



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI 1106014-0 A2



(22) Data de Depósito: 11/11/2011
(43) Data da Publicação: 19/11/2013
(RPI 2237)

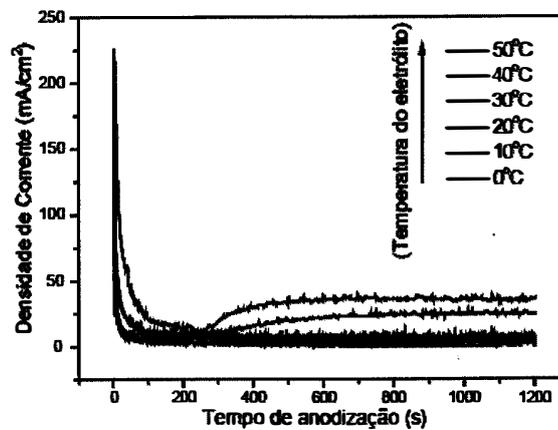
(51) Int.Cl.:
C25D 11/02
B01J 23/16
B01J 21/06
B82Y 30/00

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS E PRODUTO OBTIDO

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Adriano Friedrich Feil, Dario Eberhardt, Heberton Wender Luiz dos Santos, Pedro Migowski da Silva, Renato Vitalino Gonçalves, Sérgio Ribeiro Teixeira

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS E PRODUTO OBTIDO É descrito um processo de produção de fotocatalisadores nanoestruturados na forma nanotubular através do processo de anodização com controle do tamanho e do diâmetro dos nanotubos, aderido ou solto do substrato metálico e com alta atividade fotocatalítica.



PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCALISADORES NANOESTRUTURADOS E PRODUTO OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve um processo de produção de
5 fotocalisadores nanoestruturados e o produto obtido. Mais
especificamente compreende um processo que provê a produção
de fotocalisadores nanoestruturados na forma nanotubular, através
de anodização com controle do tamanho e do diâmetro das
nanoestruturas, aderido ou solto do substrato metálico e com alta
10 atividade fotocatalítica.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Na última década, a nanociência tem atraído muita atenção da
comunidade científica em todo mundo. Isso se deve pelo fato que
nanomateriais tem promissoras aplicações em diversas áreas tais
15 como na fotocatalise, células solares, pilhas a combustível,
sensores de gás, decomposição de resíduos orgânicos e em
aplicações biomédicas.

A literatura científica reporta diversos termos relacionados à
nanociência, dentre os quais podemos citar nanopartículas (NPs),
20 nanocristais (NCs), nanofios (NFs), nanofitas (NFits), nanotubos
(NTs), etc. Essas formas e geometrias estão relacionados com
materiais nanoestruturados, que apresentam características
estruturais bem definidas.

Os materiais nanoestruturados (na ordem de 1-100 nm) são de
25 imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações

tecnológicas. Comparado com as escalas macro e microestruturadas, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades físicas e químicas diferenciadas com relação aos demais materiais. Por exemplo, propriedades do tipo magnética, óptica, térmicas e de superfície podem ser afetadas pelo tamanho do material.

Nanotubos de óxidos semicondutores podem ser fabricados por diversos processos: sol gel, hidrotérmico, anodização e entre outras. No entanto, a anodização tem se mostrado uma técnica mais versátil para controle do comprimento, espessura da parede, diâmetro interno e diâmetro externo. Pelo processo de anodização esses parâmetros podem ser controlados com a tensão aplicada, tempo de anodização e, principalmente, nas características do eletrólito, como pH e concentração de íons fluoretos.

O óxido de tântalo é um material muito utilizado na indústria catalítica, em células solares, pilhas combustíveis, produção de hidrogênio, sensores de gases, como guia de onda e entre outras aplicações.

