálicas de Ag-Au foi obtida a partir dos NTs sintetizados e previamente sensibilizados com Ag (conforme seção 4.2.1), seguida pela síntese das nanopartículas de ouro descrita na seção 4.2.2. Ao final da reação, as amostras preparadas apresentam uma tonalidade azul escuro.

Na **Tabela 2** estão descritas as concentrações utilizadas para a obtenção das amostras contendo nanopartículas bimetálicas sintetizadas conforme o procedimento apresentado acima.

Tabela 2 – Massas de AgNO₃ e volumes de solução aquosa de HAuCl₄ utilizadas na síntese das nanopartículas bimetálicas AgAu sobre os nanotubos de TiO₂.

AgNO ₃ + HAuCl ₄	Amostra	Massa AgNO ₃ (mg)	Solução de HAuCl ₄	Concentração (mMol L ⁻¹)		Proporção Ag: Au
				AgNO ₃	HAuCl ₄	
	Ag1 + Au1	20	I	3,12	3,12	1:1
	Ag2 + Au1	40	I	6,30	3,12	2:1
	Ag1 + Au2	20	II	3,12	6,99	1:2

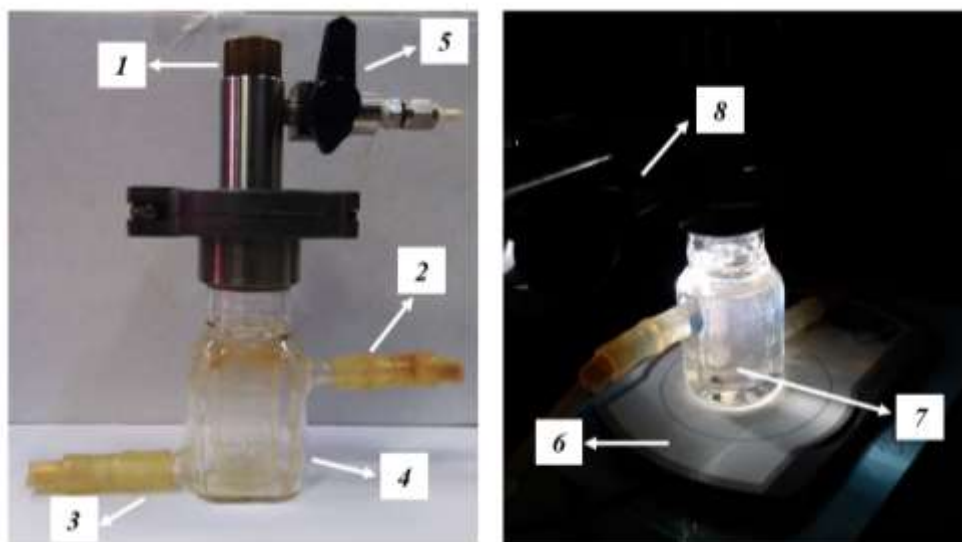
Fonte: Autoria própria.

4.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

As medidas de produção de H₂ foram realizadas em um reator fotoquímico com janela de quartzo desenvolvido pelo laboratório de nanotecnologia do CETENE. O reator é fechado hermeticamente por válvulas que permitem a realização da purga antes da reação, e impedem a saída dos gases produzidos durante a reação de dissociação da água. O reator, com capacidade total de 58 mL, também apresenta paredes duplas por onde circula água, age como filtro de infravermelho, além de controlar a temperatura por meio de um sistema de refrigeração (*chiller*). Na parede externa do reator há conexões de entrada e saída que se conectam ao *chiller* com auxílio de mangueiras para controle da temperatura em 25 °C. A cabeça do reator é composta por septo e válvulas de injeção,

controle de entrada e saída de gases. Na **Figura 16** está mostrado o reator utilizado para realização de todos os ensaios deste trabalho.

Figura 16 – Reator de Quartzo. (1) Cabeça do Reator, (2 e 3) Entrada e saída das mangueiras para refrigeração, (4) Camisa do reator, (5) Válvula para controle de entrada e saída de gases, (6) placa agitadora, (7) Fotocatalisador e (8) Filtro.



Fonte: Autoria própria.

Para as reações fotocatalíticas foram utilizados 4 mg do fotocatalisador (NT puro e NT sensibilizado) dispersos em 15 mL de solução aquosa contendo 5% (v/v) de glicerol como agente de sacrifício, conforme descrito por Lalitha (2010). Antes de iniciar a reação, a solução foi desareada borbulhando argônio por 15 min e depois tratada em um ciclo de vácuo/Ar, de modo a remover gases (N_2 , O_2 e traços de outros gases) dissolvidos na solução.

Uma janela de quartzo no reator permite a excitação do material pela radiação incidente do simulador solar. O simulador utilizado foi *Newport* modelo *Power Supply 69911* com lâmpada de Xe de 300 W da marca *Ushio*, sendo utilizado para os ensaios a potência aplicada de 140 W. Para as análises foi utilizada uma irradiância de 1 sol (100 mW/cm^2) calibrado com um medidor de radiação UV modelo MRU-201 da marca Instrutherm (**Figura 17**), medido a partir da distância média de 17 cm entre a saída da lâmpada e o reator, usando um filtro 1,5 AM de forma a refinar o espectro da lâmpada para uma radiação que simule a radiação solar. O valor obtido com o medidor de luz (UV-MRU-201) foi de 5 mW/cm^2 , simulando assim a radiação solar incidente (1 Sol).

Figura 17 – Medidor de radiação utilizado.

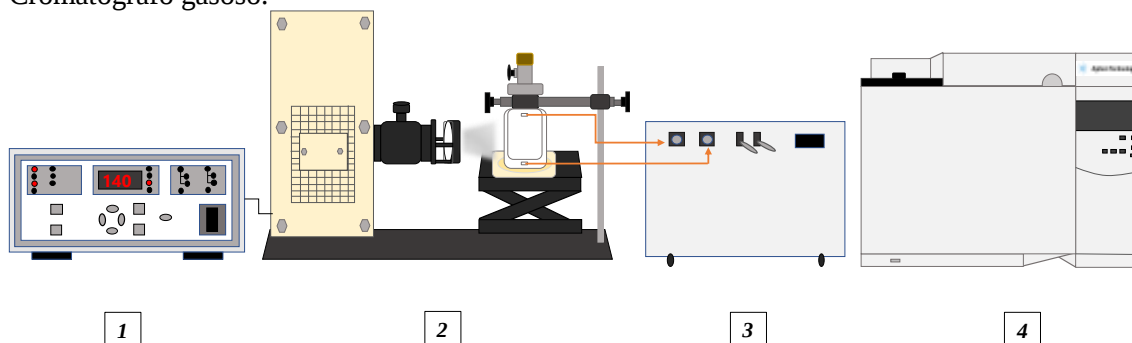


Fonte: Autoria Própria.

Alíquotas de 450uL dos gases gerados e acumulados no *headspace* foram coletadas com uma seringa Hamilton® GASTIGHT® com válvula, a cada 30 min, e injetadas no cromatógrafo gasoso. As análises tiveram duração máxima de 5 horas. O H₂ gerado foi analisado e quantificado em um cromatógrafo gasoso da marca Agilent modelo 7820A, equipado com um detector por condutividade térmica (TCD) e com duas colunas capilares HP-PLOT/Q 30 M e HP-MOLESIEVE 30 M. Foi utilizado argônio como gás de arraste e de referência para o TCD para quantificação do H₂ produzido.

Uma curva analítica foi gerada para determinar o teor de hidrogênio presente no espaço gasoso do reator fotocatalítico nos diferentes tempos de irradiação. A curva foi obtida pela injeção de 50, 100, 150, 200, 250 µL de um padrão de gás contendo 5,2 % de H₂, 4,9 % de CO₂ com balanço em Ar fornecido pela empresa TAG® e nas mesmas condições cromatográficas utilizadas para a análise das amostras. Todas as injeções foram feitas em triplicata, a fim de diminuir o erro experimental. Na **Figura 18** está apresentado o sistema utilizado para a fotogeração de H₂.

Figura 18 – Sistema utilizado para a fotogração e quantificação de Hidrogênio. (1) Fonte, (2) Simulador solar com lâmpada de Xe, reator de quartzo e agitador magnético, (3) *chiller* e (4) Cromatógrafo gasoso.



Fonte: Autoria própria.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras desenvolvidas neste trabalho foi feita através de análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) e Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES). A seguir, uma breve descrição das condições utilizadas em cada técnica será realizada para melhor esclarecimento.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite a visualização da microestrutura morfológica e identificação de elementos químicos em amostras sólidas, e que fornece uma imagem tridimensional. As amostras foram preparadas utilizando pouca quantidade de material depositado sobre uma fita de carbono. Juntamente com o MEV, foram realizadas análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), a fim de determinar a composição elementar e um mapa composicional a partir da microanálise por EDS, para verificação e obtenção do mapeamento dos elementos presentes na amostra. As micrografias foram obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura, disponível no CETENE, modelo Quanta 200 F da marca *FEI* com filamento eletrônico FEG com tensão de 20 kV. Foi utilizado o *software* ImajeJ para as medir o diâmetro dos NTs a partir das imagens obtidas.

4.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a visualização da microestrutura e até mesmo nanoestruturas de materiais analisados, sendo possível a análise da estrutura cristalina por meio e alta resolução, bem como contornos de grãos, fases, interfaces, defeitos de empilhamento, tamanho das partículas, forma e distribuição nos nanomateriais. As amostras foram preparadas a partir da dispersão de pouca quantidade de material em álcool Iso Propílico HPLC (C_3H_8O) com pureza 99,7%, da marca Êxodo Científico, e gotejada sobre uma grade metálica de cobre contendo um filme de formvar e carbono para deposição das nanopartículas. As micrografias foram obtidas por um Microscópio Eletrônico de Transmissão, disponível no CETENE, modelo TECNAI G2 da marca *FEI* com tensão de aceleração de 200 kV, módulo EDAX. O *software* ImajeJ foi utilizado para as medições de diâmetro das nanopartículas.

4.4.3 Cálculo dos números mágicos

Foi realizado o cálculo dos números mágicos para estimar a quantidade de átomos e sítios ativos que possam estar distribuídos superficialmente nas nanopartículas metálicas (ACQUA, 2017; TEO; SLOANE, 1985; UMPIERRE *et al.*, 2011). Para isso são utilizadas expressões algébricas para determinar os números totais de átomos (G_n), o número de átomos superficiais (S_n) na nanopartícula metálica e o número de camadas atômicas (n), a partir das equações (8) e (9):

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1, \quad n \geq 0 \quad (8)$$

$$S_n = 10n^2 + 2, \quad n \geq 0 \quad (9)$$

Para tal, usa-se o tamanho médio das nanopartículas medidas, sendo feito inicialmente o cálculo do volume de uma esfera, utilizando a formula $V_{\text{esfera}} = (4/3) \pi r^3$, onde r é o raio da nanopartícula sintetizada.

Sabendo que ambas as estruturas cristalinas da Ag e Au apresentam empacotamento cúbico de face centrada (cfc), foi feito o cálculo do volume da célula unitária ($V_{\text{célula}} = a^3$, a = parâmetro de rede). Como os parâmetros de rede das estruturas de Ag e Au são similares (0,409 nm [Ag] e 0,408nm [Au]), fez-se uma média para o

cálculo das nanopartículas bimetálicas (0,4085 nm [Ag-Au]) e calculou-se o G_n e S_n , de forma a se obter uma estimativa. Obteve-se os seguintes volumes de cela unitária para as nanopartículas, com o valor de cada parâmetro de rede correspondente a Ag, Au e Ag-Au: $V_{\text{cela}} = 0,0684 \text{ nm}^3$ [Ag], $V_{\text{cela}} = 0,0679 \text{ nm}^3$ [Au] e $V_{\text{cela}} = 0,0682 \text{ nm}^3$ [Ag-Au].

Com a obtenção dos volumes das células unitárias, foi feito o cálculo do número de celas unitárias que cabem em uma partícula média, usando a fórmula número células na partícula = $V_{\text{esfera}}/V_{\text{cela}}$.

Como as estruturas de empacotamento cúbico de face centrada (cfc) possuem 4 átomos por célula unitária, multiplica-se o número de células por 4 e assim obtém-se o número total de átomos gerais (G_{real}).

A partir da fórmula do G_n , calcula-se o número de camadas atômicas (n), e por fim, com esse resultado, é feito o cálculo do G_{estimado} e o cálculo do S_n . O percentual de átomos superficiais se dá por S_n/G_{estimado} .

4.4.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) é utilizada para análise e quantificação de elementos químicos metais, não-metais e terras raras de vários tipos de amostras. Esta técnica é bastante utilizada devido a sua boa sensibilidade, característica multielementar e ampla faixa linear dinâmica da curva de calibração. As amostras foram dissolvidas nos ácidos Água Régia e Ácido Fluorídrico (HF). A análise foi realizada num Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma indutivamente acoplado da marca Spectro, modelo Arcos com visão radial (SOP), disponível no Centro analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo-USP.

4.4.5 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma técnica utilizada para identificar e caracterizar bandas de absorção, além de determinar o *band gap* das amostras. Para tal, é traçado um gráfico que relaciona o comprimento de onda em função da intensidade da luz absorvida pela amostra analisada. Para o estudo de amostras sólidas e com grandes áreas superficiais e superfícies irregulares foi utilizado o método de refletância difusa para identificação dos espectros de absorção da radiação na

região do Ultravioleta e visível nos comprimentos de onda entre 200 e 800 nm, das amostras produzidas (ATKINS e JONES, 2012). Para realização das medidas foi utilizado o equipamento Cary 300 UV-Vis no modo reflectância difusa da marca Agilent, disponível no CETENE.

4.4.6 Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de Raio X permite identificar e determinar a estrutura cristalina, o arranjo dos átomos, ângulos e comprimentos de ligações presentes em amostras no estado sólido ou em forma de pó. A radiação eletromagnética, como raios X, é difratada por espalhamento elástico de ondas incidentes nos átomos de uma material analisado (KITTEL, 2006), sendo essa técnica utilizada para avaliação de possíveis mudanças que podem ter surgido nas estruturas de TiO_2 suportados com nanopartículas de Ag e Au. Para isso foi utilizado um Difratorômetro de Raio X D8 ADVANCE da marca *Bruker*, disponível no CETENE, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com a região angular sendo varrida de 20 a 80° , com um passo de contagem $0,02^\circ$, a uma velocidade de varredura de $1 \theta/\text{min}$. As amostras para análise foram preparadas usando uma pequena quantidade do material depositado em um porta amostra contendo uma plataforma de silício e disperso gotejando etanol P.A.. Desta forma, o material ficou depositado no porta amostra de forma homogênea. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com a Ficha JCPDS, Joint ComMolitte on Powder Diffraction Standard.

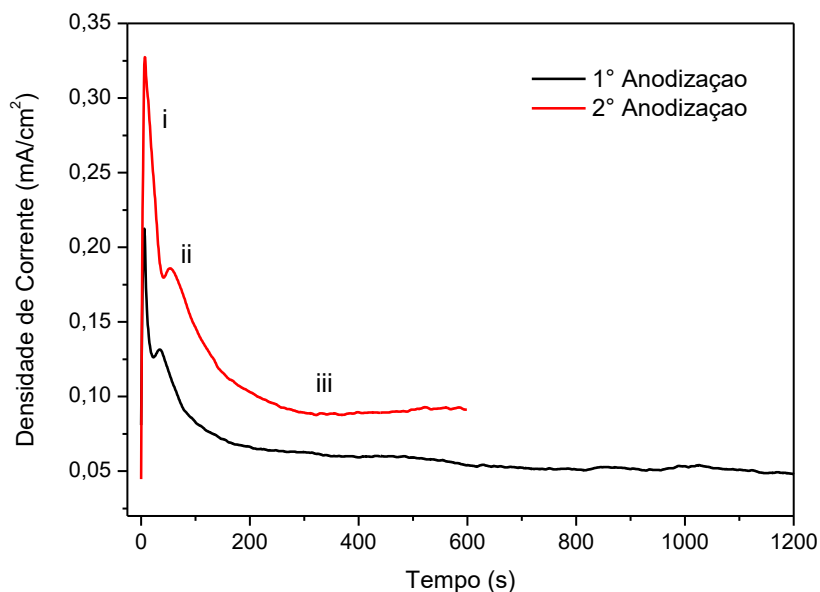
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o objetivo geral proposto nesse trabalho, serão apresentados nesta seção as caracterizações, assim como a análise e discussão dos resultados obtidos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE TiO_2

As estruturas nanotubulares de TiO_2 foram obtidos a partir do processo de anodização do substrato de titânio metálico, sendo esse processo realizado durante todo o desenvolvimento deste trabalho de maneira intensa, pois os nanotubos são utilizados soltos da placa e devido ao baixo rendimento ao final da síntese, diversas anodizações se fizeram necessárias. A cada anodização, uma curva de variação de densidade de corrente (mA/cm^2) foi gerada em função do tempo (s) e analisada. Na **Figura 19** está apresentado o comportamento da curva de anodização (mA/cm^2 vs s) para as duas etapas realizadas para obtenção do fotocatalisador (1° e 2° anodização); ambas as curvas apresentam comportamento padrão para obtenção de NTs de TiO_2 por anodização, seguindo os principais estágios de formação, que são os processos de crescimento e dissolução do óxido formado. Vale salientar que a 2° anodização faz-se necessária para soltar os nanotubos da chapa, sendo o tempo de anodização nesta etapa menor (apenas 10 min).

