

INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PRATA E OURO SOBRE PENTÓXIDO DE TÂNTALO NA FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Raíssa Kássia Dos Santos (UNINASSAU) E-mail: raissa.kassia.23@hotmail.com

Letícia Bazante Velôzo de Sales (UFPE) E-mail: leticia_bazante@hotmail.com

Giovanna Machado (UFRGS) E-mail: giovanna.machado@cetene.gov.br

Noelia Del Valle Franco Rondon (UFRGS) E-mail: noeliaf@yahoo.com

Iury Sousa e Silva (UNINASSAU/Grupo Ser Educacional) E-mail: iurysousa88@gmail.com

Resumo: O hidrogênio vem sendo considerado o combustível do futuro. De acordo com isso, o trabalho teve como objetivo de sintetizar cocatalisadores sobre a superfície do pentóxido de tântalo comercial, para melhorar a sua eficiência na atividade fotocatalítica para a geração de H_2 . O estudo sobre as nanopartículas bimetálicas de Au e Ag tem recebido grande destaque, porque por mais viável e promissor que o fotocatalisador seja, o próprio necessita de cocatalisadores que decorrem na eficiência da separação e no transporte das cargas fotogeradas, tornando o semicondutor mais eficiente no sistema fotocatalítico. A síntese das BNPs_AgAu sobre o $Ta_2O_5_CO$ foi realizada pelo método de redução química simultânea. As BNPs_AgAu foram preparadas em três proporções diferentes para fins comparativos. A fotogeração de hidrogênio utilizando $Ta_2O_5_CO$ com cocatalisadores, foi avaliada pela fotocatalise da água durante 5h e 30min de reação. Nos resultados foi possível realizar o estudo da influência da temperatura de cristalização, mostrando que amostras calcinadas a $800^\circ C$ são mais eficientes do que as amostras cristalizadas a $750^\circ C$. A amostra que desenvolveu maior atividade fotocatalítica na produção de H_2 , foi a de $Ta_2O_5_CO_AgAu_1:1_800^\circ C$ produzindo $86,55 \mu mol/g$. Isto pode ser justificado, porque o diâmetro e o desvio padrão apresentaram uma diminuição e a função das transferências eletrônicas que ocorre nas nanopartículas. Com isto, foi possível concluir e ratificar que as BNPs_AgAu são promissoras como cocatalisadores na superfície de um semicondutor por meio da reação de *Water Splitting*, assim melhorando a eficiência do tal na sua taxa de produção de H_2 .

Palavras-chave: Reação de Fotocatálise. Fotocatalisador. Cocatalisadores. Redução Simultânea. Produção de H_2 .

INFLUENCE OF SILVER AND GOLD BIMETALLIC NANOPARTICLES ON TANTALUM PENTOXIDE IN HYDROGEN PHOTOGENERATION

Abstract: The hydrogen has been considered the fuel of the future. According to this, the objective of this work was to synthesize cocatalysts on the surface of commercial tantalum pentoxide to improve its efficiency in photocatalytic activity for H_2 generation. The study on the bimetallic nanoparticles of Au and Ag has received great prominence, because as feasible and promising that the photocatalyst is, the very need of cocatalysts that derive from the efficiency of separation and transport of the loads photogenerated, making the semiconductor more efficient in the photocatalytic system. The synthesis of BNPs_AgAu on $Ta_2O_5_CO$ was performed by the simultaneous chemical reduction method. The BNPs_AgAu were prepared in three different proportions for comparative purposes. The photogeneration of hydrogen using $Ta_2O_5_CO$ with co-catalysts was evaluated by the photocatalysis of water during 5h and 30min of reaction. In the results it was possible to study the influence of the crystallization temperature, showing that samples calcined at $800^\circ C$ are more efficient than the samples crystallized at $750^\circ C$. The sample that developed the highest photocatalytic activity in H_2 production was $Ta_2O_5_CO_AgAu_1:1_800^\circ C$ producing $86,55 \mu mol/g$. This can be justified, because the diameter and standard deviation showed a decrease and the function of electronic transfers that occurs in nanoparticles. With this, it was possible to conclude and ratify that the BNPs_AgAu are promising as cocatalysts on the surface of a semiconductor through the reaction of Water Splitting, thus improving the efficiency of such in its H_2 production rate.

Keywords: Photocatalysis Reaction, Photocatalyst., Cocatalysts, Simultaneous Reduction, Production of H_2 .

1. Introdução

Com o passar dos anos, a grande necessidade por fontes alternativas de energia vem crescendo. Isso porque a maioria da energia gerada é por combustíveis fósseis, que causam impactos negativos econômicos e ao meio ambiente, dos quais pode-se destacar, o crescimento do efeito estufa, chuva ácida, destruição da camada de ozônio, alterações climáticas e escassez de combustíveis fósseis, de acordo com isso, há uma necessidade para mudar a utilização de energia gerada por outras fontes de geração de energia (BRAZ, 2016).

Tendo em vista várias fontes renováveis de energia, é possível salientar a utilização da energia solar, que vem desencadeando bastante interesse porque o sol é uma fonte de energia limpa, abundante, renovável e possui capacidade de atender a demanda energética do mundo inteiro (GONÇALVES, 2012; SALES, 2018). De acordo com as formas de aplicações da energia solar as que merecem destaque são a produção de hidrogênio por reação de water splitting e painéis fotovoltaicos.