Apesar de ser utilizado o processo de anodização para tântalo metálico desde 1954 (D. A. Vermilyea; *Acta Metallurgica* 1950, 2, 476-481), somente no ano de 2008 foi pela primeira vez relatada por Allam e colaboradores a formação de nanotubos de óxido de tântalo pelo processo de anodização a partir da folha de tântalo metálico (Nageh K. Allam, Xinjian J. Feng and Craig A. Grimes; *Chem. Mater.* 2008, 20, 6477–6481). Outros estudos surgiram

posteriormente focando na composição de eletrólito de anodização (Hany A. El-Sayed and Viola I. Birss; *Nanoscale*, 2010, 2, 793–798), no controle da estrutura de anodização (Jeremy E. Barton, Christopher L. Stender, Phoebe Li and Teri W. Odom; *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4896–4898) e no controle da morfologia dos nanotubos (Hany A. El-Sayed and Viola I. Birss, *Nano Lett.*, 2009, 9, 1350-1355).

No entanto, a fabricação de nanotubos de óxido de tântalo pelo processo de anodização apresenta um problema em relação à aderência dos nanotubos com o substrato metálico. Ao anodizar tântalo metálico em eletrólitos contendo altas concentrações de íons de flúor dissolvidos em ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou em eletrólitos orgânicos, são formados nanotubos pouco aderidos ao substrato metálico.

Para aplicações como fotoeletrolise, a permanência dos nanotubos no substrato metálico é de extrema importância. No entanto, em muitas aplicações como, por exemplo, a produção de hidrogênio pela fotólise (*water splitting*) e fotodegradação de remédios, corantes e resíduos industriais em geral, os fotocalisadores soltos de um substrato são mais eficientes que os aderidos.

A composição do eletrólito é um fator importante na determinação da aderência da matriz de nanotubos ao substrato metálico e na composição química. Hany e colaboradores mostraram que é possível anodizar tântalo metálico com grandes e

pequenas quantidades de ácido fluorídrico (HF), resultando em nanotubos soltos ou aderidos do substrato metálico. (Hany A. El-Sayed and Viola I. Birss; *Nanoscale*, 2010, 2, 793–798). No entanto, os nanotubos produzidos com grandes quantidades de HF (soltos do substrato) ficam contaminados com grandes quantidades de flúor na superfície, o que para muitas aplicações é um fator negativo.

O eletrólito no processo de anodização é determinante para estabelecer um equilíbrio entre a formação e dissolução da matriz nanotubular. Na maioria dos casos, eletrólitos contendo íons fluoreto são necessários para a formação de nanotubos.

A literatura técnica descreve alguns métodos de preparação de nanotubos a partir da anodização de titânio metálico.

O documento BR0903802 descreve um método de preparação de nanotubos de titânia por anodização de titânio metálico. O método apresenta o crescimento de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) com diâmetro e comprimento dependente do líquido iônico utilizado como eletrólito em meio orgânico.

Em 1972 foi mostrado que ao irradiar um semicondutor (TiO_2) é possível dissociar a água em hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) gasoso, tendo como fonte única a energia da radiação solar (Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 1972, 238, 37). Essa técnica abriu novos rumos na busca de uma energia limpa, de baixo custo e renovável.

A produção de hidrogênio pela fotocatalise tem se estendido

para outros tipos de óxidos nos últimos anos como, por exemplo, óxido de nióbio (Nb_2O_5), óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de tântalo (Ta_2O_5), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de vanádio (V_2O_5), entre outros.

5 Com o advento das nanoestruturas, houve um aumento significativo na área superficial dos óxidos semicondutores bem como as diferentes formas e geometrias (nanotubos, nanoporos, nanobastões, nanocones, nanofios e nanopartículas), propiciando um aumento na eficiência catalítica, comparado com filmes
10 homogêneos e o material *bulk*.

No entanto, a fragilidade na aderência dos fotocalisadores nanoestruturados com o substrato metálico é um desafio para a comunidade científica. Para a produção de nanoestruturas soltas (ou livres) do substrato metálico, a temperatura da solução de
15 anodização é aumentada da ambiente para 50°C , havendo um rápido aumento na taxa de formação das nanoestruturas. No entanto, as nanoestruturas ficam fragilmente aderidas ao substrato. Ainda, o aumento da temperatura de anodização implica em nanoestruturas com menor diâmetro e maior comprimento.

20 Dessa forma, é objeto da presente invenção um processo de produção de fotocalisadores nanoestruturados e o produto obtido que provê a produção de fotocalisadores nanoestruturados aderidos ou soltos através de anodização com controle da aderência, do tamanho e do diâmetro das nanoestruturas realizado em função das
25 características do eletrólito, com alta atividade fotocatalítica.