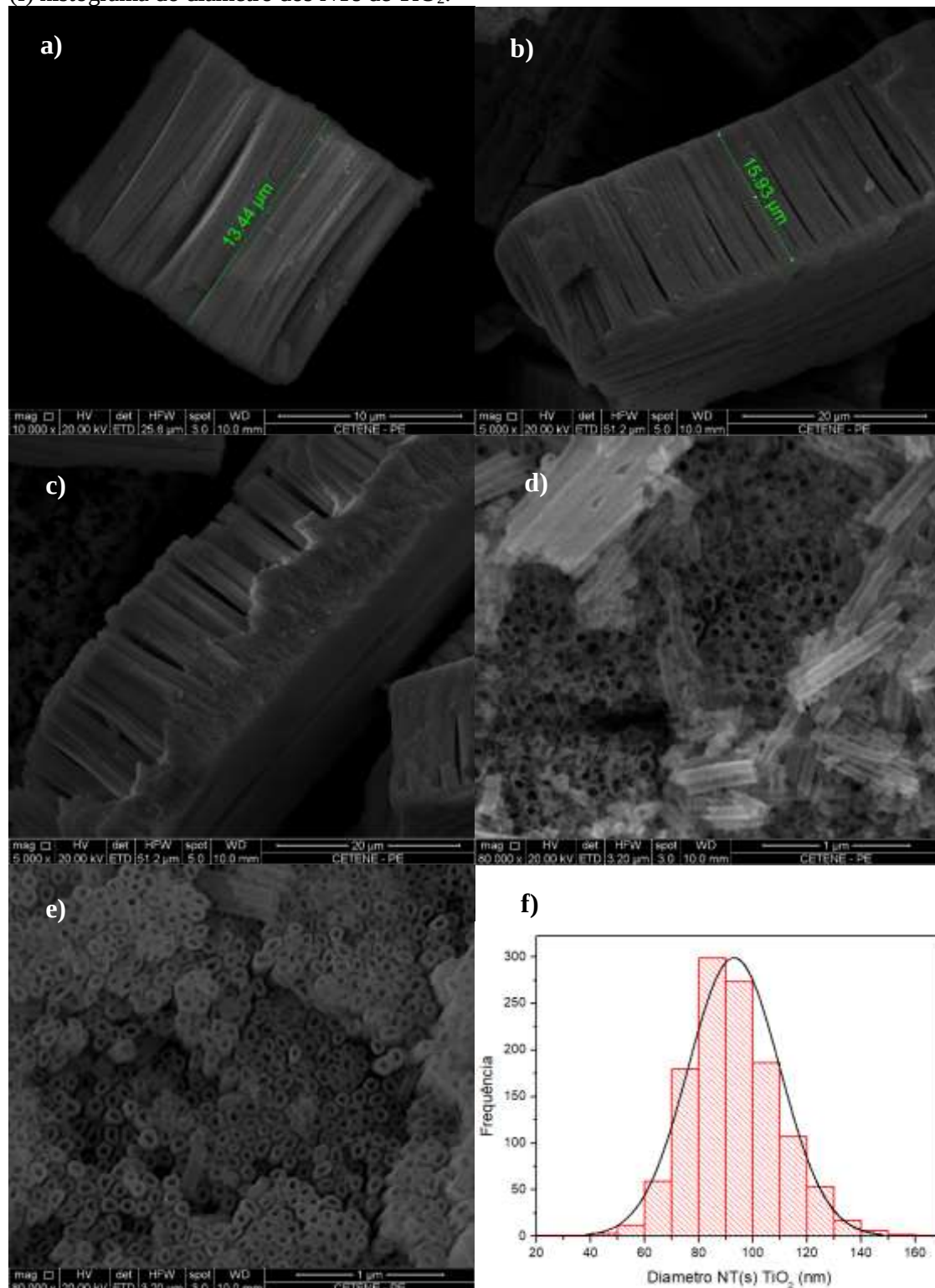
Figura 19 – Curva de formação dos NTs. 1° anodização e 2° anodização (após o TT).



Em ambas as curvas se observa o mesmo comportamento, um crescimento abrupto ao ser aplicado a corrente e um decréscimo exponencial que resulta da formação do óxido barreira (i), uma breve estabilização, a corrente começa a crescer levemente (ii) e, por fim, chega a um regime estacionário, o que gera uma competição entre dissolução e crescimento do óxido (iii). Nota-se uma maior intensidade e leve alargamento na curva para a 2° anodização. Este comportamento pode ser explicado por uma densidade de corrente que está sendo aplicada sobre a camada de TiO_2 formado na 1° anodização que já está na superfície do Ti metálico, fazendo com que o NT aumente o comprimento e fique mais fácil de se soltar da superfície do Ti. O tempo total de anodização em 30 min proporciona uma maior ordenação nos tubos, associada ao uso de ondas ultrassônicas durante o processo de anodização, efeito observado nas micrografias de MEV.

A **Figura 20** mostra micrografias de microscopia eletrônica de varredura de vista lateral e superior dos NTs de TiO_2 formados, assim como um histograma com a distribuição de contagem do diâmetro total obtido, sob as condições descritas na metodologia e após o tratamento térmico a 400 °C por 3 horas.

Figura 20 – Micrografias de NTs de TiO_2 . (a), (b) e (c) vista lateral; (d) e (e) visão superior e (f) histograma do diâmetro dos NTs de TiO_2 .

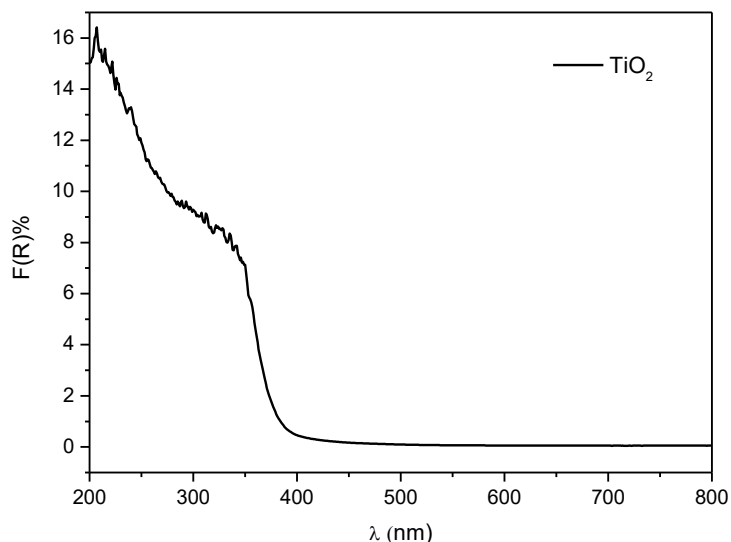


Nas micrografias obtidas é possível ver que os nanotubos de TiO_2 estão ordenados e possuem diâmetros regulares (ROY *et al.*, 2011). Com essa técnica foi possível a contagem e a obtenção do diâmetro médio dos NTs formados, **Figura 20 (f)**, sendo

realizada a contagem de 1200 NTs de TiO_2 com o auxílio do *software* Image J, com o que foi obtido o diâmetro médio de $93,1 \pm 16,91$ nm e comprimento médio de $14,69 \pm 1,24$ μm . Nas micrografias (c) e (d) são encontrados NTs quebrados, fato que pode estar associado a etapa para desprender os NTs da superfície do Ti metálico. Outro fato a ser considerado é o uso prolongado do peróxido de hidrogênio para soltar os NTs com o auxílio do banho de ultrassom. Este procedimento pode ter ocasionado deformações tendo como consequência a quebra dos NTs. Nesta etapa, os NTs de TiO_2 sempre se desprendem em blocos, uma característica que pode ser observada nas micrografias (c) e (d).

A identificação dos espectros de absorção para a amostra de NTs TiO_2 foi obtida com a análise de Uv-vis no modo refletância difusa. O espectro obtido para a amostra está apresentado na **Figura 21**, e foi convertido no fator resposta ($F(R)$) em função do comprimento de onda absorvido ($\lambda(\text{nm})$) no próprio *software* do equipamento. O espectro obtido apresenta uma banda de absorção característica para o TiO_2 na região do ultravioleta, com um leve alargamento até a região do visível em comprimento de onda em torno de 380-390 nm (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; ROY, *et al.*, 2011).

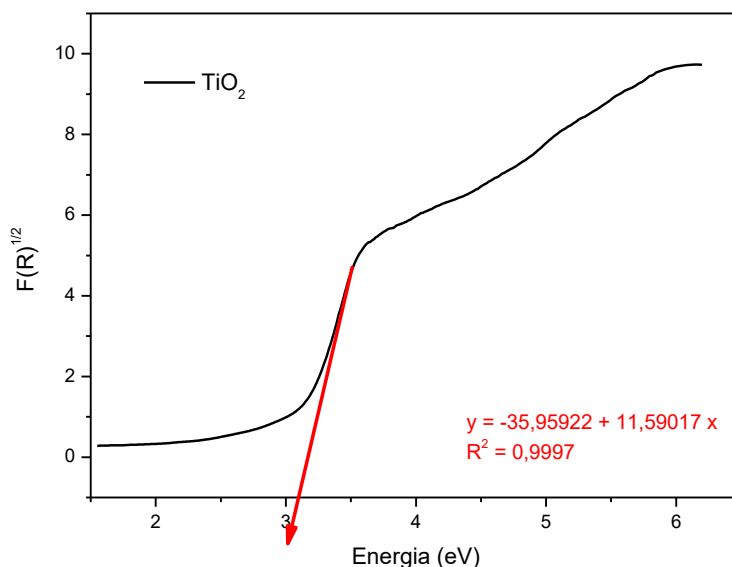
Figura 21 – Reflectância difusa do TiO_2 .



A partir da análise feita acima foi possível obter uma curva para a determinação aproximada do *band gap* da amostra de TiO_2 (**Figura 22**). Essa curva foi obtida utilizando o método de Tauc (TAUC, 1970), por uma regressão linear, com o valor do *band gap* sendo determinado por uma extrapolação da reta tangente até uma intercessão com o eixo

das abcissas, optando-se pelo tipo de transição eletrônica indireta que é comumente utilizado para este semiconductor (HARI *et al.*, 2012; IVANOVA *et al.*, 2016; TUNC *et al.*, 2010).

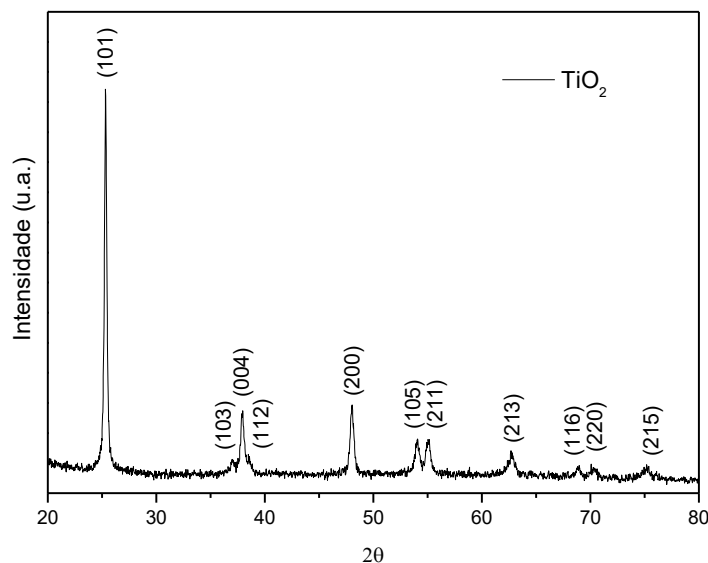
Figura 22 – Curva para determinação da estimativa do *band gap* da amostra de NTs de TiO₂.



A partir da figura acima, foi possível determinar uma aproximação do valor do *band gap* para a amostra de TiO₂ caracterizada, o que determina a energia mínima necessária para que o elétron saia da banda de valência para a banda de condução quando excitado. O valor obtido para o *band gap* para essa análise, $E_{\text{gap}} = 3,10$ eV, está próximo do que traz a literatura de $\sim 3,2$ eV, o valor típico para a fase anatase (MACHADO, 2012; RADECKA *et al.*, 2008; TUNC *et al.*, 2010).

A análise estrutural foi realizada com a técnica de DRX após a 2ª anodização, uma vez que o material já passou pelo tratamento térmico. As propriedades fotocatalíticas nesse material dependem de como os átomos estão ordenados em sua estrutura cristalina, uma vez que materiais amorfos não apresentam propriedades fotocatalíticas relevantes, pois essas estruturas amorfas fornecem um alto número de defeitos, o que leva a uma alta taxa de recombinação (MACAK *et al.*, 2007). O difratograma realizado com os NTs de TiO₂ mostra que o material obtido está cristalino e após o tratamento térmico realizado a 400 °C por 3 horas, foi confirmado que ele se encontra na fase anatase, com a presença de picos característicos a esta fase (**Figura 23**).

Figura 23 – Difratoograma do TiO_2 . Fase cristalina anatase.



No difratograma acima, as reflexões de Bragg correspondem a (2θ) 25,356°; 37,014°; 37,847°; 38,644°; 48,145°; 53,974°; 55,186°; 62,242°; 68,866°; 70,153°; 75,119°, correspondentes aos planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (116), (220), (215). As interpretações qualitativas dos difratogramas foram efetuadas por comparação com a ficha de titânio n° 89-4921 contidos no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e disponível no **ANEXO A**, o qual correspondem à fase cristalina anatase tetragonal com célula unitária de corpo centrado.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS NANOTUBULARES DE TiO_2 COM AS NPs Ag, Au E NPs BIMETÁLICAS Ag-Au

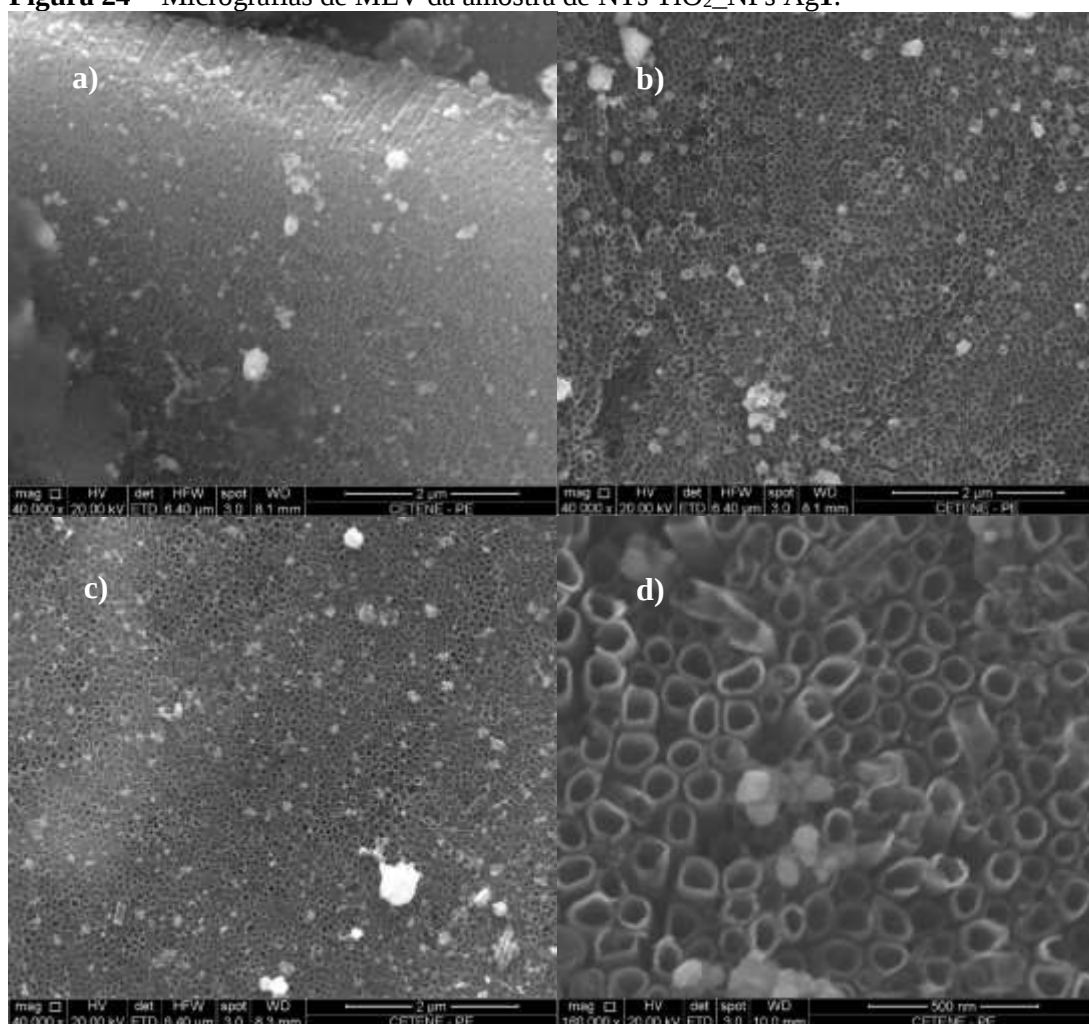
Nesta seção serão apresentados os resultados para a síntese proposta de NPs bimetálicas adsorvidas na superfície dos NTs de TiO_2 , por meio da reação de substituição galvânica.