1.1 Produção de H₂ via Water Splitting

O processo de Water Splitting vem do (termo em inglês), que consiste na separação da molécula da água (H₂O), deixando livres os elementos químicos hidrogênio (H₂) e o oxigênio (O₂). A geração de hidrogênio por Water Splitting pode ser concebida pela quebra da molécula de água em três diferentes técnicas como: a eletrólise, a fotoeletrolise e a fotólise (fotocatálise). A diferença solar entre estas técnicas está no tipo de energia como a força eletromotriz da reação, e na utilização de semicondutores (GONÇALVES, 2012; NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017; SALES, 2018).

1.1.1 Fotocatálise da água

A importância da fotocatalise na geração de hidrogênio tem sido expressa pelo rápido crescimento dos relatórios da literatura, por ser uma tecnologia promissora para produzir hidrogênio “limpo”. A fotocatalise possui as seguintes vantagens na sua utilização: 1) eficiência razoável de energia solar para o hidrogênio; 2) possui baixo custo de processo; 3) tem uma capacidade de alcançar a evolução da separação da molécula de água (H₂ e O₂) durante a reação; e 4) pequenos sistemas de reatores adequados para aplicações domésticas, proporcionando um enorme potencial de mercado (CHRISTOFORIDIS e FORNASIERO, 2017).

O princípio básico da fotocatalise consiste em três etapas. Na primeira etapa, a radiação eletromagnética é incidida no fotocatalisador, este por sua vez absorve os fótons com energia maior ou igual a energia de seu band gap (E_g). A energia absorvida resulta na promoção dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com produção concomitante do par de elétron/buraco (e⁻ /h⁺) fotogerados, ou seja, buraco (h⁺) na banda de valência e o elétron (e⁻) na banda de condução. Na etapa dois, ocorre a migração das cargas dos (e⁻ /h⁺) fotogerados para a superfície do semicondutor ou para serem recombinados novamente no material. Na última etapa, na superfície do fotocatalisador têm-se os (e⁻ /h⁺) atuando como sítios ativos para as reações de oxi-redução da água, gerando H₂ e O₂ (ISMAIL e BAHNEMANN, 2014; LIAO et al., 2012; SALES, 2018; VAZ, 2016).

A recombinação rápida dos e⁻ /h⁺ fotogerados tem sido um grande impasse para muitos fotocatalisadores, pois diminuem sua eficiência, visto que quando os e⁻ /h⁺ chegam a superfície do material para reagir são em menor quantidade. Neste aspecto, alguns fatores tem

sido utilizados para melhorar a eficiência dos semicondutores, como a utilização de agentes capturadores de buracos (agentes de sacrifício), (MOYA, 2016; MARQUES et al., 2017).

1.2 Agentes de sacrifício

Agentes de sacrifício são conhecidos por aumentar o tempo de vida do electrón fotogerado, reagindo com o h^+ , evitando a recombinação dos e^-/h^+ , e por decorrência aumentando a quantidade de fotoelétrons disponíveis na superfície do material consequentemente levando a fotogeração de H_2 (SALES 2018).

A produção de H_2 mediante a técnica de water splitting, tem recebido destaque ao utilizar compostos contendo carbono como agentes de sacrifício. Destacando a utilização do metanol, etanol, glicerol, ácido láctico, ácido acético ou mesmo resíduos são atraentes para o processo de fotoreformamento (MOYA 2016; CHRISTOFORIDIS e FORNASIERO, 2017).

O glicerol tem se destacado bastante por ser um subproduto da indústria de biodiesel e possui uma disponibilidade tão grande que chega a ser um desperdício material, além do mais é estável em água e pode originar coprodutos de elevado valor aglomerado a partir de sua oxidação como por exemplo o ácido glicólico ($C_2H_4O_3$), utilizado em muitos produtos para o cuidado com a pele (MOTA e PINTO, 2017; OLIVEIRA, 2015; SALES, 2018).

1.3 Pentóxido de Tântalo como fotocatalisador

O tântalo ou tantálio (Ta) foi descoberto pelo químico sueco Anders Gustaf Ekenberg em 1802 (GREENWOOD, 1997). É um metal de transição do grupo (5) na tabela periódica, possui número e massa atômica de 73 e 180,94u respectivamente, e não é encontrado livre na natureza, é obtido através da columbita, tantalita e euxenita. Sua pequena abundância o torna um material de alto custo, é um metal duro, maleável e dúctil. A temperatura acima de $600^\circ C$ em atmosfera ambiente reagindo com o oxigênio forma o pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), (GONÇALVES, 2012; PATNAIK, 2003). O óxido de tântalo é um material que chama bastante a atenção nas pesquisas científicas, porque possui uma alta constante dielétrica e alto índice de refração.

Entretanto, por mais viável e promissor que o Ta_2O_5 seja como fotocatalisador, existe a necessidade de ser utilizado na presença de ao menos um cocatalisador para aumentar a sua eficácia na atividade fotocatalítica na produção de H_2 .