SUMÁRIO

A presente invenção diz respeito a um processo de produção de fotocalisadores nanoestruturados que permite o controle da aderência, comprimento e diâmetro de nanoestruturas por anodização.

De forma adicional, a presente invenção diz respeito a um produto obtido que compreende um semicondutor nanoestruturado na forma tubular com controle da aderência, diâmetro e comprimento final dos nanotubos.

É característica da invenção um processo de crescimento de matrizes nanoestruturadas de óxidos semicondutores obtidos pelo processo de anodização, onde a etapa de crescimento compreende o controle da aderência, do diâmetro e do comprimento final dos nanotubos formados.

É característica da invenção um processo de crescimento de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização que provê a possibilidade de controle na aderência da matriz nanoestruturada somente pelo controle do eletrólito de anodização.

É característica da invenção nanotubos com forma especial, evidenciando elevado rendimento para a fotodegradação da água, gerando hidrogênio para uso combustível, como fonte renovável.

É característica da invenção nanoestruturas com propriedades na atividade fotocatalítica superior ao convencional padrão óxido de tântalo (adquirido da empresa Sigma Aldrich), nanopartículas de

TiO₂ (P25-Degussa) e nanotubos de TiO₂, abrindo uma nova possibilidade de síntese de novos materiais com alta atividade catalítica.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

5 A figura 1 apresenta uma representação gráfica do comportamento da densidade da curva de corrente em relação ao tempo em diferentes temperaturas do eletrólito durante o processo de anodização.

10 A figura 2 mostra um gráfico sobre o comportamento da temperatura do eletrólito em relação a dimensões (comprimento e diâmetro) dos nanotubos, evidenciando que quanto maior a temperatura do eletrólito, maior é o comprimento dos nanotubos e menor o diâmetro.

15 A figura 3 apresenta uma ilustração das duas geometrias possíveis das nanoestruturas, sendo (A) as nanoestruturas aderidas ao substrato quando anodizado à temperatura entre 0 a 29°C; e (B) as nanoestruturas soltas do substrato quando anodizado em temperaturas acima de 30°C.

20 A figura 4 apresenta os padrões de difração de raios-X dos nanotubos de Ta₂O₅ tratados termicamente até 1000°C.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 O processo de produção de fotocalisadores nanoestruturados, objeto da presente invenção, provê mediante um processo de anodização, a obtenção de nanoestruturas na forma nanotubular produzidas em meio ácido, utilizando como eletrólito

preferentemente Água (H_2O), Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Dimetil Sulfóxido (DMSO), Etilenoglicol (ETG), Polietilenoglicóis (PEGS), Glicerol, Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (iPrOH), Ácido acético (AcOH) e Dimetilformamida (DMF), isolados ou em
-5 associação.

O material-base compreende um metal selecionado dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio
10 (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), isolados ou em associação.

Testes realizados evidenciaram que quando a temperatura do eletrólito é diminuída de ambiente para $0^\circ C$, é possível obter nanotubos mais aderidos ao substrato metálico, com maior diâmetro e menor comprimento. Assim, controlando apenas a temperatura da
15 solução de anodização, é possível controlar o diâmetro, o comprimento e a aderência ao substrato metálico.

O efeito da temperatura do eletrólito de anodização na aderência dos nanotubos foi também testado para a formação de nanotubos de titânia (TiO_2) e nanotubos de zircônia (ZrO_2), tendo
20 um resultado idêntico e satisfatório aos nanotubos de óxido de tântalo (Ta_2O_5). Assim, o controle da aderência, diâmetro e comprimento é extensivo para a formação de nanotubos de TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , VO_2 , entre outros, pelo processo de anodização.

25 Conforme apresentado na figura 1, inicialmente, em todas as

temperaturas, as curvas de corrente evidenciam uma diminuição acentuada da densidade de corrente devido à formação do filme de óxido de tântalo. Igual resultado é verificado para outros tipos de metais, como os citados acima.

5 Depois de 250 segundos de anodização nas temperaturas de 0, 10, 20 e 30°C, as curvas de densidade de corrente permaneceram constantes em 1, 3, 5 e 7 mA.cm⁻². Nestes casos, os nanotubos fabricados são aderidos ao substrato metálico.