Devido às dificuldades encontradas para a preparação das sínteses, o baixo rendimento reacional na obtenção dos NTs de TiO_2 e os diversos testes realizados para determinar as melhores condições para os materiais desejados, não foi possível a caracterização das sete amostras obtidas em todas as caracterizações utilizadas, deixando a desejar alguns resultados para comparação. Os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas serão descritas e discutidas a seguir.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na **Figura 24** e **Figura 26** estão apresentadas as micrografias obtidas com a técnica MEV para a compreensão da morfologia dos nanotubos de dióxido de titânio com a adsorção das NPs de prata e com a bimetálica Ag-Au, respectivamente. Nesta técnica não foi obtida caracterização para a amostra contendo NTs de TiO_2 com NPs Au devido a indisponibilidade da técnica.

Figura 24 – Micrografias de MEV da amostra de NTs TiO_2 _NPs Ag1.

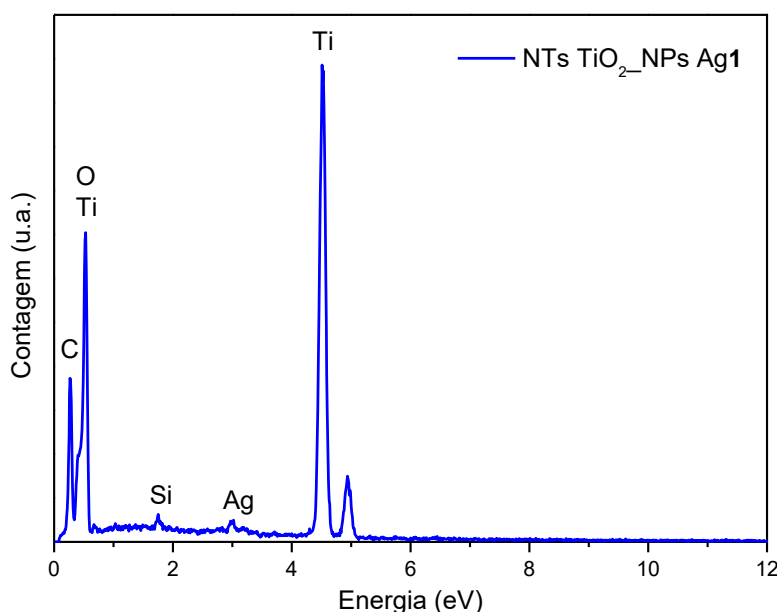


Analisando a **Figura 24** para os NTs de TiO_2 com NPs de Ag adsorvidas em sua superfície, pode-se observar nas micrografias apresentadas que a formação de pequenos aglomerados (*clusters*) de NPs de Ag na superfície superior (micrografias (b) e (c)) e lateral (micrografia (a)) dos NTs de TiO_2 . Esse aglomerado de NPs de prata pode ser

justificado por não ter ocorrido a dispersão total no momento da síntese durante a etapa de agitação.

Com o intuito de determinar a composição elementar presente na amostra de NTs de TiO_2 com NPs Ag depositadas na superfície desses NTs, foi feita a análise usando Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao equipamento de MEV, o espectro obtido pela análise está apresentado na **Figura 25**.

Figura 25 – EDS dos NTs de TiO_2 com as NPs de Ag. Amostra: NTs TiO_2 -NPs Ag1.

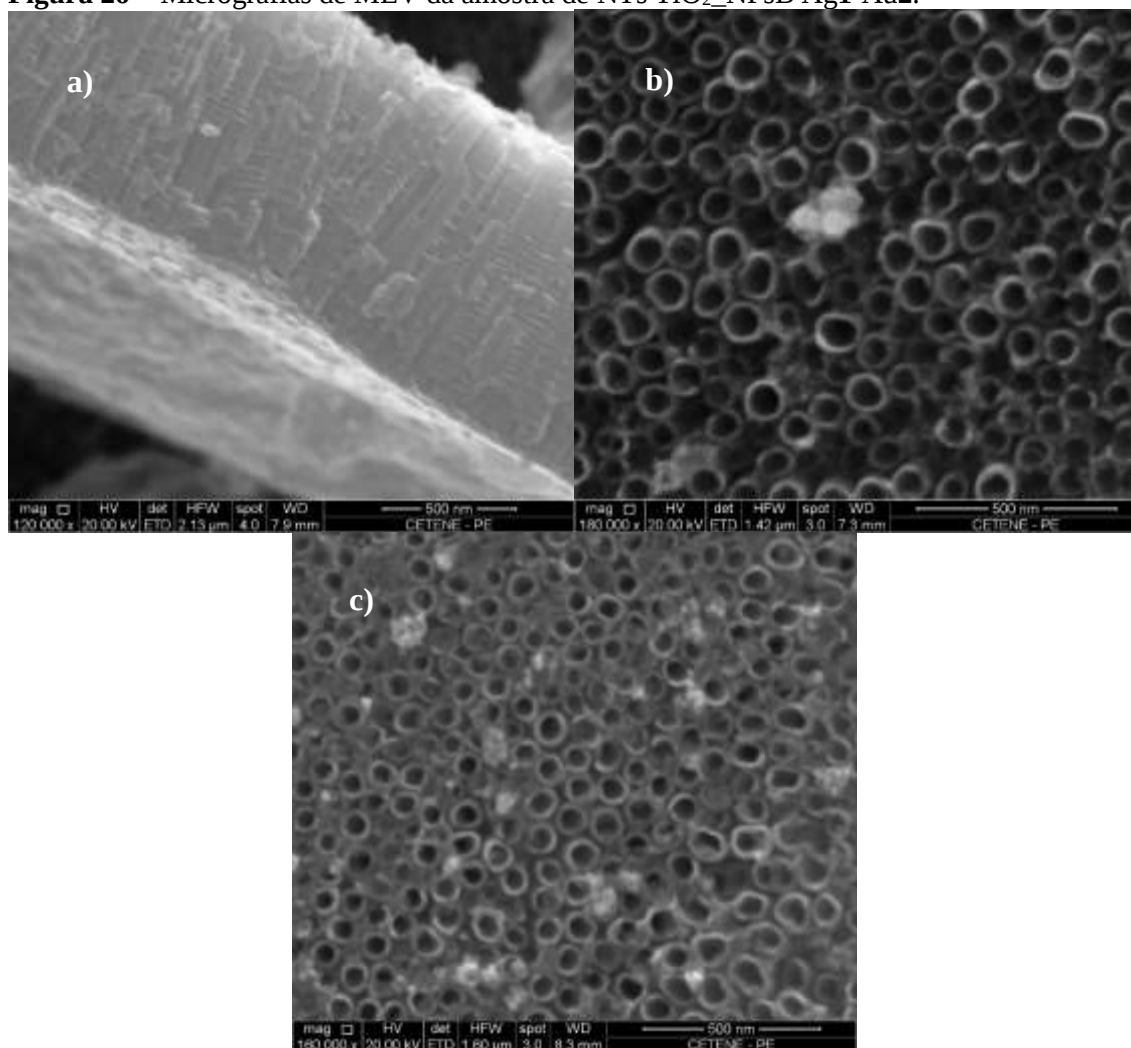


No espectro obtido para a análise dos NTs com TiO_2 é possível identificar um pico para a prata, evidenciando que há prata presente no sistema, bem como picos maiores atribuídos a Ti e O que representam os NTs de TiO_2 , um pico de Carbono (C) atribuído à fita de carbono usada para a fixação da amostra e um pico de Si que pode ser atribuído ao aparecimento de artefatos, principalmente devido ao alargamento dos picos, o qual provoca distorção dos picos e picos de escape da radiação do silício como resultado de alguns raios-X que penetram no detector e causam a ionização (fluorescência) do Si K.

A concentração de Ag para essa análise de EDS foi detectada pelo equipamento, contudo não é uma medida confiável devido ao fato do equipamento não estar calibrado para quantificação no momento em que essa análise foi realizada; os dados obtidos estão apresentados no **ANEXO B**.

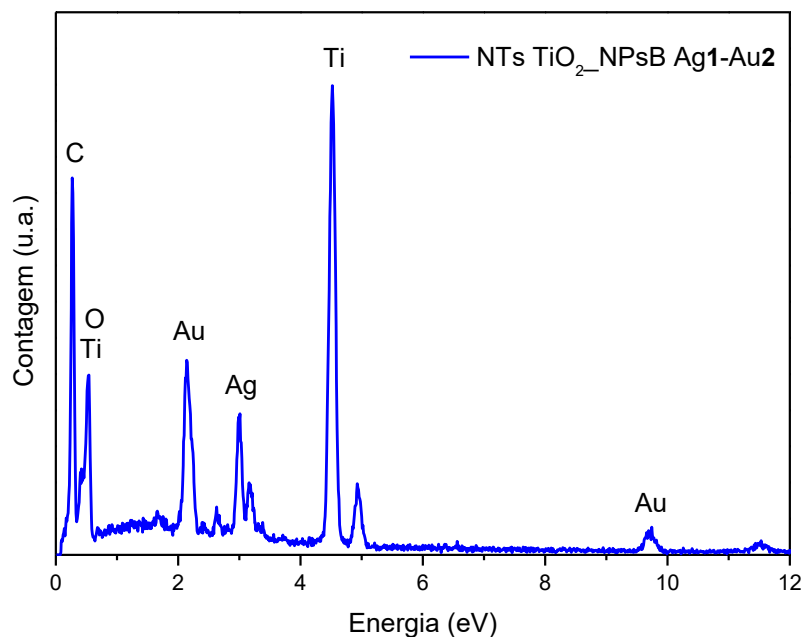
Na **Figura 26**, todas as micrografias apresentam aglomerados na superfície superior dos NTs de TiO_2 , sendo possível maior visualização nas micrografias (b) e (c).

Figura 26 – Micrografias de MEV da amostra de NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2.



Foi obtido a composição elementar dos NTs de TiO_2 com NPs bimetálicas de Ag-Au adsorvidas em sua superfície, e o espectro de dispersão de energia (EDS) está apresentado na **Figura 27**.

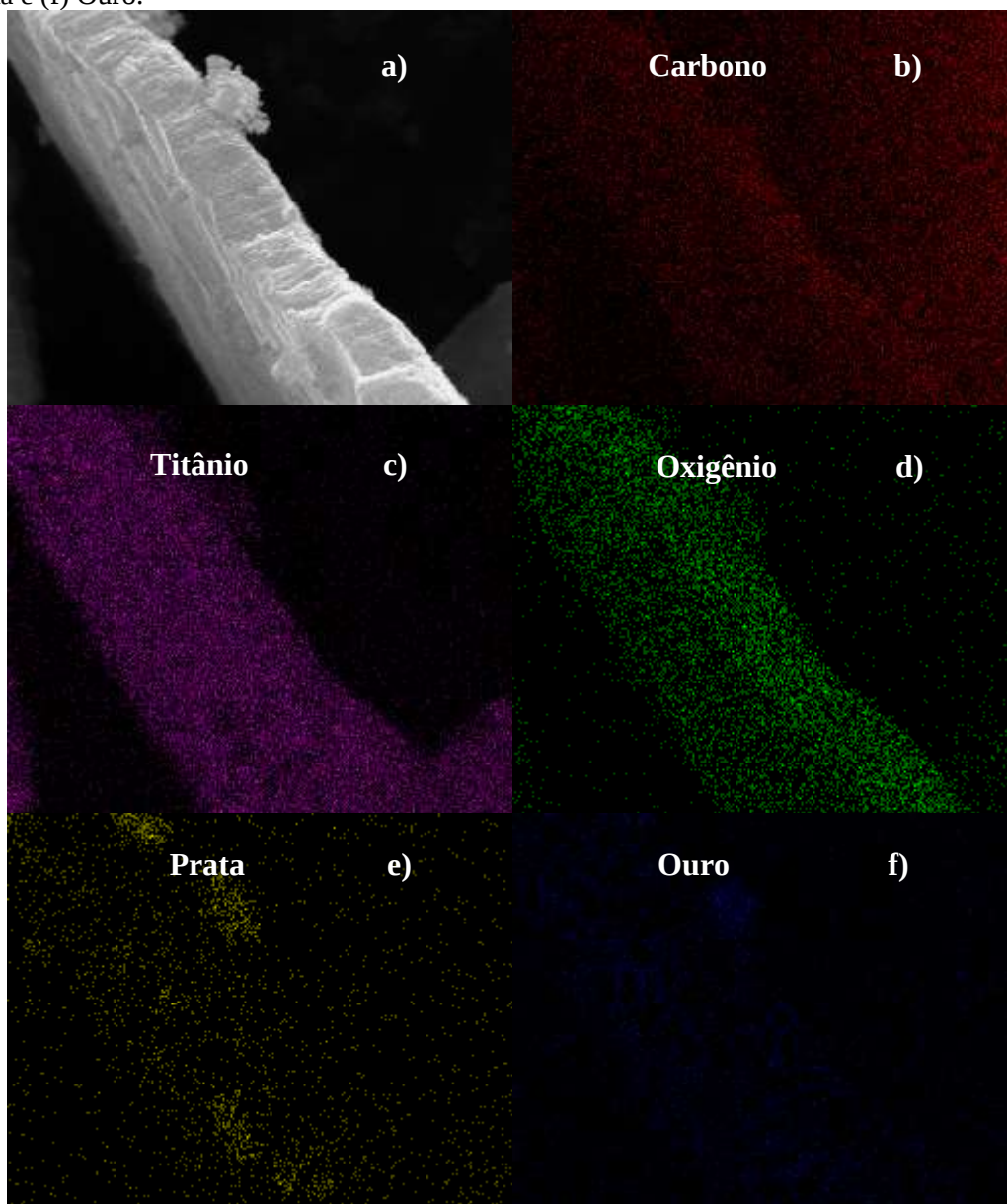
Figura 27 – EDS dos NTs de TiO_2 com as NPs bimetálicas Ag-Au. Amostra: NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2.



No espectro obtido é possível identificar a presença de picos característicos para o Ti e O referentes aos NTs de TiO_2 , bem como a presença de C (carbono), atribuído a fita utilizada para fixar as amostras ao suporte. Por fim, a técnica identificou a presença de Ag e Au na amostra analisada, mostrando que a partir da síntese foi possível a obtenção de Ag e Au na amostra; como comentado anteriormente, a quantificação das concentrações a partir dessa análise não é confiável, devido ao erro do equipamento, contudo os dados obtidos estão apresentados no **ANEXO C**.

Foi realizado um mapa composicional (**Figura 28**), da amostra contendo NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2, a partir da microanálise por EDS para verificação e obtenção do mapeamento dos elementos presentes na amostra (DEDAVID *et al.*, 2007). O mapa composicional foi obtido com tensão de 20 kV.

Figura 28 – Mapa composicional dos NTs de TiO_2 com as NPs bimetálicas Ag-Au. Amostra: NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2. (a) micrografia analisada, (b) Carbono, (c) Titânio, (d) Oxigênio, (e) Prata e (f) Ouro.



No mapa composicional mostrado na figura acima, nas figuras (c) e (d) nota-se a identificação do Ti e O, respectivamente, que corresponde aos NTs de TiO_2 que estão presentes na amostra. Nas figuras (e) e (f), a análise foi realizada usando um bloco de TiO_2 , onde é possível observar que estão presentes na amostra os elementos prata e ouro, a prata identificada na imagem (e) apresenta aglomerados (melhor visualizado na figura (a)); da mesma forma, o ouro está presente na mesma região da prata, visto que temos a formação de nanopartículas bimetálicas.