1.4 Nanopartículas Bimetálicas como cocatalisadores para produção de H_2

Segundo Devarajan et al. (2004) alguns metais, como Ag e Au, possuem frequência de ressonância plasmônica localizada dentro do intervalo visível do espectro eletromagnético, e é por esta razão que as dispersões coloidais desses metais expõem cores intensas. A junção desses dois metais formando as nanopartículas bimetálicas são de grande interesse, especialmente no campo da catálise, porque muitas vezes mostram melhor efeito catalítico do que contrapartes monometálicas.

A estrutura das nanopartículas bimetálicas estão divididas em dois tipos como, core-shell e ligas. De acordo com Zaleska-Medynska et al. (2016), a estrutura das combinações

bimetálicas dependem estritamente das condições de preparo, miscibilidade e da cinética de redução dos íons de metal.

As estruturas do tipo liga vão estar distribuídas de forma aleatória, geralmente são produzidas por redução simultânea de ambos os metais ou pela junção das nanopartículas bimetálicas entre metais nobres e metais de transição leves. Porém as estruturas do tipo core-shell se encontram em um formato tipo concha, e na maioria dos casos são obtidas por redução subsequente do primeiro metal para formar um núcleo seguido pela redução de dois íons metálicos para se revestir, ou seja, haverá presença de duas regiões diferentes, um núcleo de átomo de um metal, sendo recoberto por outro átomo do metal oposto (LU, 2013).

As nanopartículas bimetálicas de Au e Ag tem recebido grande destaque porque além de absorverem radiação na região da luz visível do espectro eletromagnético, alta estabilidade, igualdade em sua estrutura cristalina, cúbica de face centrada e parâmetros muitos parecidos, tornando bastante propício sua miscibilidade e geração de nanoestruturas bimetálicas (LINK, 1999; SALES, 2018).

De acordo com o contexto descrito acima, é interessante frisar que a existência de dois cocatalisadores na superfície de um fotocatalisador decorre na eficiência da separação e no transporte de cargas fotogeradas, assim elevando o tempo de vida do par elétron/buraco (e^-/h^+), e se tornando excepcionalmente importante para o acréscimo da eficiência no sistema fotocatalítico (GONÇALVES, 2012; MAEDA, 2011).

2. Metodologia

O presente trabalho consiste no estudo de Nanopartículas Bimetálicas de Ag e Au sobre o Ta_2O_5 comercial na Fotogeração de Hidrogênio. O experimento foi realizado no laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) localizado em Recife, Pernambuco. A metodologia do trabalho foi desenvolvida em quatro etapas: 1- Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de AgAu por redução simultânea sobre o Pentóxido de Tântalo; 2- Tratamento térmico do Ta_2O_5 comercial e do sistema $Ta_2O_5 + AgAu$; 3- Fotogeração de H_2 ; 4- Caracterizações dos materiais sintetizados.

2.1 Síntese das Nanopartículas Bimetálicas de AgAu por Redução Simultânea sobre o Pentóxido de Tântalo

A síntese das Nanopartículas Bimetálicas de AgAu sobre a superfície do Óxido de Tântalo Comercial ($Ta_2O_5_CO$) da marca Êxodo Científica, foi realizada pelo método de redução química, porque é o mais comum para se obter as nanopartículas. A rota que será descrita foi uma adaptação as rotas simultâneas existentes na literatura. Numa solução de 20mL de Etilenoglicol e 40mL de água Milli-Q foram adicionados 11mg de $Ta_2O_5_CO$ e 60mg de Citrato de sódio di-hidratado. A solução foi homogeneizada em ultrassom por 10min, após esse tempo foram adicionados 100uL de uma solução contendo uma mistura (proporção 1:1) de 50uL de solução aquosa de $AgNO_3$ e 50uL de uma solução aquosa de Au. Uma vez adicionada a solução de Ag e Au o sistema é deixado em agitação magnética por 30min. Completando o tempo o sistema é colocado em banho de aquecimento de vasilina, na temperatura de $100^\circ C$ por 2h30min.

Foram sintetizadas amostras com três proporções diferentes de Ag e Au, (1:3; 1:1; 3:1) como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1- Proporções de Ag e Au nas amostras sintetizadas de Nanopartículas Bimetálicas de AgAu.

Amostras sintetizadas	Volume de Ag ⁺ (mL)	Volume de Au ³⁺ (mL)	Proporção das soluções de Ag ⁺ e Au ³⁺
Amostra 1	25	75	1:3
Amostra 2	50	50	1:1
Amostra 3	75	25	3:1

Fonte: Autor (2019).

Ao término de cada síntese as amostras foram centrifugadas por 15min cada, em seguida foram transferidas para o eppendorf tirando o sobrenadante, para mais duas rotações de 4000 rpm e 15 min cada, para serem lavadas com água destilada e acetona, respectivamente, em seguida colocadas para secar na estufa por 24h.

As amostras de Ta₂O₅_CO decoradas com Nanopartículas Bimetálicas de AgAu foram nomeadas por abreviações as quais serão utilizadas ao longo do trabalho. As abreviações são de acordo com suas proporções de Ag e Au, respectivamente, como: Ta₂O₅_CO_AgAu_1:3_800°C; Ta₂O₅_CO_AgAu_1:1_800°C; Ta₂O₅_CO_AgAu_3:1_800°C; Ta₂O₅_CO_AgAu_1:3_750°C; Ta₂O₅_CO_750°C; Ta₂O₅_CO_800°C.