10 No entanto, para as temperaturas de eletrólito de 40 e 50°C, as curvas de densidade de corrente aumentaram com o aumento de temperatura e se mantiveram constantes em 30 e 50 mA.cm⁻², respectivamente (alta densidades de corrente). Neste caso, os nanotubos ficaram fracamente aderidos, e com apenas um jato de água destilada com uma piceta foi possível retirá-los do substrato e
15 transferi-los para um béquer.

 Na figura 2 pode ser visualizado que o comprimento dos nanotubos de Ta₂O₅ é gradualmente aumentado de 1,3 para 4,6 μm quando a temperatura do eletrólito passa de 10 a 50°C. No entanto, o aumento da temperatura do eletrólito entre 0 a 50°C produziu uma
20 diminuição no diâmetro de 143nm para 90nm. À temperatura mais baixa, a mobilidade dos íons de flúor no eletrólito é reduzida, à semelhança do que acontece em eletrólitos viscosos, resultando em ataques mais lentos dos íons de flúor e, conseqüentemente, levando à formação de nanotubos de Ta₂O₅ de menores
25 comprimentos e maior diâmetro.

Ainda mais, a diminuição do diâmetro e o aumento do comprimento dos nanotubos com o aumento da temperatura do eletrólito de anodização pode ser explicada pela cinética de oxidação/dissolução na formação do óxido inicial (óxido barreira).

- 5 No estágio inicial, uma alta densidade de *pits* (pequenos poros) é formada na superfície do metal. A ação do campo elétrico nos *pits* é preferencial, assim, os *pits* aumentam de diâmetros até formar um nanoporo. No entanto, com o aumento do tempo de anodização, também aumenta o tamanho dos nanoporos até um nanoporo

10 limitar o crescimento de outro nanoporo pelas paredes adjacentes, à semelhança do que foi observado para nanoporos de alumina obtidos por anodização de alumínio metálico (F. Y. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, Chem. Mater. 1998, 10, 2470). Após esse estágio, o crescimento dos nanoporos passam a ser na vertical, dando origem

15 aos nanotubos. Além disso, como o eletrólito desempenha um papel fundamental na cinética de anodização, a própria natureza ácida do H_2SO_4 deve estar mudando o comportamento de oxidação/dissolução do processo de anodização.

O processo de produção de fotocalisadores nanoestruturados na forma de nanotubos compreende as etapas de:

20

- a) anodização do material-base para a formação dos fotocalisadores nanoestruturados, com tensão aplicada variando de 10 a 500 V e temperatura da solução anodizante variando de $-20^{\circ}C$ a $120^{\circ}C$;
- 25 b) retirada do cátodo para remoção da nanoestrutura;

b.1) se a temperatura estiver acima de 30°C, a nanoestrutura se desprende do substrato metálico;

b1.1) retirada das nanoestruturas por jato de água deionizada;

b.2) se a temperatura estiver entre 0°C a 29°C, a nanoestrutura
- 5 fica aderida ao substrato metálico;

c) secagem do cátodo por ar comprimido ultra-seco;

d) decantação forçada ou natural das nanoestruturas;

e) tratamento térmico a temperatura entre ambiente a 2000°C
em atmosfera ambiente, argônio, nitrogênio, oxigênio, amônia,
10 mistura de nitrogênio, ar seco.

A solução anodizante compreende uma carga de solvente como eletrólito com a concentração entre 10^{-10} a 1M.

As nanoestruturas como anodizado são amorfas, necessitando de tratamento térmico para a cristalização. Preferentemente, as
15 nanoestruturas são tratadas termicamente nas temperaturas de 550°C até 1000°C.

A figura 4 mostra os difratogramas de raios-X dos nanotubos tratados termicamente até a temperatura de 1000°C. Como pode ser visto, até 750°C os nanotubos são amorfos. A partir de 750°C,
20 os nanotubos começam a cristalizar na fase ortorrômbica. Foi verificado que os nanotubos mantem sua geometria tubular até a temperatura de 800°C. A partir de 900°C, a geometria tubular é colapsada.