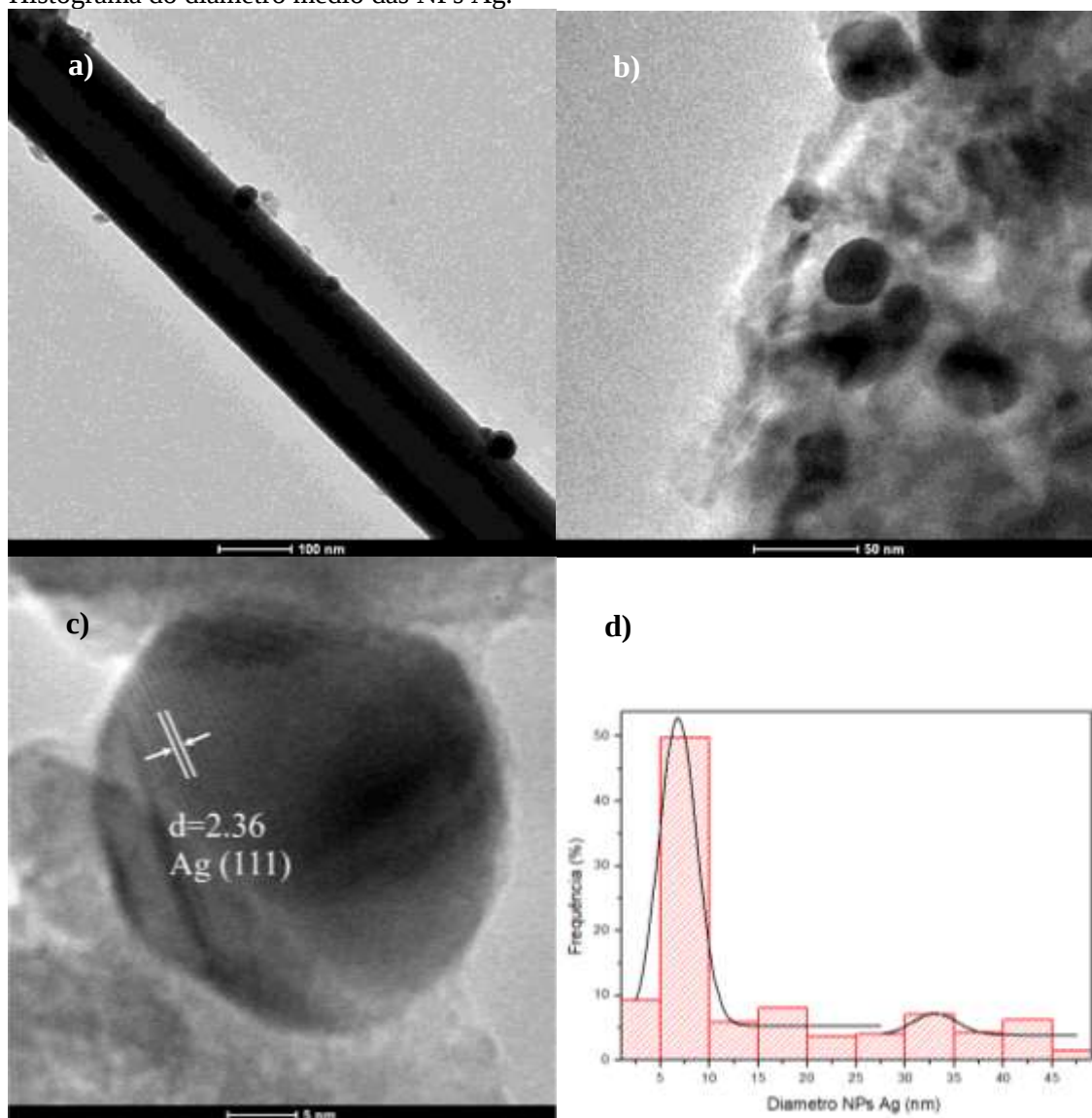
5.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Foi realizada a caracterização por MET para avaliar a morfologia das nanopartículas e nanotubos, bem como para identificar a distribuição destas nanopartículas dispostas sob os nanotubos de TiO_2 . Foi determinado também o diâmetro médio das nanopartículas.

Não foi possível caracterizar as amostras NTs TiO_2 _NPs Ag2, NTs TiO_2 _NPs Au1, NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au1 e NTs TiO_2 _NPsB Ag2-Au1 pela técnica de MET, devido a: (i) não ter sido possível encontrar NTs soltos, uma vez que só foi encontrado blocos deles, dificultando a obtenção de micrografias em alta resolução, pelo equipamento, (ii) indisponibilidade de equipamento, não sendo possível a repetição das análises até o presente momento. Consequentemente, ficaram restritas as análises que dependem dessa técnica, como diâmetro médio das nanopartículas, cálculo de dispersão, cálculo dos números mágicos apenas as amostras: NTs TiO_2 _NPs Ag1, NTs TiO_2 _NPs Au2 e NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2.

A **Figura 29**, **Figura 30** e **Figura 31** mostram as micrografias para os NTs de TiO_2 com adsorção de NPs de Ag, Au e com as bimetálicas Ag-Au, respectivamente.

Figura 29 – Micrografias de MET da amostra de: (a), (b) e (c) NTs TiO₂_NPs Ag1 e (d) Histograma do diâmetro médio das NPs Ag.



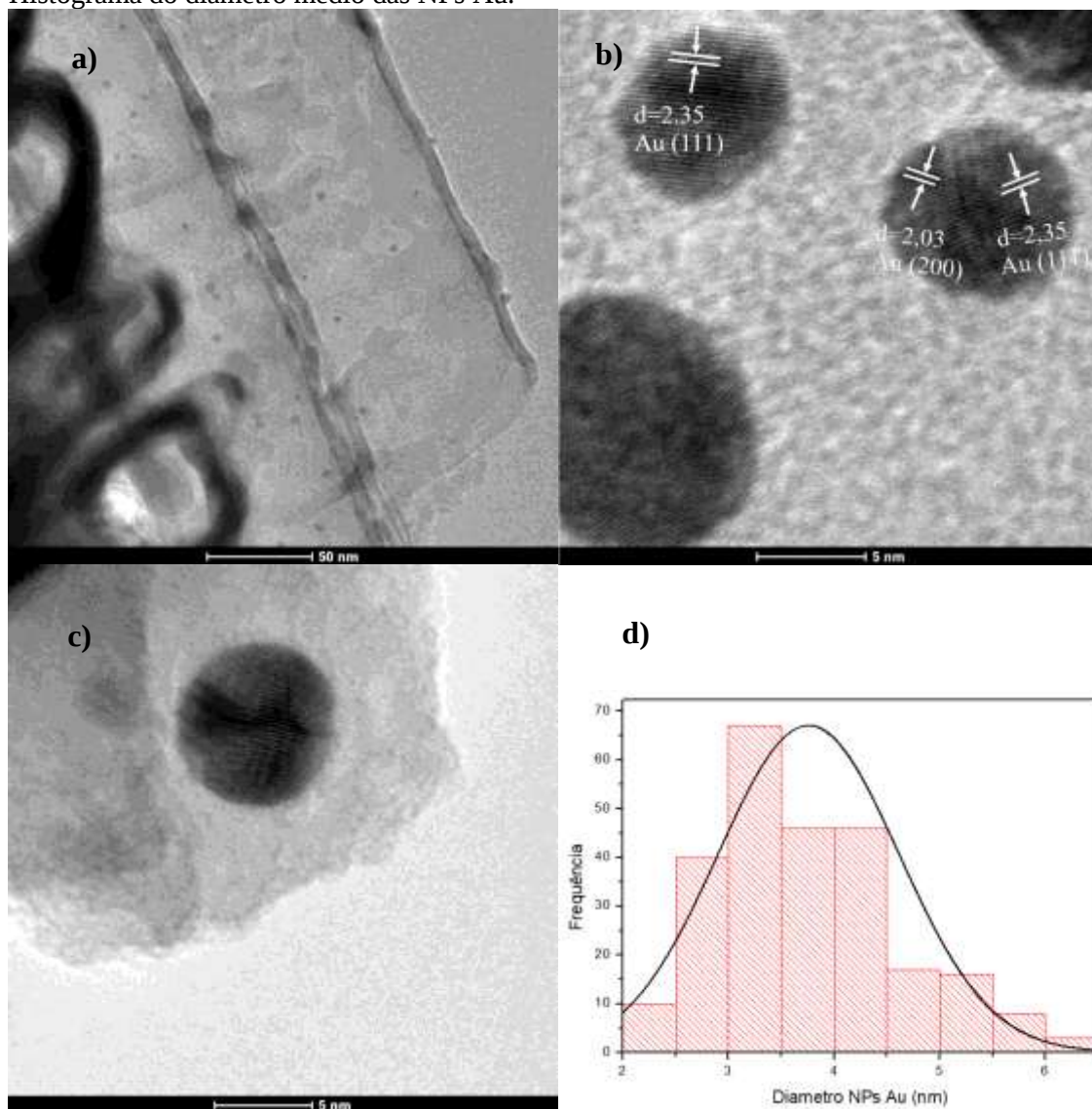
Analisando a **Figura 29**, é possível observar nas micrografias (a) e (b) que as NPs de Ag estão dispostas sobre os NTs de TiO₂ de forma aleatória e não apresentam uma regularidade de tamanho, como pode ser observado no histograma, imagem (d). Para tanto, foram medidas 323 NPs de Ag, sendo encontradas duas populações de tamanhos diferentes, a primeira com NPs menores, com estreita distribuição e com diâmetro médio de $6,80 \pm 1,18$ nm, e uma segunda população, com diâmetro médio de $33,03 \pm 9,30$ nm, com uma larga distribuição de tamanho.

Na micrografia (c) (**Figura 29**) para a amostra de NTs TiO₂_NPs Ag1, é possível observar que as NPs são esféricas, sendo possível identificar o espaçamento interplanar ($d=2.36$ Å) que corresponde ao plano cristalino (1 1 1) da nanopartícula de prata, o que

correspondente ao 2θ igual a 38,12, característico da estrutura cristalina da prata cúbica (ficha JCPDS n° 04-0783, **ANEXO D**).

Na **Figura 30** estão apresentadas as micrografias para a amostra de NTs de TiO_2 com deposição de NPs de Au.

Figura 30 – Micrografias de MET da amostra de: (a), (b) e (c) NTs TiO_2 _NPs Au2 e (d) Histograma do diâmetro médio das NPs Au.

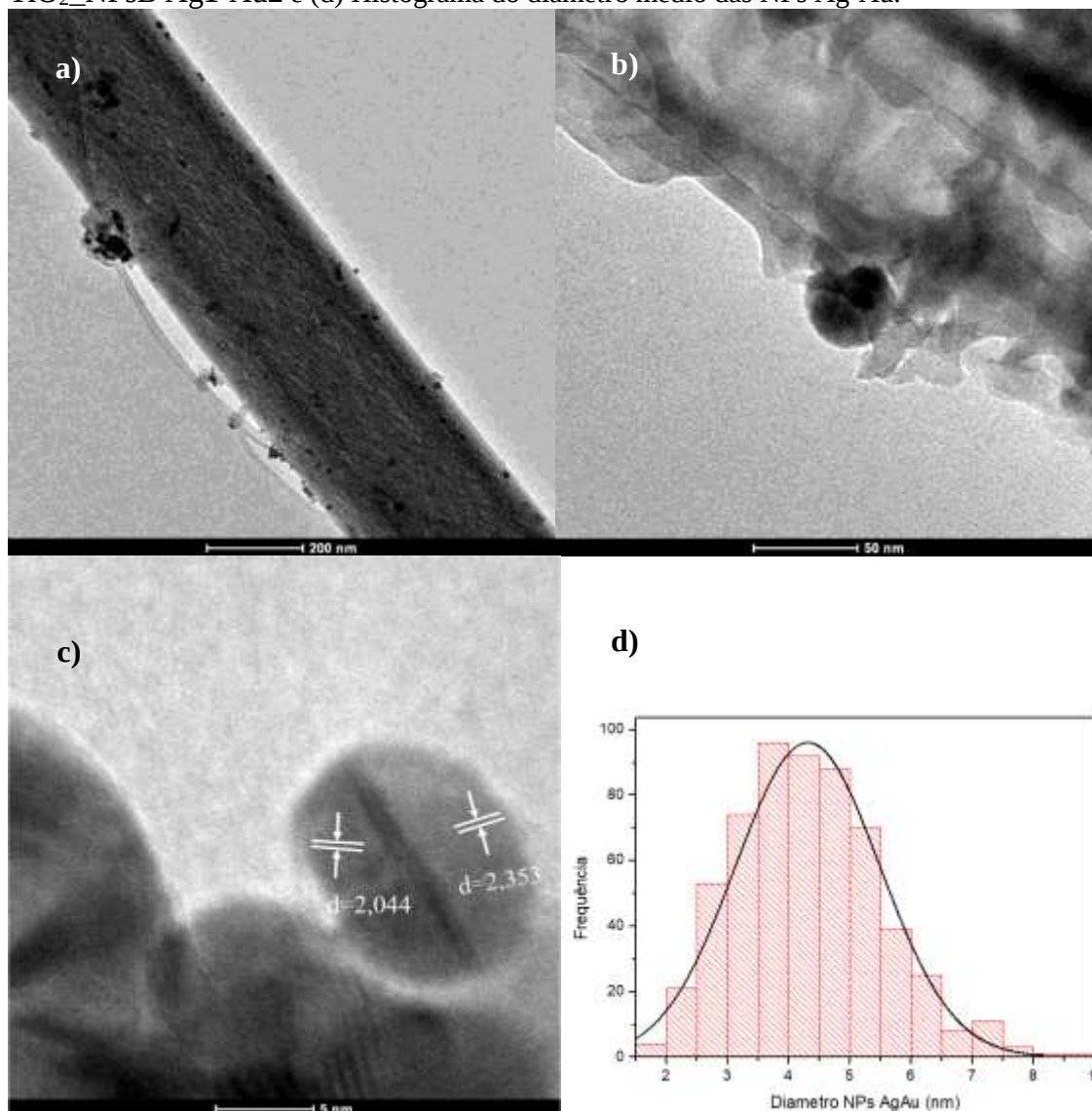


Na figura acima, o comportamento para as NPs de Au é similar ao observado para a amostra de TiO_2 com NPs de Ag, quando são observadas nanopartículas esféricas na superfície dos NTs de TiO_2 . As NPs de Au apresentaram um diâmetro regular, como pode ser observado no histograma; foram medidas 253 NPs de Au para a obtenção do

histograma. Na **Figura 30 (b)** é possível identificar as distâncias interplanares 2,03 Å e 2,35 Å, que equivalem à distância interplanar dos planos (200) e (111), correspondentes ao ângulo 2θ igual a 38,18 e 44,39, respectivamente. Essas informações são correspondentes ao ouro cúbico (ficha JCPDS n° 04-0784, **ANEXO E**).

As micrografias dos NTs de TiO_2 com deposição de NPs bimetálicas de Ag-Au e histograma com diâmetro médio estão apresentadas na **Figura 31**.

Figura 31 – Micrografias de MET da amostra de: (a), (b), (c) Imagem de HRTEM das NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2 e (d) Histograma do diâmetro médio das NPs Ag-Au.



Nas micrografias apresentadas na figura acima (**Figura 31**), é possível observar que as NPs bimetálicas apresentam distribuição regular e esféricas sob a superfície dos nanotubos de TiO_2 , com um diâmetro médio de $4,31 \pm 1,18$ nm, como apresentado no

histograma (d). Para obtenção deste histograma foram medidas 586 NPs bimetálicas Ag-Au.

Foi possível a identificação da distância interplanar para as nanopartículas bimetálicas, sendo identificado 2,044 Å e 2,353 Å, devido à estrutura cúbica de face centrada, dos planos cristalinos e a proximidade dos parâmetros de rede, não é possível afirmar exatamente a quem pertencem as informações observadas.

A síntese de substituição galvânica foi aplicada para a obtenção das nanopartículas bimetálicas. Neste caso, as NPs de Ag serão um *template* de sacrifício, o qual sofrerá uma oxidação e dissolução, para que os átomos de Au sejam reduzidos e formem as NPs bimetálicas, uma vez que se faz necessário a remoção de 3 átomos de Ag para cada átomo de Au depositado na NPs bimetálica (WENDLER, 2016). Nas micrografias (b) e (c) é possível observar também que não há uma regularidade no contraste das NPs, o que evidencia que os átomos de Ag e Au estão posicionados aleatoriamente na superfície da nanopartícula. Esta tendência observada no contraste irregular da nanopartícula juntamente com as análises de espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa trazem indícios de que as amostras bimetálicas se comportam como ligas Ag-Au (CSAPÓ *et al.*, 2012; MALLIN; MURPHY, 2002).