2.2 Tratamento térmico do Ta₂O₅ comercial e do sistema Ta₂O₅ + AgAu

Como o Ta₂O₅_CO e o sistema Ta₂O₅ + AgAu estavam em sua fase amorfa, foi necessário fazer o tratamento térmico para investigar sua cristalinidade e verificar a influência da mudança de temperatura do tratamento térmico. Cada amostra sintetizada foi posta em cadinhos de porcelana calcinados a 750°C 800°C, por 60min, com rampa de aquecimento de 5°C/min-1 em uma mufla.

2.3 Fotogeração de H₂

Todas as 6 amostras sintetizadas foram conduzidas ao teste de Produção de H₂ por meio da fotocatalise da água, utilizando energia solar. As soluções de fotocatalise foram compostas por Glicerina 5%, e adicionou 4 mg dos fotocatalisadores, e adicionados mais uma vez no ultrassom por 10 min para homogeneização 15 mL da solução fotocatalítica foi adicionada num reator de quartzo e em seguida sendo conduzida para o simulador de luz solar. Todas as Fotogerações de H₂ foram efetuadas por 5h30min.

2.4 Caracterizações dos materiais sintetizados

As estruturas cristalinas foram analisadas no Difratorômetro de Raio X (DRX). A verificação dos espectros de absorção das amostras das nanopartículas adquiridas foram realizadas pela técnica de Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-VIS), para analisar a absorção das amostras sólidas. O ensaio para analisar a morfologia das amostras do Ta₂O₅_CO com BNPs_AgAu foi realizado no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), com as imagens obtidas, utilizo-se o *software ImageJ*, onde foi realizado a medição do diâmetro das amostras.

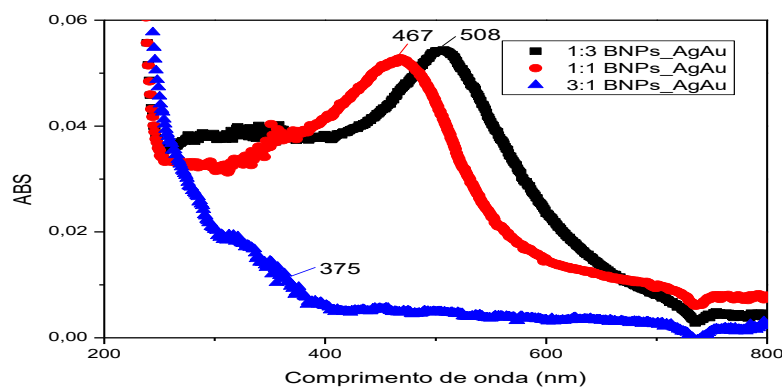
3. Resultados e discussões

3.1 Caracterização do Ta₂O₅ decorados com as Nanopartículas Bimetálicas de Prata e Ouro (BNPs_AgAu)

3.1.1 Óptica

Com a intenção de analisar os espectros eletromagnéticos das soluções sintetizadas, tais soluções foram ressignadas a análise de Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-VIS). A figura 1 exibe os espectros de absorção das soluções após a centrifugação da síntese das BNP_s_AgAu sobre o Ta₂O₅_CO. A amostra das BNP_s_AgAu_1:3 expressa um pico de absorção com comprimento de onda $\lambda_{\text{máx.}} = 508$ nm. Entretanto a amostra das BNP_s_AgAu_1:1 demonstra um pico de absorção com o comprimento de onda de $\lambda_{\text{máx.}} = 467$ nm, e a amostra das BNP_s_AgAu_3:1 exibe um pico de absorção com comprimento de onda de $\lambda_{\text{máx.}} = 375$ nm. De acordo com a literatura de Rodríguez-González et al. (2003), a posição da banda de absorção do plasmon da Ag pura é tipicamente 400 nm e a do Au puro é em 520 nm, e a apresentação de formação de uma única banda plasmônica pode corresponder a estrutura do tipo liga, entretanto isso só poderá ser confirmado com a realização de mais análises de caracterização.

Figura 1 – Espectro de absorção das BNP_s_AgAu_1:3; BNP_s_AgAu_1:1; BNP_s_AgAu_3:1 sobre o Ta₂O₅_CO.