A partir do diâmetro médio das nanopartículas obtidos a partir das micrografias de MET, foi possível estimar a dispersão dessas nanopartículas sobre os nanotubos de TiO₂. O valor da dispersão foi obtido a partir da equação (10) (KETCHIE; MURAYAMA; DAVIS, 2007; YANG *et al.*, 2016):

$$D = \frac{1}{S_{ad}} = \frac{N_s}{N_T} \quad (10)$$

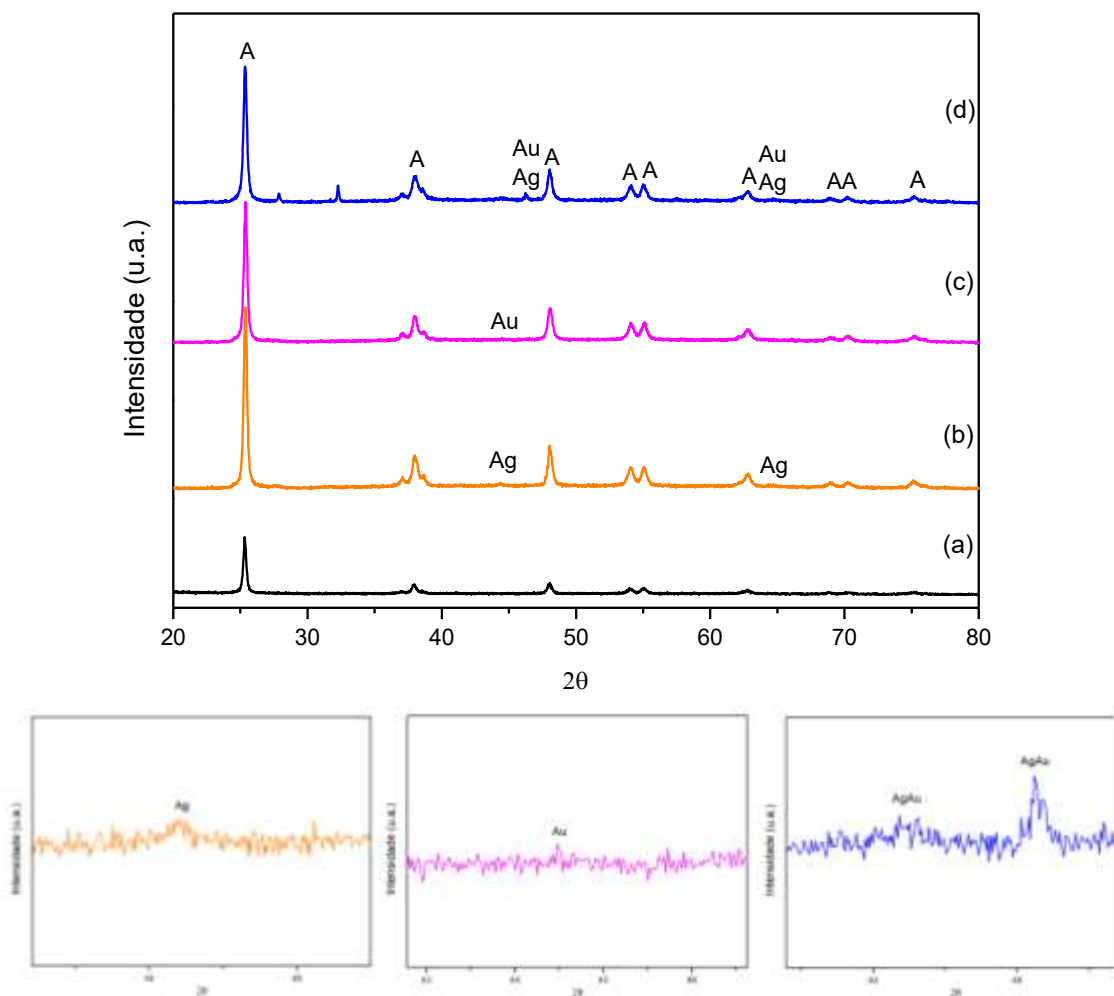
D é a dispersão, S_{ad} o diâmetro médio das nanopartículas, N_s o número de átomos superficiais e N_T o número total de átomos.

As nanopartículas monometálicas de Ag apresentam dispersão de 0,147 para o diâmetro 6,80 nm e 0,029 para o diâmetro 33,03 nm, enquanto que as monometálicas de Au 0,263 e a liga bimetálica Ag-Au 0,232; essa dispersão pode ser verificada nas micrografias. É possível observar que quanto maior o diâmetro, menos dispersas essas nanopartículas estão na superfície dos NTs. Espera-se com essa correlação que as nanopartículas menores e com uma dispersão maior apresentem uma maior eficiência fotocatalítica, como observado por Acqua (2017) e Ketchie *et.al* (2007).

5.2.3 Difração de Raios-X

Foram obtidos difratogramas para os fotocatalisadores sintetizados e adsorvidos com as nanopartículas mono e bimetálicas, apresentado na **Figura 32**. Observa-se que em todas as amostras sintetizadas o dióxido de TiO_2 está na fase cristalina anatase, e a identificação dos planos cristalinos já foi feita na seção 5.1 para o TiO_2 .

Figura 32 – Difratogramas para as amostras analisadas. (a) TiO_2 ; (b) NTs TiO_2 _NPs Ag1, (c) NTs TiO_2 _NPs Au2 e (d) NTs TiO_2 _NPB Ag1-Au2.



Os difratogramas da **Figura 32** (b), (c) e (d) correspondem aos fotocatalisadores adsorvidos com mono e bimetálicas de Ag e Au. Nos difratogramas obtidos, vale salientar que as reflexões de Bragg (2θ) iguais a $38,116^\circ$ (Ag) e $38,184^\circ$ (Au) foram sobrepostos pela reflexão de Bragg do TiO_2 , que também é identificado pela técnica em 2θ iguais a $37,014^\circ$, $37,847^\circ$ e $38,644^\circ$, o que pode ter ocasionado o aumento da intensidade. No

difratograma (b) estão identificados os picos em ângulos de Bragg (2θ) iguais a 44,277 e 64,426 que correspondem aos planos cristalinos (200) e (220), respectivamente, que são reflexões de Bragg para a prata cúbica de face centrada (ficha nº 04-0783, JCPDS). Na figura (c) foi identificado apenas uma reflexão de Bragg (2θ) igual a 44,392 correspondente ao plano cristalino (200) característico do ouro cúbico de face centrada (ficha nº 04-0784, JCPDS).

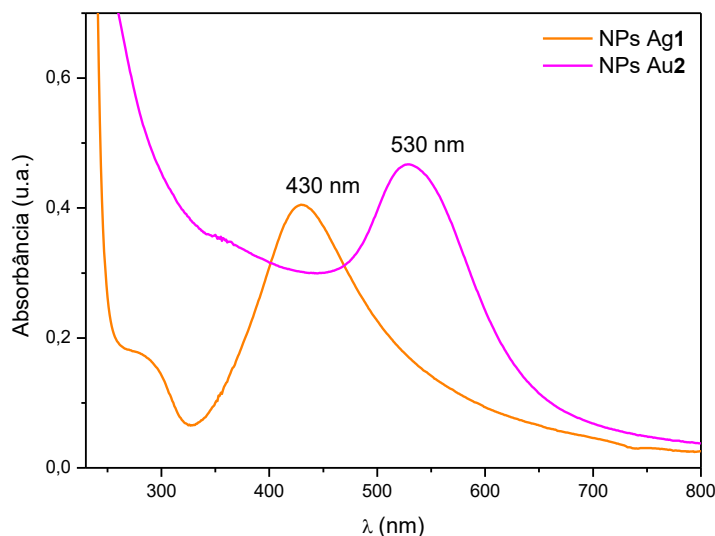
Na figura (d) para a liga bimetálica foi possível a identificação de duas reflexões de Bragg (2θ) iguais a 46,369 e 64,697. Devido ao fato dos parâmetros de redes para os dois metais serem muito próximos e por estar na forma de liga não foi possível afirmar quais os planos cristalinos para a liga formada, no primeiro pico identificado, notou-se um breve deslocamento em relação às reflexões analisadas para as amostras monometálicas e apresentadas nas fichas JCPDS; esse é o segundo pico de maior intensidade podendo evidenciar que a formação dessa liga fez com que o pico sofresse esse deslocamento. Neste difratograma também foram identificados dois picos em menor intensidade em ângulos de Bragg iguais a 27,90 e 32,29, que podem ser associados a resquícios do estabilizante citrato de sódio presentes na amostra.

Nessa análise de DRX, a quantidade de picos identificados para a amostra contendo apenas nanopartículas monometálicas de Au foi de apenas um, o que pode ser justificado devido à pequena concentração dessas nanopartículas na amostra, não sendo identificado pelo equipamento usado; porém, com técnicas mais sensíveis a concentrações menores, essa identificação foi possível (ICP e EDS).

5.2.4 Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa

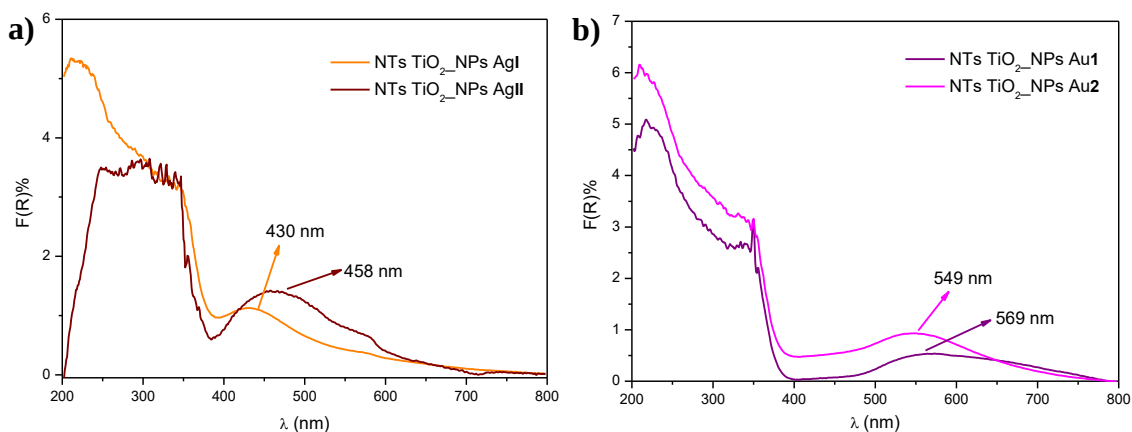
A **Figura 33** apresenta os espectros de absorção atômica para os coloides contendo as NPs de Ag e NPs de Au. É possível observar que ambos os espectros entrontram-se localizados na região visível do espectro eletromagnético ($400 < \lambda < 800$ nm). Apresentando um comprimento máximo de absorção para as nanopartículas de Ag de 430 nm e de 530 nm para as nanopartículas de ouro; esses espectros são bem definidos e com um pequeno estreitamento de bandas, indicando a formação de nanopartículas pequenas. Tais resultados obtidos estão condizentes com a literatura, que apresentam espectros obtidos de aproximadamente 410–420 nm para NPs de Ag e 550 nm para NPs Au (PATRA; GOPINATH, 2016).

Figura 33 – UV-Vis para os coloides de Ag e Au.



Na **Figura 34** têm-se a análise de Espectroscopia UV-vis no modo reflectância difusa para as diferentes amostras de TiO_2 adsorvido com NPs de Ag e Au. As amostras que contêm as nanopartículas metálicas de metais nobres apresentam bandas definidas nos comprimentos de onda em torno de 430-460 nm para a prata e de 540-560 nm para o ouro. Tais espectros de absorção atômica obtidos, nos respectivos comprimentos de onda, estão próximos dos valores apresentados para os coloides na **Figura 33**.

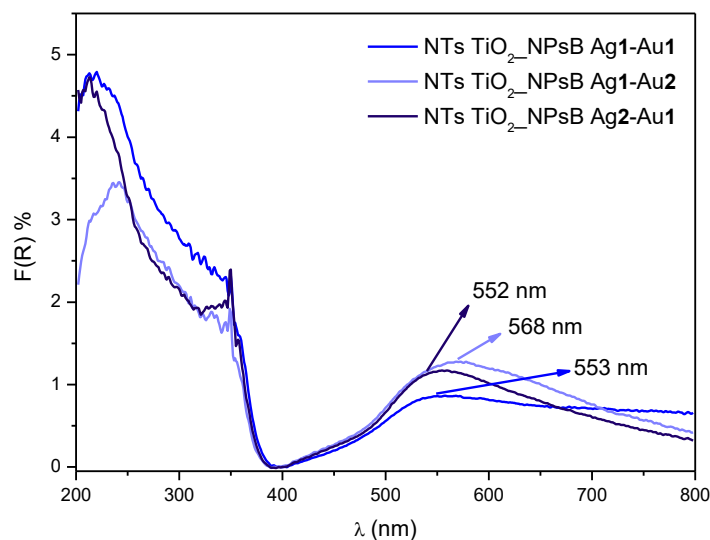
Figura 34 – Reflectâncias difusas nas diferentes proporções testadas. (a) NTs TiO_2 _NPs Ag, (b) NTs TiO_2 _NPs Au.



A **Figura 35** apresenta as análises de reflectância difusa para as amostras contendo nanopartículas bimetálicas de Ag-Au. Para as amostras com nanopartículas bimetálicas o comprimento de onda no qual a absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) ocorre irá depender composição Ag-Au. Isso é possível devido ao fato dessas nanopartículas possuírem

ressonância de plasmon de superfície, assim as NPs de Ag, Au e bimetálica Ag-Au absorvem radiações nos comprimentos de onda citados (MACHADO, 2012; PATRA; GOPINATH, 2016).

Figura 35 – Reflectâncias difusas nas diferentes proporções testadas. Amostras: NTs TiO₂_NPsB Ag-Au.



Na análise das curvas de reflectância difusa para as NPs bimetálicas de Ag-Au (**Figura 35**), é possível observar que seus espectros apresentam apenas uma única banda de absorção, que a depender das concentrações de Ag e Au utilizadas pode deslocar esses comprimentos de ondas máximos para comprimentos maiores, como apresentado na **Tabela 3**. Csapó (2012) e Mallin (2002) atribuem que a formação de uma única banda plasmônica de absorção pode caracterizar à formação de uma liga entre os dois metais (Ag-Au) ou a formação de uma camada muito fina do metal (ouro) sobre o core de prata, o que caracteriza a absorção dessa banda ser mais localizada no comprimento de onda característico para Au (~ 530 nm), pois o λ_{max} irá depender da composição da liga, é possível observar também uma maior intensidade no pico que pode nos levar a sugerir que a formação de nanopartículas menores.

Vale ressaltar que na **Figura 34 (a)**, a diferença entre as curvas Ag1 e Ag2, pode ser justificada pela preparação da amostra para análise, pois ao realizar a análise da amostra Ag2, o filme formado sobre o suporte não foi uniforme, e com isso o feixe de radiação ultrapassou o suporte (foi utilizado uma lâmina de vidro), o que provavelmente ocasionou esse deslocamento na intensidade.

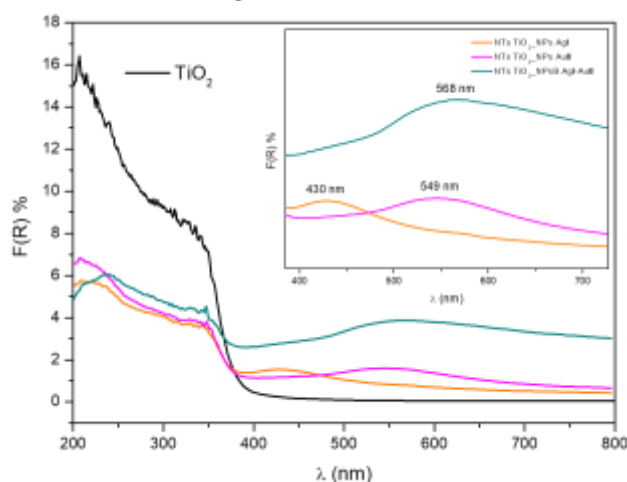
Os comprimentos de onda máximos obtidos estão descritos na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Alterações na posição dos picos de absorção NPs de Ag, Au e Ag-Au em função da quantidade de prata e ouro utilizados.

Amostra	$\lambda_{\max}$ Ag (nm)	$\lambda_{\max}$ Au (nm)	$\lambda_{\max}$ Ag-Au (nm)
NTs TiO ₂ _NPs Ag1	430	----	----
NTs TiO ₂ _NPs Ag2	458		
NTs TiO ₂ _NPs Au1	----	569	
NTs TiO ₂ _NPs Au2		549	
NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au1		----	547
NTs TiO ₂ _NPsB Ag2-Au1			552
NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2			568

Com a adsorção das nanopartículas, tanto monometálicas, quanto bimetálicas, foi possível observar na **Figura 36** que ocorre a diminuição da intensidade de radiação absorvida para comprimentos de onda do ultravioleta ($\lambda < 390$ nm) e uma leve inclinação, observação feita comparando com o espectro obtido apenas para a amostra contendo os NTs de TiO₂, comportamento também observado por Machado (2012). Esse comportamento pode ser justificado pela adição do metal que faz com que ocorra a absorção da radiação pela ressonância plasmônica de superfície do metal, o que ocasiona um ligeiro deslocamento para um comprimento de onda menor e uma diminuição da intensidade da radiação absorvida (LUNA *et al.*, 2016).

Figura 36 – Comparando as refletâncias. (--) NTs TiO₂, (--) NTs TiO₂_NPs Ag1, (--) NTs TiO₂_NPs Au2 e (--) NTs TiO₂_NPsB Ag1-Au2.



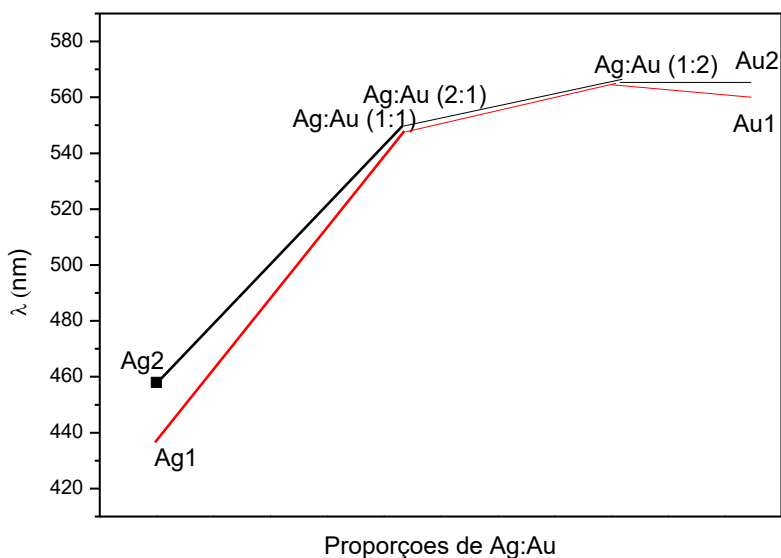
Apesar da síntese utilizada indicar a formação de “*Tadpole*” (“girino”, de acordo com DA SILVA *et al.*, 2015), neste trabalho a partir da análise de MET e pelo UV-Vis

no modo reflectância difusa, a amostra contendo nanopartículas bimetálica formada de Ag-Au, verificou-se que há a formação de uma liga. Moskovits et al. (2002) alerta para essa possibilidade de obtenção de morfologias diferentes, quando aborda que ao iniciar uma reação em que o precursor promova a formação de uma nanopartícula core-shell não necessariamente ao final da reação terá um core-shell como produto final.

Isso é possível, uma vez que se tenha condições apropriadas de oxi-redução, podendo ocorrer a dissolução parcial ou total da partícula zerovalente (template de sacrifício) e sua re-deposição como um dos componentes de uma liga, isso pode ser justificado devido as várias possibilidades de morfologias ao utilizar Ag e Au para formação de estruturas bimetálicas (THANH *et al.*, 2014).

Na **Figura 37** está apresentado um gráfico com comprimentos de onda máximos do UV-vis no modo reflêtancia difusa em função das variações de concentrações para as NPs bimetálicas Ag-Au.

Figura 37 – UV-vis no modo reflêtancia difusa com variações de concentração para as NPs mono e bimetálicas Ag-Au.



Analisando a **Figura 37**, é possível perceber que quando aumenta a concentração de Au nas bimetálicas, há um aumento no comprimento máximo de onda absorvido. Esse comportamento foi observado por Mallin e Murphy (2002), que ao aumentar as concentrações de Au é possível notar que a um crescimento dos comprimentos máximos de absorção, mesmo que para a amostra com concentração 2:1 este crescimento tenha sido mais discreto, ainda assim a um deslocamento dessa banda.

Em sua discussão Mallin e Murphy (2002) aponta que esse comportamento sugere que a medida que a concentração aumenta a uma maior formação de NPs, pois o Au co-reduz com Ag para formar nanopartículas de liga de prata-ouro. O crescimento linear em função do percentual de Au, sugere a formação da liga Ag-Au como identificado por Csapó *et al.* (2012), Mallin e Murphy (2002) e Moscovits *et al.* (2002) ao discutirem sobre a banda plasmônica de absorção observada para as ligas.

5.2.5 Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)

A análise de ICP-OES foi realizada com todas as amostras sintetizadas, e os resultados estão apresentados a seguir na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Valores de ICP-OES para as amostras estudadas neste trabalho.

Amostra	Massa Ag (mg)	Média Ag (%)	Volume Au (uL)	Média Au (%)
NTs TiO ₂ _NPs Ag1	20	3,416		
NTs TiO ₂ _NPs Ag2	40	8,460		
NTs TiO ₂ _NPs Au1			106	1,031
NTs TiO ₂ _NPs Au2			238	1,099
NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au1	20	1,606	106	1,946
NTs TiO ₂ _NPsB Ag2-Au1	40	1,925	106	2,276
NTs TiO ₂ _NPsB Ag1-Au2	20	1,301	238	4,757

Analisando os resultados obtidos na **Tabela 4**, podemos observar que para as amostras NTs TiO₂_NPs Ag1 e NTs TiO₂_NPs Ag2 houve um aumento da quantidade de prata (%), com o aumento da concentração em praticamente 2 vezes. Este resultado está de acordo com o comportamento esperado para essa situação. Nas amostras NTs TiO₂_NPs Au1 e NTs TiO₂_NPs Au2, esse comportamento não foi observado, o que nos leva a pensar em duas possibilidades: (i) a digestão do ouro não foi total, devido a percentagem de ouro ter sido muito pequena, e (ii) que independente da concentração colocada de ouro, após um momento da reação o sal de Au não reage mais para formar nanopartículas.

Quando comparamos as amostras bimetálicas (amostra NTs TiO₂_NPsB Ag1-Au1 e NTs TiO₂_NPsB Ag1-Au2) verificamos que os valores obtidos de prata para estas amostras são similares em torno de 1,6 % de Ag, valor este inferior ao verificado para a amostra NTs TiO₂_NPs Ag1. Este resultado mostra que a prata na síntese bimetálica está

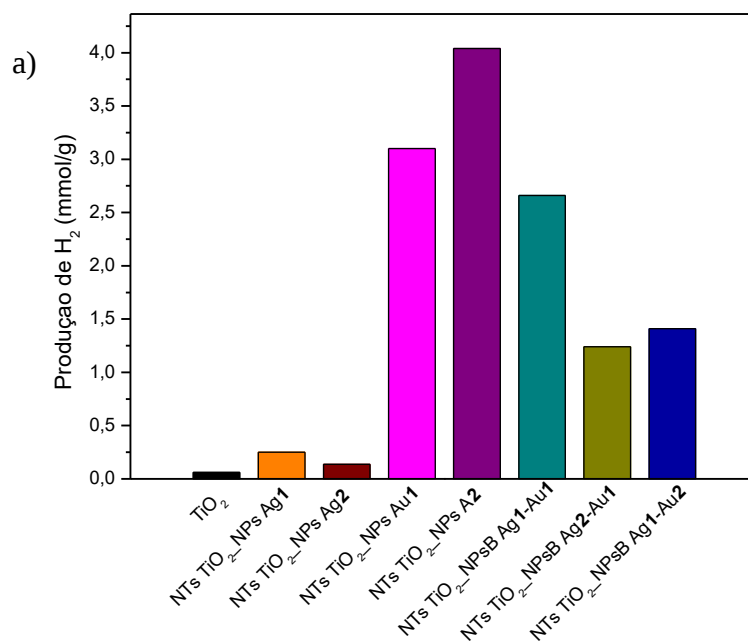
sendo consumida para redução do Au que apresentou na amostra NTs TiO₂_NPsB Ag1-Au1 o valor 1,95% de Au. Quando dobramos o valor de solução de ouro para 238uL (NTs TiO₂_NPsB Ag1-Au2) o valor do % Au aumenta para praticamente o dobro (4,76 %), com leve maior consumo da prata, devido a reação de substituição galvânica utilizada. Se utilizarmos este raciocínio para a amostra NTs TiO₂_NPs Ag2, o valor encontrado foi de 8,46 % de Ag e a amostra NTs TiO₂_NPsB Ag2-Au1 tem 1,9 % de Ag, mostrando que a prata está sendo consumida para redução do Au que apresentou nesta amostra NTs TiO₂_NPsB Ag2-Au1 o valor 2,28% de Au. Nesta análise feita nota-se que os valores encontrados de Au nas amostras sofrem pequenas alterações, o que pode ser explicado pelo método que foi utilizado para a digestão das amostras contendo ouro, podendo estas amostras não terem sido completamente digeridas.

5.3 FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

As medidas de fotogeração de hidrogênio, foram realizadas para todos os fotocatalisadores sintetizadas, utilizando glicerol como agente sacrifício em uma concentração 5% (v/v) (LALITHA *et al.*, 2010). Todas as medidas foram feitas em duplicata, para verificação da reprodutibilidade dos resultados obtidos, confirmado-se que todos os fotocatalisadores podem ser reproduzidos.

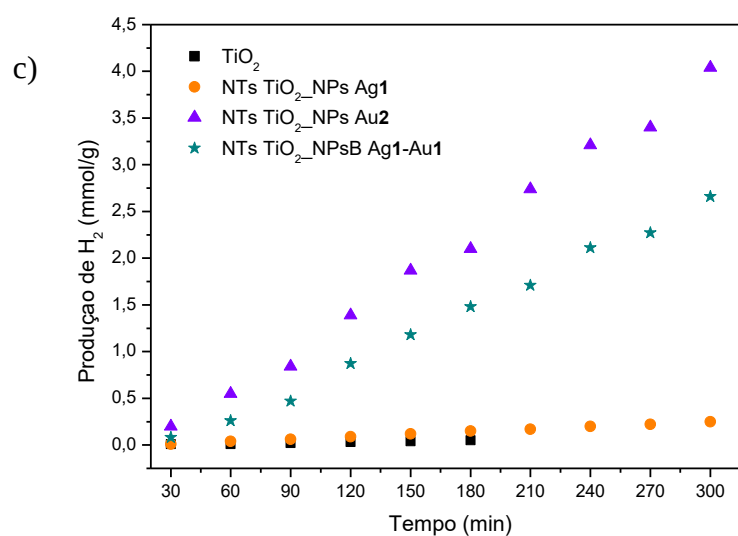
Estão apresentados na **Figura 38** gráficos comparativos com a geração de H₂ nas diferentes amostras sintetizadas com um tempo de irradiação ultravioleta-visível (1 sol) de 5 horas.

Figura 38 – Fotogeração de H_2 nas diferentes amostras analisadas. (a) Todas as produções feitas, (b) tabela com os valores de fotogeração de H_2 e (c) comparação entre os melhores resultados obtidos de fotogeração de H_2 .



b)

Amostra	H_2 (mmol/g)	Produção em relação aos NTs TiO_2
NTs TiO_2	0,06	1,0
NTs TiO_2 _NPs Ag1	0,25	4,2
NTs TiO_2 _NPs Ag2	0,14	2,3
NTs TiO_2 _NPs Au1	3,10	51,7
NTs TiO_2 _NPs Au2	4,04	67,3
NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au1	2,66	44,3
NTs TiO_2 _NPsB Ag2-Au1	1,24	20,7
NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2	1,41	23,5



Analisando os resultados obtidos, foi possível observar que todos os fotocatalisadores sintetizados apresentaram atividade fotocatalítica para a produção de H_2 , pois a adsorção de nanopartículas de Ag e Au em nanotubos de TiO_2 permitiu a diminuir a recombinação do par de elétrons/buracos e aumentou a eficiência fotocatalítica do material.

Observa-se que a amostra contendo somente os nanotubos de TiO_2 com as nanopartículas de prata não foi tão eficiente para a produção de H_2 . Na literatura está descrito que partículas maiores podem limitar a interface metal-suporte, podendo aumentar a recombinação elétron/buraco, devido à rápida cinética de recombinação do portador de carga e, portanto, possibilitar uma possível diminuição do H_2 fotogerado (ACQUA, 2017; PATRA; GOPINATH, 2016; YANG *et al.*, 2016). As reações de fotocatalise acontecem na superfície do semiconductor, sendo interessante que se tenha uma maior quantidade de sítios ativos para que essas reações aconteçam.

Por meio dos resultados obtidos na análise de MET, diâmetro médio das NPs de Ag e Au, o qual é apresentado nos histogramas da **Figura 29 (d)**, **Figura 30 (d)** e **Figura 31 (d)**, foi possível a identificação de uma estimativa do número máximo de sítios ativos nas NPs sintetizadas neste trabalho a partir do cálculo dos números mágicos. Permitindo calcular o número de átomos gerais (G_n) e o número de átomos da superfície da nanopartícula (S_n), usando as equações (8) e (9).

Na **Tabela 5** a seguir estão apresentados os números mágicos calculados para as amostras de NTs de TiO_2 com Ag1, Au2 e a bimetalica Ag1-Au2.

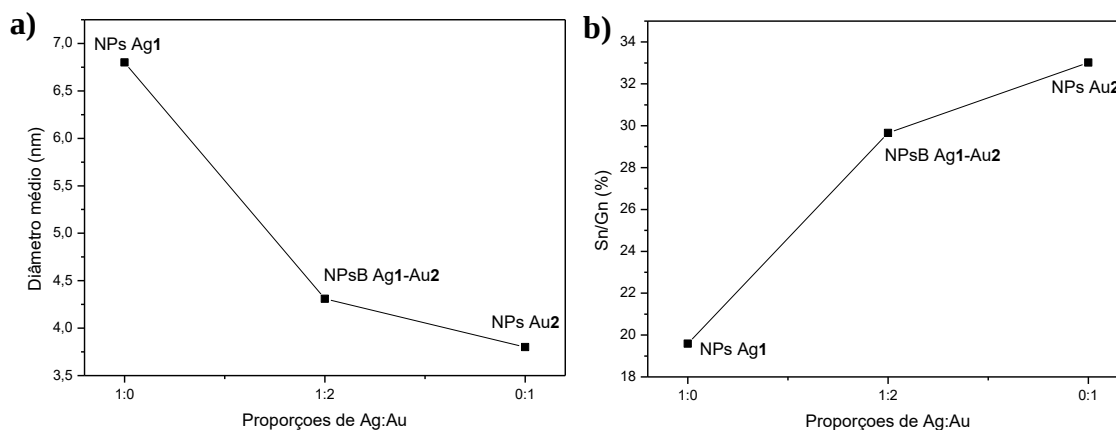
Tabela 5 – Cálculo dos números mágicos para obtenção do número total de átomos (G_n), números de átomos na superfície (S_n) e percentagem de S_n/G_n .

Amostra	Diâmetro (nm)	G_n	S_n	S_n/G_n (%)
NTs TiO_2 _NPs Ag1	6,80	9653,56	1891,47	19,59
	33,03	1106342,07	47247,14	4,27
NTs TiO_2 _NPs Au2	3,80	1694,60	559,48	33,02
NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2	4,31	2448,19	726,11	29,66

Na **Tabela 5**, é possível observar que o diâmetro da nanopartícula está diretamente ligado ao número total de átomos (G_n) e ao número de átomos superficiais (S_n) presentes nela. Relacionando-se os valores obtidos na tabela, podemos observar que quanto maior o diâmetro da nanopartícula maior será o G_n e S_n , porém o percentual de átomos superficiais disponíveis é menor ($S_n/G_n \cdot 100$), não tendo muitos sítios ativos, é o caso da

amostra de NTs TiO₂_NPs Ag1, fato relatado por Umpierre (2011) e Acqua (2017). Já nas nanopartículas menores, maior será a quantidade de sítios ativos presente nelas, já que o percentual de átomos superficiais é maior. O comportamento dessas características observadas para amostras está apresentado na **Figura 39**.

Figura 39 – Diâmetro médio e percentual de átomos superficiais em função da proporção Ag:Au. (a) Diâmetro médio x proporção e (b) Sn/Gn (%) x proporção Ag:Au.



Para os cálculos desenvolvidos, a amostra de NTs TiO₂_NPs Au2 apresentou um maior percentual de sítios ativos (33,02%), o que indica que sua atividade fotocatalítica pode ser favorecida por esta característica. Já que uma maior quantidade de átomos superficiais nessas nanopartículas de Au está disponível para se ligar ao TiO₂, podendo assim diminuir a recombinação do par elétron/buraco e ter uma maior eficiência para a produção de H₂, como observado por Acqua (2017).

Com exceção das NPs de Ag da segunda população de diâmetro médio de 33,03 nm, as demais amostras sintetizadas e para as quais foi realizado o cálculo dos números mágicos (NTs TiO₂_NPs Ag1, NTs TiO₂_NPs Au2 e NTs TiO₂_NPsB Ag1-Au2), apresentaram NPs com diâmetros médios inferiores a 10 nm. Isso implica que essas nanopartículas adsorvidas aos NTs de TiO₂ irão melhorar sua atividade fotocatalítica, se for comparado com a produção de H₂ apenas dos NTs de TiO₂. Não foi possível calcular os números mágicos para as demais amostras, pois não foram feitas análises de MET, não sendo possível o cálculo para estimativa do diâmetro médio das nanopartículas.