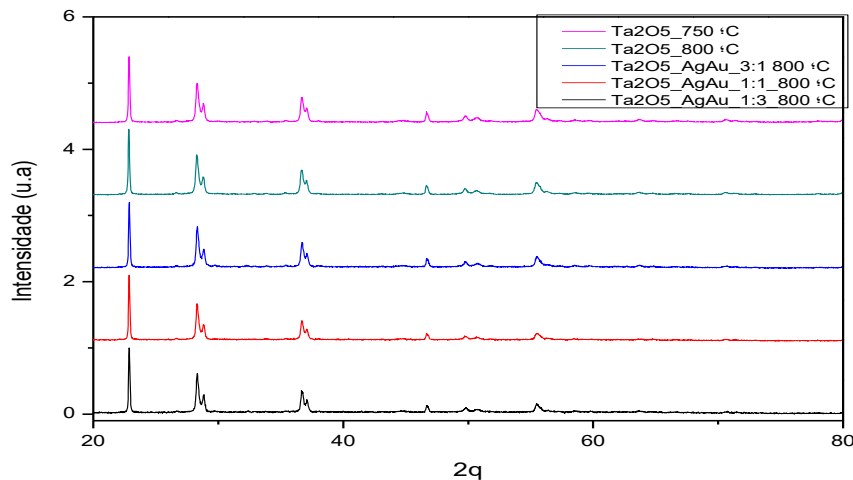


Para o caso com uma quantidade maior de prata 3:1 ocorreu uma diminuição na intensidade do pico de absorção de 375 nm sendo próximo da região de absorção da prata, assim como a diminuição do deslocamento e alargamento da banda de plasmon. Entretanto as BNP_s com elevação de alíquotas de ouro apresentaram bandas maiores e mais largas, próximas a região da banda plasmônica do ouro, essas mudanças são por causa da quantidade de ouro existentes nas amostras, e a constante dielétrica dos metais variam muito rápido, alterando o pH deixando a aglomeração do plasma mais alargado, e os picos mais altos devido a mudança na forma da partícula e tamanho (AMARAL, 2012; LINK, 1999). Outro fator se deve a presença do Ta₂O₅_CO que possui alto índice de refração e alta constante dielétrica ajudando a influenciar no comportamento óptico das bandas plasmônicas.

3.1.2 Estrutural

As amostras sintetizadas do Ta₂O₅_CO decoradas com as BNP_s_AgAu (BNP_s_AgAu_1:3; BNP_s_AgAu_1:1; BNP_s_AgAu_3:1) com tratamento térmico a 800°C e a amostra do Ta₂O₅_CO tratada termicamente a 750°C, tiveram suas estruturas cristalinas averiguadas pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). A figura 2 mostra o difratograma das amostras analisadas.

Figura 2 – Difratoograma de Raios-X das amostras: ($Ta_2O_5_{750^\circ C}$; $Ta_2O_5_{800^\circ C}$; $Ta_2O_5_{AgAu_{3:1_{800^\circ C}}$; $Ta_2O_5_{AgAu_{1:1_{800^\circ C}}$; $Ta_2O_5_{AgAu_{1:3_{800^\circ C}}$), respectivamente.



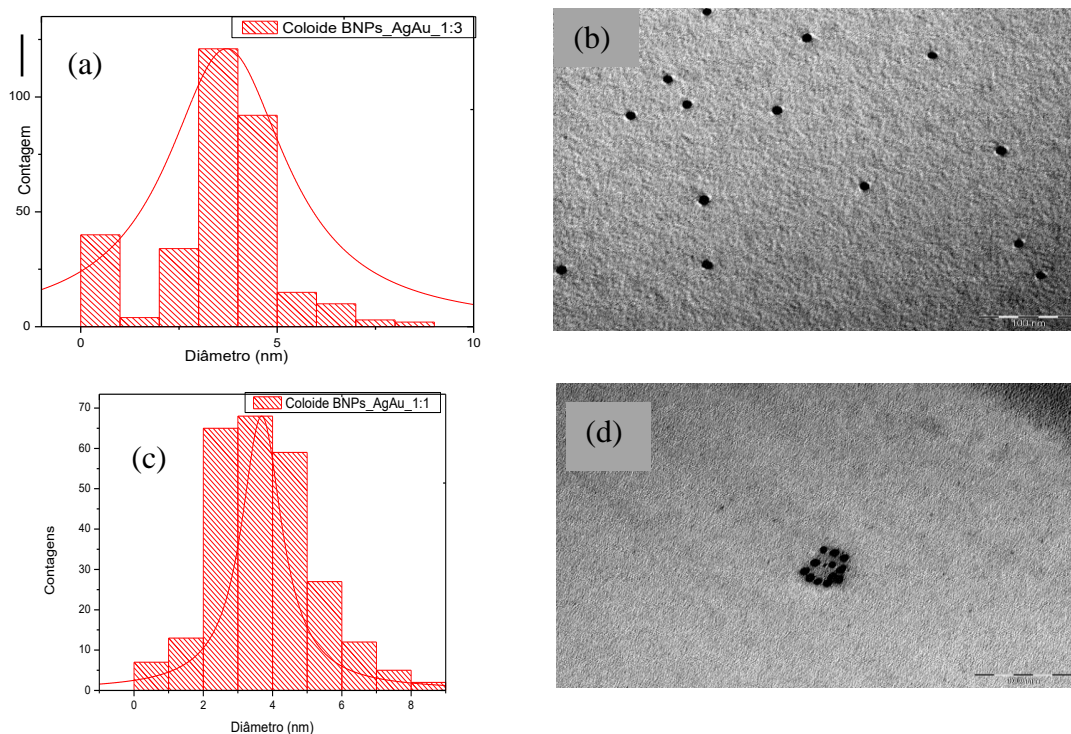
De acordo com a figura 2, foi possível identificar picos de difração com características do Ta_2O_5 em todas as cinco amostras sintetizadas. Todos os picos foram identificados na ficha cristalográfica de nº 25-0922 correspondente do banco de dados do *software* PCPDFWIN (Anexo).