As duas populações de tamanhos da amostra contendo a concentração Ag1 parecem ser responsáveis pela diminuição da atividade fotocatalítica, sendo obtido até nanopartículas com diâmetro médio de 33 nm o que pode prejudicar a fotogeração de H₂,

resultado que corrobora com o que foi obtido nos números mágicos, quando foi apresentado que nanopartículas maiores contém uma quantidade menor de sítios ativos. Com o aumento da concentração de Ag ($6,30 \text{ mMol L}^{-1} [\text{Ag}_2]$), a fotogeração de H_2 foi ainda menor; isso pode ser justificado pela formação de aglomerados, podendo ter sido obtido até diâmetros maiores nessa condição.

Yang *et al.* (2016) trazem em sua abordagem que nanopartículas monometálicas de prata possuem diversas características que poderiam ser consideradas como um bom candidato para atividade fotocatalítica, como por exemplo, sua função trabalho e condutividade eletrônica com um potencial de redução mais negativo para capturar elétrons fotogerados do que o de Au. Contudo no estudo realizado (Yang *et al.*, 2016) foi observado que as NPs de Ag exibem comportamento não seletivo para reações de redução, o que justifica a baixa fotogeração de H_2 usando nanopartículas metálicas de Ag.

A partir das produções de H_2 realizadas, obteve-se resultados que contrariam as expectativas, uma vez que era esperado que a liga bimetálica tivesse uma excelente atividade fotocatalítica superior ao fotocatalisador de TiO_2 adsorvido com as nanopartículas monometálicas, o que não foi observado com os resultados obtidos. A liga bimetálica apresentou desempenho inferior que para a amostra que continha apenas nanopartículas de Au. A nanopartícula monometálica teve um desempenho superior a todas as amostras sintetizadas, o que mostra que ela foi mais eficiente como receptor de elétrons e diminui a recombinação elétron/buraco, aumentando a eficiência de produção de H_2 em 67,3 vezes em relação ao TiO_2 puro, correspondendo a $4,04 \text{ mmol.g}^{-1}$ de fotogeração de H_2 . Yang *et al.* (2016) trazem esse comportamento em seu trabalho, o qual ao ser adicionado Ag para a formação da nanopartícula bimetálica ocasionou a diminuição da atividade fotocatalítica.

A amostra NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au1 apresentou a terceira maior produção de H_2 para um total de 5 horas de reação, visto que houve um equilíbrio entre as menores concentrações de prata e ouro, e com isso um melhor resultado de fotogeração de H_2 em relação as demais bimetálicas. Esse resultado pode estar relacionado as ligas formadas nessas condições apresentarem menores diâmetros e uma melhor dispersão sobre a superfície do nanotubo de dióxido de titânio, se levarmos em consideração as caracterizações realizadas para a amostra NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2 e adotar que seria uma tendência de comportamento.

Esse comportamento está diretamente ligado à capacidade que essas nanopartículas tem em servir como sítios ativos para melhorar a eficiência fotocatalítica.

Os resultados já estudados até então corroboram com os resultados obtidos na fotogeração de H_2 . A **Tabela 6** traz uma relação das propriedades estudadas.

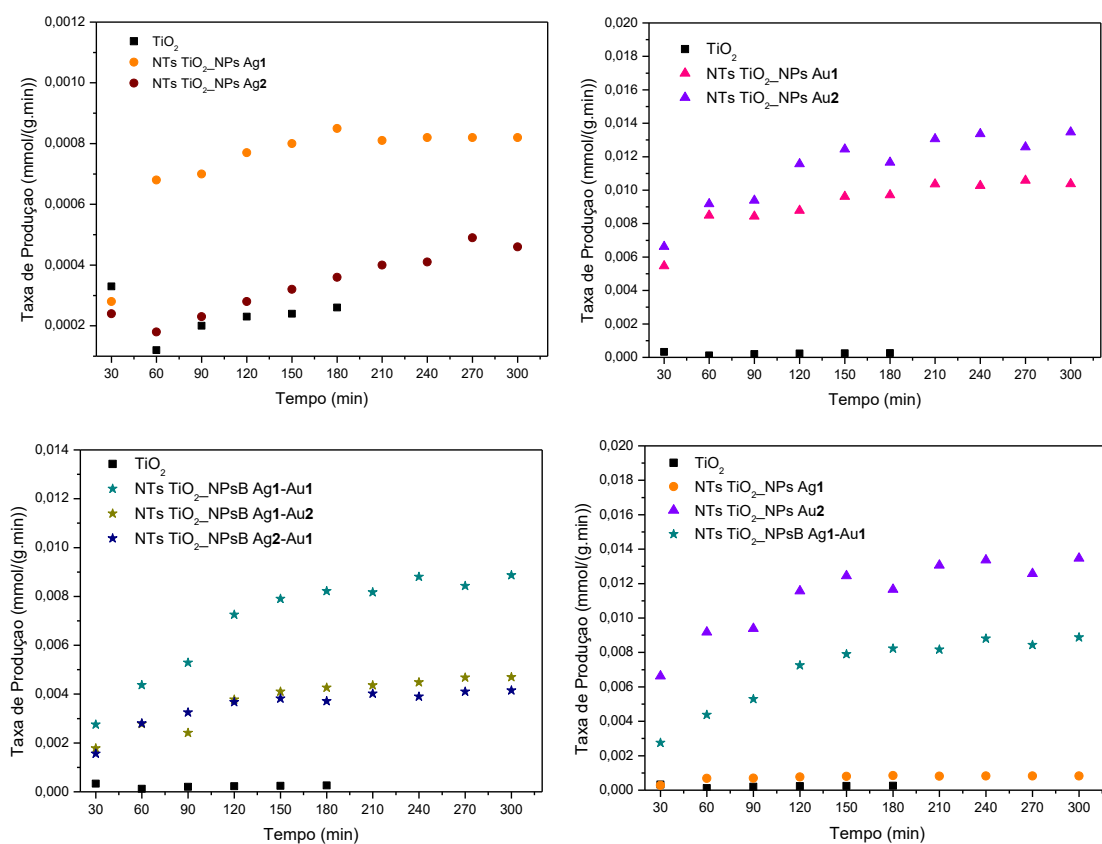
Tabela 6 – Relação entre propriedades morfológicas e estruturais de alguns catalisadores sintetizados.

Amostra	Diâmetro (nm)	Dispersão	Sn/Gn (%)	Produção de H_2 (mmol g^{-1})
NTs TiO_2	93,1	-	-	0,06
NTs TiO_2 _NPs Ag1	6,80	0,147	19,59	0,25
	33,03	0,029	4,27	
NTs TiO_2 _NPs Au2	3,80	0,263	33,02	4,04
NTs TiO_2 _NPsB Ag1-Au2	4,31	0,232	29,66	2,66

Analizando os resultados apresentados na tabela acima e relacionando com os resultados de fotogeração de H_2 , têm-se que as amostras que apresentam menor diâmetro das nanopartículas apresentam maior atividade fotocatalítica, como é o caso do fotocatalisador adsorvido com a monometálica de Au, devido sua maior dispersão e a possibilidade de ter uma maior quantidade de sítios ativos para atuar minimizando a recombinação do par elétron/buraco. A adsorção de átomos de prata mostrou-se ineficiente, tanto nos nanotubos de TiO_2 adsorvido com as nanopartículas monometálicas quanto na forma de liga bimetálica.

As taxas de produção auxiliam para uma estimativa de quando o fotocatalisador estabiliza sua produção de H_2 , essas taxas foram obtidas a partir da divisão do valor obtido da produção de H_2 dividido pelo tempo correspondente a esse valor. Na **Figura 40** é possível observar que em média as produções de H_2 se estabilizaram em 3 horas de reação e a taxa já permanece constante.

Figura 40 – Taxa de Fotogeração de H_2 nas diferentes amostras analisadas. (a) NTs TiO_2 _NPs Ag, (b) NTs TiO_2 _NPs Au, (c) NTs TiO_2 _NPsB Ag-Au e (d) comparação entre os melhores resultados obtidos.



6 CONCLUSÃO

Neste trabalho a proposta de síntese de estruturas nanotubulares de dióxido de titânio, por anodização, foi alcançada, conforme mostraram os resultados obtidos pelas análises de MEV, Refletância difusa e DRX, sendo obtidas estruturas ordenadas e bem definidas do óxido na fase cristalina anatase, mais indicada para aplicação fotocatalítica (FEIL, 2009; LALITHA *et al.*, 2010), embora a dificuldade em obter o óxido solto do substrato (Ti) devido ao baixo rendimento reacional, foi possível o desenvolvimento deste trabalho.

Para os fotocatalisadores obtidos com adsorção de nanopartículas mono e bimetalicas de Ag e Au resultaram nanopartículas esféricas e, em sua maioria, com diâmetros menores que 10 nm. Contudo, reações *insitu* apresentaram uma dificuldade por não proporcionar uma boa homogeneidade e alta reprodutibilidade dessas nanopartículas. Com o estudo realizado e as caracterizações obtidas, chegou-se à conclusão através das micrografias de MET e as análises de refletância difusa que nanopartículas bimetalicas obtidas podem ser ligas Ag-Au, e não “tadpole” como proposto pela síntese de Silva *et al.* (2015) utilizada inicialmente.

A fotogeração de H₂ obteve resultados satisfatórios utilizando os fotocatalisadores adsorvidos com nanopartículas que atuam como co-catalisadores, especialmente nanopartículas monometálicas de Au, em que a eficiência fotocatalítica foi 45 vezes superior se comparado a fotogeração apenas com os NTs de TiO₂ puros. Foi possível concluir que a adsorção de nanopartículas de Ag ao sistema desenvolvido mostrou ser ineficaz, ao passo que essa adsorção apresentou uma fotogeração de H₂ inferior e que atrapalhou o desenvolvimento fotocatalítico do ouro, já que as nanopartículas de Au mostraram ser autosuficientes para fotogeração de H₂ catalítico.

De maneira geral, os fotocatalisadores desenvolvidos com adsorção de co-catalisadores metálicos apresentaram atividade fotocatalítica, e usando um simulador de radiação solar e mesmo submetidos a longos períodos de irradiação (5 horas) apresentam uma boa estabilidade na solução de sacrifício.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

Caracterização de todas as amostras nas técnicas sugeridas e repetição para a reflectância difusa da amostra contendo a concentração maior de Ag ($6,30 \text{ mMolL}^{-1}$).

Fazer um estudo a partir das análises de XPS (espectroscopia fotoeletrônica de Raios X), podendo este estudo fornecer informações sobre a composição elementar da superfície no material desenvolvido.

Associado à análise de XPS, realizar as demais caracterizações para amostras as amostras bimetálicas, de forma a fazer o estudo da lei de Vegard, ao qual irá confirmar se o material obtido foi realmente uma liga metálica Ag-Au. De maneira geral, a lei de Vegard se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de diferentes átomos ou íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária varia linearmente com a concentração dos elementos e isso constitui o comportamento de liga.

Estudo detalhado do mecanismo de reação entre a Ag e Au.

Realizar ensaios fotocatalíticos utilizando o filtro visível, para avaliar o efeito da fotogeração de H_2 no visível, produzido pela adsorção das nanopartículas mono e bimetálicas de Ag-Au.

REFERÊNCIAS

- ACQUA, N. D. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de filmes finos poliméricos nanoestruturados suportados em substrato flexível. 2017. 103f. **Tese** (Engenharia e Ciência dos Materiais). Caxias do Sul-RS: Universidade de Caxias do Sul.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª edição. Porto Alegre-RS: Bookman, 2012.
- BONATTO, F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS FORMADAS PELA ANODIZAÇÃO DE TITÂNIO. 2009. 110 f. **Dissertação** (Ciência dos Materiais). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciencia e Engenharia de materiais: Uma introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro – RJ: LTC, 2002.
- CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. **ChemCatChem**, v. 9, n. 9, p. 1523–1544, 2017.
- COSTA, J. C. S.; CORIO, P.; ROSSI, L. M. Catalytic oxidation of cinnamyl alcohol using Au–Ag nanotubes investigated by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Nanoscale**, v. 7, p. 8536–8543, 2015.
- COSTA, J. C. S.; GONÇALVES, R. V.; TEIXEIRA-NETO, E.; ROSSI, L. M. Temperature-Driven Restructuring of Silver on AuAg Porous Nanotubes: Impact on CO Oxidation. **ChemistrySelect**, v. 2, p. 660–664, 2017.
- COSTA, J. C. S. Desenvolvimento de sensores nanoestruturados para análises químicas por meio de técnicas espectroscópicas. 2012. 142f. **Tese** (Química). São Paulo-SP: Universidade de São Paulo.
- COSTA, N. J. S. Catalisadores nanoparticulados de níquel e níquel-paládio obtidos a partir de precursores organometálicos. 2012. 173 f. **Tese** (Química). São Paulo-SP: Universidade de São Paulo.
- CSAPÓ, E.; OSZKÓ, A.; VARGA, E.; JUHÁSZ, A.; BUZÁS, N.; KORÖSI, L.; MAJZIK, A.; DÉKÁNY, I. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core (Ag)–shell (Au) nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 415, p. 281–287, 2012.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre - RS: EDIPUCRS, 2007.

FEIL, A. F.; MIGOWSKI, P.; SCHEFFER, F. R.; PIEROZAN, M. D.; CORSETTI, R. R.; RODRIGUES, M.; PEZZI, R. P.; MACHADO, G.; AMARAL, L.; TEIXEIRA, S. R.; WEIBEL, D. E.; DUPONT, J. Growth of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: Photocatalysts for hydrogen production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1359–1365, 2010.

FEIL, A. F. Nanoestruturas de óxidos de Al e Ti obtidas a partir do processo de anodização: Fabricação, caracterização e aplicações. 2009. 111 f. **Tese** (Ciência dos Materiais). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 1–9, 2014.

FU, J.; CAO, S.; YU, J. Dual Z-scheme charge transfer in TiO₂–Ag–Cu₂O composite for enhanced photocatalytic hydrogen generation. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 2, p. 124–133, 2015.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–, 1972.

GE, M.; CAO, C.; HUANG, J.; LI, S.; CHEN, Z.; ZHANG, K.; AL-DEYAB, S. S.; LAI, Y. A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 18, p. 6772–6801, 2016.

GHOLIPOUR, M. R.; CAO-THANG DINH; BÉLAND, F.; TRONG-ON DO. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. **Nanoscale**, v. 7, n. 18, p. 8187–8208, 2015.

GONÇALVES, R. V. Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: Um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio. 2012. 137 f. **Tese** (Física). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HARI, M.; JOSEPH, S. A.; MATHEW, S.; RADHAKRISHNAN, P.; NAMPOORI, V. P. N. Band-gap tuning and nonlinear optical characterization of Ag:TiO₂ nanocomposites. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 074307, 2012.

IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A.; KOUTZAROVA, T.; VERTRUYEN, B. Characterization of nanostructured TiO₂:Ag films: structural and optical properties. **Journal of Physics: Conference Series** 764, n.012019, p. 1-7, 2016.

KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 2, p. 264–273, 2007.

KITTEL, C. **Física do Estado Sólido**. 8ª edição. Rio de Janeiro – RJ: LTC, 2006.

KILINÇ, N.; ŞENNIK, E.; ÖZTÜRK, Z. Z. Fabrication of TiO₂ nanotubes by anodization of Ti thin films for VOC sensing. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 3, p. 953–958, 2011.

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

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 4ª edição. Edgard Blucher, 1999.

LEUNG, D. Y. C.; FU, X.; WANG, C.; NI, M.; LEUNG, M. K. H.; WANG, X.; FU, X. Hydrogen production over titania-based photocatalysts. **ChemSusChem**, v. 3, n. 6, p. 681–694, 2010.

LUNA, A. L.; NOVOSELTCEVA, E.; LOUARN, E.; BEAUNIER, P.; KOWALSKA, E.; OHTANI, B.; VALENZUELA, M. A.; REMITA, H.; COLBEAU-JUSTIN, C. Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 191, p. 18–28, 2016.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2015.

MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 1–2, p. 3–18, 2007.

MACHADO, G. J. Otimização de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂+Au para produção de H₂. 2012. 86 f. **Dissertação** (Ciência dos Materiais). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237–268, 2011.

MALLIN, M. P.; MURPHY, C. J. Solution-Phase Synthesis of Sub-10nm Au–Ag Alloy Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 2, n. 11, p. 1235–1237, 2002.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da Água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.

MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M.; MAHAJAN, V. K.; RAJA, K. S. A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonoelectrochemical method and its

application for photoelectrochemical splitting of water. **Journal of Catalysis**, v.246(2), p. 362–369, 2007.