A amostra de Ta_2O_5 cristalizada a $750^\circ C$ e a $800^\circ C$ apresentaram reflexões de Bragg parecidas em $2\theta = 22,90^\circ$; $28,36^\circ$; $36,69^\circ$; $46,74^\circ$; $49,77^\circ$ e $51,61^\circ$ correspondente aos planos cristalinos (0 0 1); (1 11 0); (1 11 1); (0 0 2); (0 22 0) e (0 13 2) respectivamente. Segundo Zhu (2005), a temperatura e o tempo de calcinação desempenham papel importante na formação da estrutura cristalina do Ta_2O_5 , em sua literatura foram realizados testes com diferentes temperaturas e tempos de calcinação que confirmaram a sua teoria. Entretanto a amostra de Ta_2O_5 a $750^\circ C$ deve ser menos cristalina que a amostra a $800^\circ C$ e maiores temperaturas favorecem a cristalização do material e por isso deu continuidade ao trabalho com as temperaturas de calcinação a $800^\circ C$. Não foi possível identificar a presença de picos de reflexão de Bragg referentes a Ag e Au nas amostras de (BNPs_AgAu_1:3; BNPs_AgAu_1:1; BNPs_AgAu_3:1). No entanto isso pode ser justificado por se tratarem de pequenas concentrações de BNPs de Ag e Au, assim não podendo ser detectado ambas as presenças quando cristalizadas.

3.1.3 Morfologia

No intuito de investigar o tamanho e a morfologia foram analisadas as amostras dos colóides de BNPs_AgAu_1:3 e BNPs_AgAu_1:1 sem o $Ta_2O_5_{CO}$, mediante a microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras das (BNPs_AgAu_3:1; $Ta_2O_5_{1:3_{750^\circ C}}$; $Ta_2O_5_{AgAu_{1:1_{800^\circ C}}$; $Ta_2O_5_{AgAu_{1:3_{800^\circ C}}$; $Ta_2O_5_{750^\circ C}$; $Ta_2O_5_{800^\circ C}$) não houve tempo suficiente para realizar as suas análises. A figura 3 apresenta as micrográfias obtidas pelo MET e os histogramas dos diâmetros médio das BNPs_AgAu_1:3 e BNPs_AgAu_1:1, respectivamente.

Figura 3- (a) e (c) Histograma do diâmetro médio das BNPs_AgAu e (b) e (d) São as micrográfias obtidas do MET, (a,b) São das BNPs_AgAu_1:3; e (c,d) São as BNPs_AgAu_1:1.



Pelas micrográfias obtidas pode-se observar que o método de síntese por redução química simultânea foi satisfatório para sintetizar as nanopartículas, nas duas imagens é possível analisar a formação das nanopartículas esféricas, no entanto, por esta técnica, não é possível confirmar se são bimetálicas e se sua estrutura é do tipo liga ou *core-shell*. Pela rota elas possuem tendência a estrutura do tipo liga, mas para poder confirmar essa teoria é necessário a realização de mais caracterizações. Ainda com as micrografias obtidas do MET e com a ajuda do *software ImageJ* foi possível calcular o diâmetro médio das BNPs_AgAu_1:3 e BNPs_AgAu_1:1, como pode ser visualizado nos histogramas da Figura 4 ((a) e (c)). A amostra com BNPs_AgAu_1:3 exibiu o diâmetro médio de 3,78 nm e desvio padrão de $\pm 3,7$ nm; a amostra de BNPs_AgAu_1:1 mostrou um diâmetro médio de 3,68 nm e desvio padrão de $\pm 1,4$ nm. A tabela 2 aponta esses resultados citados e também o número de nanopartículas medidas em cada histograma.

Tabela 2- Número de nanopartículas medidas, diâmetro médio das nanopartículas e desvio padrão para as amostras de BNPs_AgAu_1:3 e BNPs_AgAu_1:1.

Amostras	Nº de Partículas Medidas	Diâmetro médio das NPs (nm)	Desvio Padrão (\pm)
BNPs_AgAu_1:3	322	3,78	3,7
BNPs_AgAu_1:1	258	3,68	1,4

Fonte: Autor (2019).

Como pode ser observado na tabela, o aumento da concentração do ouro na síntese de redução simultânea aumentou o diâmetro médio das BNPs_AgAu, isso pode ser explicado segundo Rodríguez-González (2003), pela coexistência inicial de partículas pequenas em conjunto com gotas maiores que parecem ser agregados formados por unidades semelhantes, ou seja, que as nanopartículas são feitas principalmente de Ag, enquanto os agregados contém

principalmente Au, assim as pequenas unidades se fundem, e os agregados ficam mais compactos dando origem a nanopartículas separadas, com um certo grau de polidispersidade como pode ser visto na figura 4 (b e d).

3.2 Fotogeração de H₂

As seis amostras sintetizadas mostraram atividades fotocatalíticas para a produção de hidrogênio, entretanto a amostra decorada com as BNPs_AgAu sobre a superfície do Ta₂O₅_CO calcinadas a 750°C teve um melhor desempenho fotocatalítico do que a amostra de Ta₂O₅_CO calcinadas a 750°C sem ter sido decorada com as BNPs_AgAu, pois pelos dados da literatura de Zhu (2005) as amostras não estavam totalmente cristalizadas a 750°C e a influência da cristalização na produção melhora o transporte de carga (e⁻/h⁺), então ocorreu a ideia de trocar a temperatura de calcinação das amostras para 800°C, onde a tal se mostrou mais eficiente porque estava na sua temperatura de cristalização. Sendo assim, as amostras decoradas com as nanopartículas bimetálicas sobre a superfície do Ta₂O₅_CO calcinadas a 800°C (Ta₂O₅_CO_AgAu_1:3; Ta₂O₅_CO_AgAu_1:1 e Ta₂O₅_CO_AgAu_3:1) tiveram um melhor desempenho fotocatalítico de 2,85; 3,3 e 2,2 vezes maior do que a amostra de Ta₂O₅ sem ter sido decorada com as BNPs_AgAu, respectivamente. A tabela 3 mostra o aumento da produção de H₂ em relação ao Ta₂O₅_CO sem ter a sua superfície decorada com as BNPs_AgAu.

Tabela 3- Produção de H₂ em 5h e 30 min de reação fotocatalítica.

Amostras	Produção de H ₂ (μmol/g)	Ta ₂ O ₅ _CO que não foram decorados com as BNPs_AgAu
Ta ₂ O ₅ _CO_750°C	5,58	-----
Ta ₂ O ₅ _CO_800°C	26,98	-----
Ta ₂ O ₅ _CO_AgAu_1:3_750°C	32,38	5,9 vezes maior
Ta ₂ O ₅ _CO_AgAu_1:3_800°C	70,15	2,85 vezes maior
Ta ₂ O ₅ _CO_AgAu_1:1_800°C	86,55	3,3 vezes maior
Ta ₂ O ₅ _CO_AgAu_3:1_800°C	57,56	2,2 vezes maior

Fonte: Autor (2019).

Entre as amostras sintetizadas com as BNPs_AgAu a que possuiu uma melhor produção de H₂ foi a amostra de Ta₂O₅_CO_AgAu_1:1_800°C com 86,55μmol/g de H₂ produzido, isso pode ser justificado de acordo com a análise realizada pelo microscópio eletrônico de transmissão (MET) porque o diâmetro e o desvio padrão das BNPs_AgAu apresentam uma pequena diminuição e a função das transferências eletrônicas que ocorre nas nanopartículas, fazendo acreditar que isso possa ser um dos indícios para justificar o fato da tal amostra ter obtido um melhor desempenho fotocatalítico, pois segundo Li et al. (2014), as partículas com menores tamanhos apresentam distâncias mais curtas para os portadores de cargas (e⁻/h⁺) fotogerados migrarem antes de atingir os locais de reação da superfície, o que faz melhorar o seu desempenho na atividade fotocatalítica. De acordo com o contexto, é possível ratificar a tese de que os cocatalisadores na superfície de um semicondutor são eficazes para aumentar a atividade fotocatalítica na geração de H₂.

4. Considerações Finais

Através deste trabalho foi possível realizar a fotogeração de hidrogênio pela síntese de redução simultânea das nanopartículas bimetálicas na superfície do pentóxido de tântalo comercial. Concretizou um estudo do efeito da temperatura de calcinação de um semicondutor pela técnica do Difratoograma de Raio X, e pode ser concluído que a temperatura de

cristalização interfere no seu processo fotocatalítico. A morfologia das nanopartículas bimetálicas foram realizadas mediante a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), onde foi possível analisar que as BNPs_AgAu_1:1 possuem formas esféricas, diâmetro médio e desvio padrão menores assim sendo um dos fatores que melhoram a atividade fotocatalítica. Demonstrou que as nanopartículas bimetálicas são promissoras como cocatalisadores na superfície de um semicondutor por meio da reação de quebra da molécula da água (*water splitting*), assim melhorando a eficiência do tal na sua taxa de produção de hidrogênio. A deposição de nanopartículas bimetálicas em proporções iguais (BNPs_AgAu_1:1) na superfície de um fotocatalisador (Ta₂O₅_CO) fez aumentar a sua produção de H₂ em 3,3 vezes mais do que a amostra sem cocatalisadores e de proporções diferentes durante 5h e 30 min de reação fotocatalítica, isso porque ambas possuem estruturas cristalinas iguais e parâmetros muito parecidos, assim melhorando a eficácia da sua fotoprodução de H₂.