MOSKOVITS, M.; SRNOVÁ-ŠLOUFOVÁ, I.; VLČKOVÁ, B. Bimetallic Ag–Au nanoparticles: Extracting meaningful optical constants from the surface-plasmon extinction spectrum. **Journal of Chemical Physics**, v.116, n.23, p. 10435-10446, 2002.

MOYA, J. R. G. Nanotubos de TiO₂ Sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise. 2016. 113 f. **Tese** (Química). Recife-PE: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2016.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NDIEGE, N.; CHANDRASEKHARAN, R.; RADADIA, A. D.; HARRIS, W.; MINTZ, E.; MASEL, R. I.; SHANNON, M. A. Synthesis, characterization, and photoactivity of Ta₂O₅-grafted SiO₂ nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 27, p. 7685–7693, 2011.

NIU, K.-Y.; KULINICH, S. A.; YANG, J.; ZHU, A. L.; DU, XI-WEN. Galvanic replacement reactions of active-metal nanoparticles. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 14, p. 4234–4241, 2012.

NUNES, A. P. B. Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados. 2011. 81 f. **Dissertação** (Ciência dos Materiais). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

OMIDVAR, H.; GOODARZI, S.; SEIF, A.; AZADMEHR, A. R. Influence of anodization parameters on the morphology of TiO₂ nanotube arrays. **Superlattices and Microstructures**, v. 50, n. 1, p. 26–39, 2011.

PAOLA, A. D.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, p. 36–73, 2013.

PATRA, K. K.; GOPINATH, C. S. Bimetallic and Plasmonic Ag–Au on TiO₂ for Solar Water Splitting: An Active Nanocomposite for Entire Visible-Light-Region Absorption. **ChemCatChem**, v. 8, n. 20, p. 3294–3311, 2016.

r

RADECKA, M.; REKAS, M.; TRENCZEK-ZAJAC, A.; ZAKRZEWSKA, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. **Journal of Power Sources**, v.181, p. 46–55, 2008.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011.

SAVARIS, I. D. Avaliação de Parâmetros do Processo de Anodização na Obtenção de Nanotubos de Óxido de Titânio (TiO₂). 2014. 102 f. **Dissertação** (Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SCHEFFER, F. R. Síntese verde de fotocatalisadores nano-estruturados com aplicação em fotogeração de hidrogênio, degradação de poluentes orgânicos e atividade bactericida. 2014. 112 f. **Dissertação** (Ciência de Materiais). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4ª edição. Porto Alegre-RS: Bookman, 2008.

SIEVERS, N. V. Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO₂ e Ag/TiO₂ suportados em vidro. 2014. 122 f. **Dissertação** (Engenharia Química). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SILVA, A. G. M.; LEWIS, E. A.; RODRIGUES, T. S.; SLATER, T. J. A.; ALVES, R. S.; HAIGH, S. J.; CAMARGO, P. H. C. Surface Segregated AgAu Tadpole-Shaped Nanoparticles Synthesized Via a Single Step Combined Galvanic and Citrate Reduction Reaction. **Chemistry a European Journal**, v. 21, p. 12314 –12320, 2015.

SILVA, P. M. Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água: desenvolvimento de novas metodologias de deposição de cocatalisadores metálicos. 2013. 124 f. **Tese** (Química). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SILVA, T. A. Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO₂ modificado com nitrogênio e prata. 2015. 120 f. **Dissertação** (Química). Uberlândia – MG: Universidade Federal de Uberlândia.

SILVA, W. L. Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais. 2012. 100 f. **Dissertação** (Engenharia Química). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

za

SREEKANTAN, S.; SAHARUDIN, K. A.; LOCKMAN, Z.; TZU, T. W. Fast-rate formation of TiO₂ nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis. **Nanotechnology**, v. 21, p. 1-8, 2010.

TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, v. 5, n. 8, p. 721–729, 1970.

TEO, B. K; SLOANE, N. J. A. Magic Numbers in Polygonal and Polyhedral Clusters Boon. **Inorg. Chem.**, n. 24, p. 4545–4558, 1985.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.

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

TSUJI, M.; MATSUO, R.; JIANG, P.; MIYAMAE, N.; UEYAMA, D.; NISHIO, M.; HIKINO, S.; KUMAGAE, H.; KAMARUDIN, K. S. N.; TANG, X. L. Shape-Dependent Evolution of Au@Ag Core-Shell Nanocrystals by PVP-Assisted N,N-Dimethylformamide Reduction. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2528–2536, 2008.

TUNC, I.; BRUNS, M.; GLIEMANN, H.; GRUNZE, M.; KOELSCH, P. Bandgap determination and charge separation in Ag@TiO₂ core shell nanoparticle films. **Surface and Interface Analysis**, v.42, p. 835–841, 2010.

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

VALENTI, M.; VENUGOPAL, A.; TORDERA, D.; JONSSON, M. P.; BISKOS, G.; SCHMIDT-OTT, A.; SMITH, W. A. Hot Carrier Generation and Extraction of Plasmonic Alloy Nanoparticles. **ACS Photonics**, v. 4, n. 5, p. 1146–1152, 2017.

VAZ, M. O. Síntese caracterização de nanotubos de óxidos e oxinitretos de tântalo para geração de hidrogênio através fotólise da água. 2016. 78 f. **Dissertação** (Ciência de Materiais). Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

WENDLER, A. M. Nanoestruturas bimetálicas e ocas: Controlando forma, composição, e estrutura para aplicações em catálise. 2016. 184 f. **Tese** (Química). São Paulo-SP: Universidade de São Paulo.

YANG, Q.; JONES, W.; WELLS, P. P.; MORGAN, D.; DONG, L.; HU, B.; DIMITRATOS, N.; DONG, M.; BOWKER, M.; BESENBACHER, F.; SU, R.; HUTCHINGS, G. Exploring the mechanisms of metal co-catalysts in photocatalytic reduction reactions: Is Ag a good candidate? **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 213–220, 2016.

ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MARCHELEK, M.; DIAK, M.; GRABOWSKA, E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 80–107, 2016.

ZALLEN, R.; MORET, M. P. The optical absorption edge of brookite TiO₂. **Solid State Communications**, v. 137, p. 154–157, 2006.

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

ANEXO A – TiO₂ ANATASE EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2 θ .

PCPDFWIN

PDF # 894921, Wavelength = 1.54060 (Å)

89-4321

Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 79.90

Volume(CD): 135.54

Dx: 3.915

Dm:

Sys: Tetragonal

Lattice: Body-centered

S.G.: I4₁/amd [141]

Cell Parameters:

a: 3.777

b:

c: 9.501

α:

β:

γ:

M_{corr}: 5.04

Rad: CuKα1

Lambda: 1.54060

Filter:

d_{sp}: calculated

ICSD #: 076173

Mineral Name:

Anatase syn

TiO₂

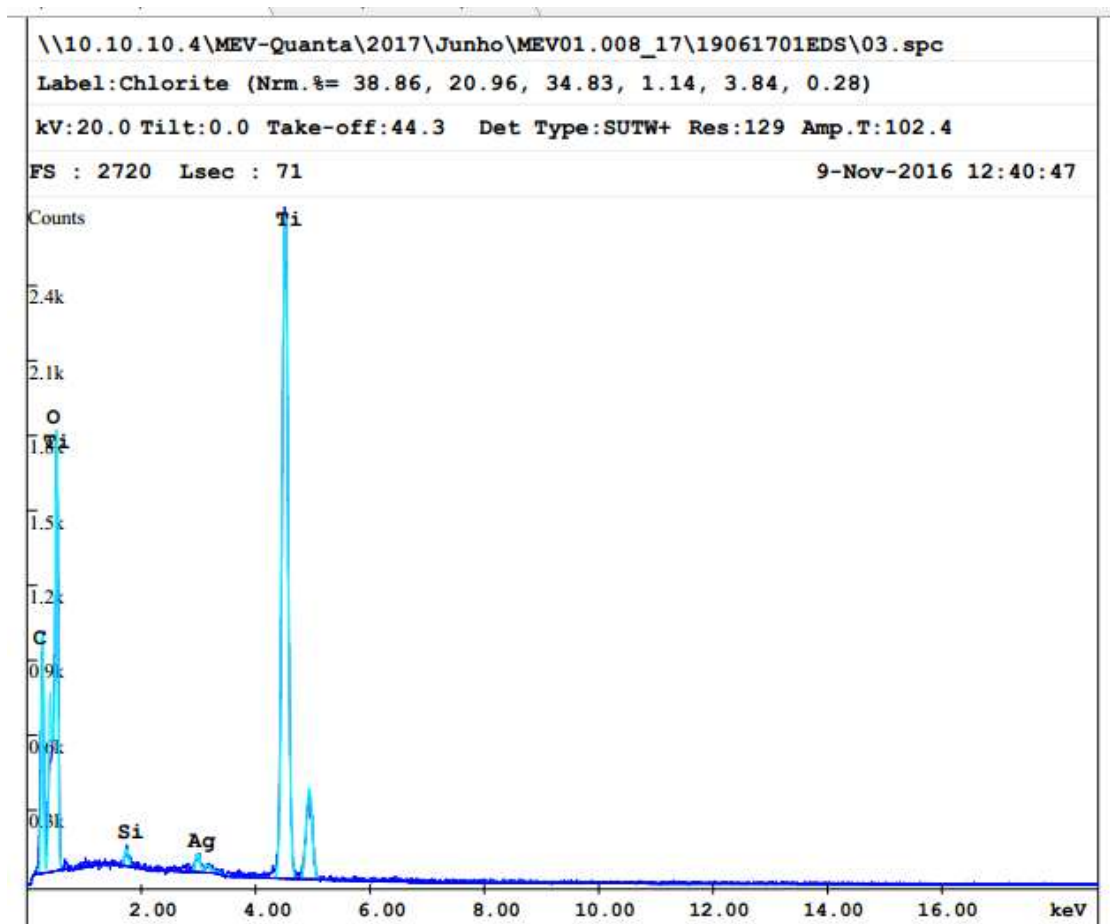
Titanium Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Legrand, C., Delville, J. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 236, 944 (1953)

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
25.256	999	1	0	1	38.644	69	1	1	2	55.186	135	2	1	1
37.014	49	1	0	3	48.145	221	2	0	0	62.242	19	2	1	3
37.647	159	0	0	4	53.974	138	1	0	5	62.812	88	2	0	4

**ANEXO B – ANÁLISE DE EDS DA AMOSTRA NTs TiO₂_NPs Ag1 e
RESULTADO DO EDX (QUANTIFICAÇÃO).**



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

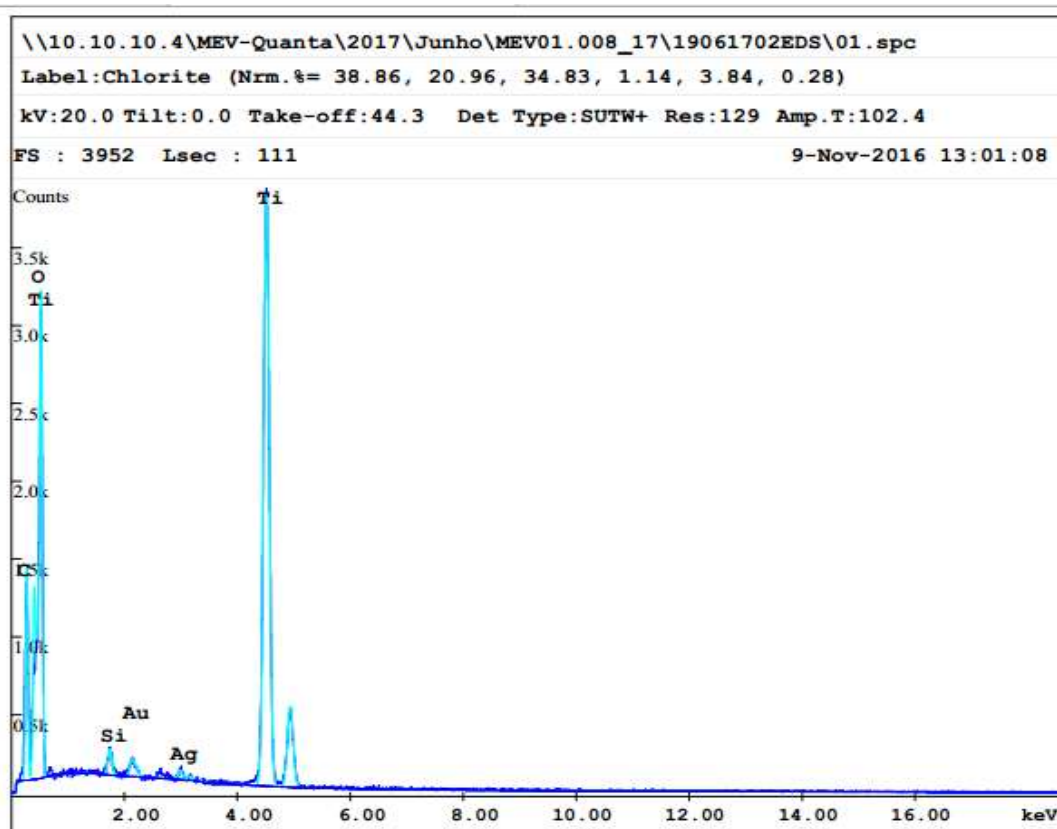
Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	19.83	32.91	0.0842	1.0708	0.3964	1.0007
O K	40.88	50.94	0.0643	1.0528	0.1495	1.0000
SiK	0.39	0.28	0.0029	1.0089	0.7381	1.0035
AgL	1.35	0.25	0.0124	0.8055	1.1002	1.0422
TiK	37.56	15.63	0.3395	0.8954	1.0097	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	61.06	3.74	1.61	16.31
O K	116.41	4.60	1.14	25.31
SiK	6.58	9.28	9.03	0.71
AgL	8.61	7.53	6.69	1.14
TiK	374.44	4.28	0.62	87.56

**ANEXO C – ANÁLISE DE EDS DA AMOSTRA NTs TiO₂_NPsB Ag1-Au2 e
RESULTADO DO EDX (QUANTIFICAÇÃO).**



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	18.75	30.88	0.0771	1.0688	0.3847	1.0007
O K	43.75	54.11	0.0732	1.0509	0.1592	1.0000
SiK	0.63	0.44	0.0047	1.0070	0.7398	1.0030
AuM	1.59	0.16	0.0131	0.7089	1.1654	1.0011
AgL	0.76	0.14	0.0069	0.8041	1.0875	1.0358
TiK	34.52	14.26	0.3107	0.8938	1.0065	1.0003
Total	100.00	100.00				

\\10.10.10.4\MEV-Quanta\2017\Junho\MEV01.008_17\19061702EDS\01.spc

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	56.83	4.25	1.35	13.38
O K	134.61	4.90	0.85	27.45
SiK	10.71	9.08	4.76	1.18
AuM	8.70	9.21	5.68	0.95
AgL	4.86	8.11	8.96	0.60
TiK	348.22	4.66	0.52	74.70

ANEXO D – PRATA CÚBICA EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2 θ .

04-0783		Wavelength= 1.54056					i
Ag	2 θ	Int	h	k	l		
Silver	38.116	100	1	1	1		
	44.277	40	2	0	0		
	64.426	25	2	2	0		
	77.472	28	3	1	1		
	81.537	12	2	2	2		
Silver-3C, syn							
Rad.: CuK α	λ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor.: 5.20					
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 23 (1963)							
Sys.: Cubic		S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.0862	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp: 960.6			
Ref: Ibid.							
Dx: 10.501		Dm: 10.500	SS/FOM: F g = 65(.0153 , 9)				
cc:	$\eta\omega\beta$: 0.181	cy:	Sign: 2V:				
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, II, 17							
Color: Light gray metallic							
Pattern taken at 27 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-22-4. Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu. Purity >99.999%. Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: RR2Re=94.1, Disp.=18, VHN100=55-63, Color values .314, .321, 94.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 107.87. Volume[CD]: 68.23.							



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

- Prata cúbica em função Da distância interplanar.

04-0783		Wavelength= 1.54056					i
Ag	d(A)	Int	h	k	l		
Silver	2.359	100	1	1	1		
	2.044	40	2	0	0		
	1.445	25	2	2	0		
Silver-3C, syn	1.231	26	3	1	1		
	1.1796	12	2	2	2		
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:	1.0215	4	4	0	0		
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 5.20	.9375	15	3	3	1		
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 23 (1963)	.9137	12	4	2	0		
	.8341	13	4	2	2		
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)						
a: 4.0862	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp: 960.6			
Ref: Ibid.							
Dx: 10.501	Dm: 10.500	SS/FOM: F g = 65(.0153 , 9)					
ω :	$\eta\omega\beta$: 0.181	$\omega\gamma$:	Sign: 2V:				
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, II, 17							
Color: Light gray metallic							
Pattern taken at 27 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-22-4. Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu. Purity >99.999%. Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: RR2Re=94.1, Disp.=16, VHN100=55-63, Color values .314, .321, 94.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 107.87. Volume[CD]: 68.23.							



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