Referências

- AMARAL, A. M. *Nanoestruturas plasmônicas para aplicações em ótica não linear*. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
- BRAZ, J. E. V.; BRAGA, E. M.; RODRÍGUEZ, J. M. *A utilizada energia solar como alternativa energética na Amazônia*. Revista SODEBRAZ – Volume 11, Nº 128, 2016.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. *Photocatalytic hydrogen production: A rift into the future energy supply*. ChemCatChem, p. 1523-1544, 2017.
- DEVARAJAN, S.; VIMALAN, B.; SAMPATH, S. *Phase transfer of Au-Ag alloy nanoparticles from aqueous medium to an organic solvent: Effect of aging of surfactant on the formation of Ag-Rich alloy compositions*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 278, p. 126-32, 2004.
- GREENWOOD, N.; *Chemistry of the elements*, 2nd ed., 1997.
- GONÇALVES, R. V. *Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: Um promissor fotocatalisador para geração de hidrogênio*. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. *Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review*. Solar energy materials & solar cells 128, p. 85-101, 2014.
- LI, L.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. *Photocatalysts with internal electric fields*. Nanoscale, v. 6, n.1, p. 24-42, 2014.
- LIAO, C.; HUANG, C.; WU, J. C. S. *Production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting*. Catalysts, v. 2, p. 490-516, 2012.
- LINK, S.; WANG, Z. L.; EL-SAYED, M. A. *Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition*. J. Phys. Chem. B 103, p. 3529-3533, 1999.
- LU, L.; BURKEY, G.; HALACIUGA, I.; GOIA, D. V. *Core-shell gold/silver nanoparticles: Synthesis and properties*. Journal of colloid and interface Science 392, p. 90-95, 2013.
- MAEDA, K. *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments*. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 12, p. 237-268, 2011.
- MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. *Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea através da fotólise da água*. Química nova. V. 40, n. 5, p. 561-71, 2017.
- MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. *Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química*. Rev. Virtual Quím., v. 9 (1), p. 135-149, 2017.
- MOYA, J. R. G. *Nanotubos de TiO₂ sensibilizados com quantum dots de Cds e suas aplicações para a geração de hidrogênio mediante fotocatalise e fotoeletrocatalise*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.
- NIKOLAIDIS, P.; POUILLIKKAS, A. *A comparative overview of hydrogen production processes*. Renewable and sustainable energy review, v. 67, p. 597-611, 2017.
- OLIVEIRA, S. M. *Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – MG, 2015.
- PATNAIK, P. *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, New York, 2003.
- RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B.; SÁNCHEZ-IGLESIAS, A.; GIERSIG, M.; LIZ-MARZÁN, M. *AuAg bimetallic nanoparticles: formation, silica-coating and selective etching*. Faraday discuss., v. 125, p. 133-44, 2004.

SALES, L. B. V. *Sensibilização de estruturas nanotubulares de pentóxido de tântalo com nanopartículas bimetalicas formadas de prata e ouro para produção de hidrogênio*. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2018.

VAZ, M. O. *Síntese caracterização de nanotubos de óxidos e oxinitretos de tântalo para geração de hidrogênio através fotólise da água*. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Fderal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MARCHELEK, 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.

ZHU, Y.; YU, F.; MAN, Y; TIAN, Q.; HE, Y.; WU, N. *Preparation and performances of nanosized Ta₂O₅ powder photocatalyst*. *Journal of solid state chemistry* 178, p. 224-229, 2005.

ANEXO

25-0922					Wavelength= 1.5418					
Ta2O5	2 _θ	Int	h	k	l	2 _θ	Int	h	k	l
Tantalum Oxide	18.791	2	1	4	0	45.176	4	1	19	0
	17.597	1	0	8	0	45.296	3	3	5	0
	22.920	85	0	0	1	46.728	25	0	0	2
	26.392	5	1	10	0	49.225	3	1	18	1
	28.313	100	1	11	0	49.598	5	3	10	0
	28.507	4	1	4	1	49.770	17	0	22	0
	28.818	40	2	0	0	50.003	3	1	4	2
	28.894	4	2	1	0	50.508	4	1	5	2
	29.019	2	0	8	1	50.747	18	2	15	1
	30.287	2	1	12	0	50.838	4	3	4	1
	31.098	2	0	14	0	51.204	3	0	9	2
	32.842	3	2	7	0	51.328	2	3	5	1
	33.970	3	2	8	0	51.954	3	3	12	0
	35.208	4	2	9	0	54.453	1	1	10	2
	36.695	75	1	11	1	55.306	7	3	10	1
	37.103	35	2	0	1	55.488	30	0	22	1
	37.167	4	2	1	1	55.524	35	1	11	2
	38.286	2	1	12	1	55.817	15	0	13	2
	40.373	2	2	7	1	55.854	9	2	1	2
	41.359	2	2	8	1	56.338	12	3	11	1
	42.968	3	1	18	0	56.376	8	2	21	0
	44.361	2	3	3	0	56.879	2	1	12	2
	44.637	5	2	15	0	57.529	2	3	12	1
	44.776	6	3	4	0	58.569	9	2	22	0

Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:
 Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:
 Ref: Roth et al., J. Solid State Chem., 2, 445 (1970)

Sys.: Orthorhombic S.G.: P2₁2₁2 (18)
 a: 6.198 b: 40.29 c: 3.888 A: 0.1538 C: 0.965
 α: β: γ: Z: 12 mp:
 Ref: Ibid., J. Solid State Chem.

Dx: 9.069 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 23(.0103 , 126)

CAS #: 1314-61-0. Pattern taken at low temperature form.
 Designated "L-Ta₂O₅" by reference. PSC: oP84. To replace
 19-1298. Mwt: 441.89. Volume[CD]: 970.90.

2 _θ	Int	h	k	l
59.693	4	2	20	1
59.735	4	4	1	0
59.863	3	4	2	0
61.670	2	2	21	1
62.735	3	4	8	0
62.782	3	3	19	0
63.548	2	4	9	0
63.694	10	2	22	1
64.484	1	3	17	1
64.785	3	0	26	0
64.836	3	4	1	1
64.988	1	4	2	1
66.393	1	3	3	2
66.714	3	3	4	2
67.039	2	1	19	2
67.754	3	3	19	1
70.543	3	3	10	2
70.665	6	0	22	2
71.467	7	4	16	0
72.417	3	2	26	0
73.00	4	0	0	3
74.816	2	4	15	1

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