A tabela 1 apresenta um comparativo da atividade fotocatalítica
25 dos nanotubos soltos e aderidos com os respectivos padrões,

sendo (A) Ta₂O₅ da Sigma Aldrich e (B) TiO₂, P25 Degussa.

Tabela 1: Taxas de produção de hidrogênio pela fotólise da água (expresso em mmolh⁻¹g⁻¹)

Nanotubos de Ta₂O₅ soltos do substrato	A	Nanotubos de TiO₂ soltos da base	B
8,2	1,3	1,1	0,49

- 5 Nesta tabela 1 é possível evidenciar que os nanotubos obtidos através do processo de produção de fotocalisadores nanoestruturados, objeto da presente invenção, apresentam atividade fotocatalítica superior ao convencional padrão óxido de tântalo (adquirido da empresa Sigma Aldrich), nanopartículas de
- 10 TiO₂ (P25-Degussa) e nanotubos de TiO₂, abrindo uma nova possibilidade de síntese de novos materiais com alta atividade catalítica.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCALISADORES NANOESTRUTURADOS caracterizado por compreender as etapas de:
 - 5 a) anodização do material-base com tensão aplicada variando de 10 a 500 V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C;
 - b) retirada do cátodo para remoção da nanoestrutura;
 - 10 b.1) se a temperatura estiver acima de 30°C, a nanoestrutura se desprende do substrato metálico;
 - b.2) se a temperatura estiver entre 0°C a 29°C, a nanoestrutura fica aderida ao substrato metálico;
 - c) secagem do cátodo;
 - 15 d) decantação forçada ou natural das nanoestruturas;
 - e) tratamento térmico a temperatura entre ambiente a 2000°C em atmosfera ambiente, argônio, nitrogênio, oxigênio, amônia, mistura de nitrogênio, ar seco.
2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCALISADORES NANOESTRUTURADOS, de acordo com a reivindicação 1,
 - 20 caracterizado pelo fato do material-base compreender um metal selecionado dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfênio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni),
25 Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco

(Zn), isolados ou em associação.

3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCALISADORES NANOESTRUTURADOS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do eletrólito ser preferentemente Água (H₂O), Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), Dimetil Sulfóxido (DMSO), Etilenoglicol (ETG), Polietilenoglicóis (PEGS), Glicerol, Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (iPrOH), Ácido acético (AcOH) e Dimetilformamida (DMF), isolados ou em associação.
-5
4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCALISADORES NANOESTRUTURADOS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da solução anodizante compreender uma carga de solvente como eletrólito com a concentração entre 10⁻¹⁰ a 1M.
10
5. PRODUTO OBTIDO DE ACORDO COM O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCALISADORES NANOESTRUTURADOS reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de compreender um semicondutor nanoestruturado na forma tubular com controle da aderência, diâmetro e comprimento.
15

Figuras

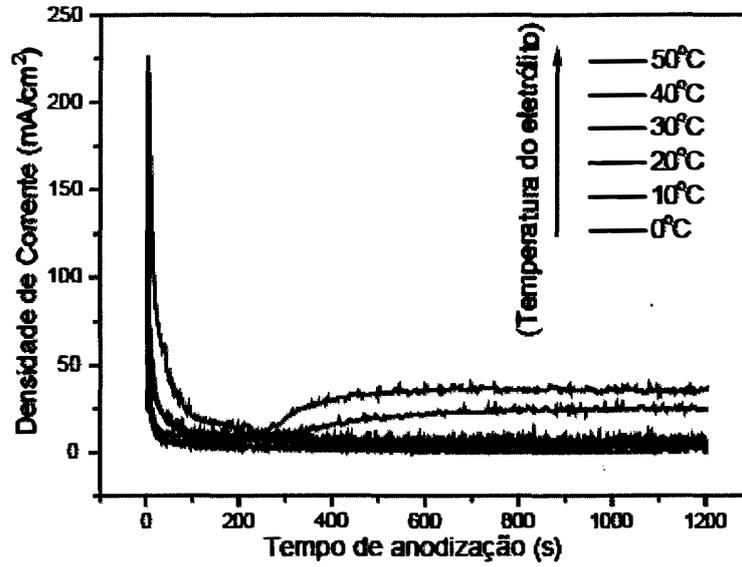


Figura 1

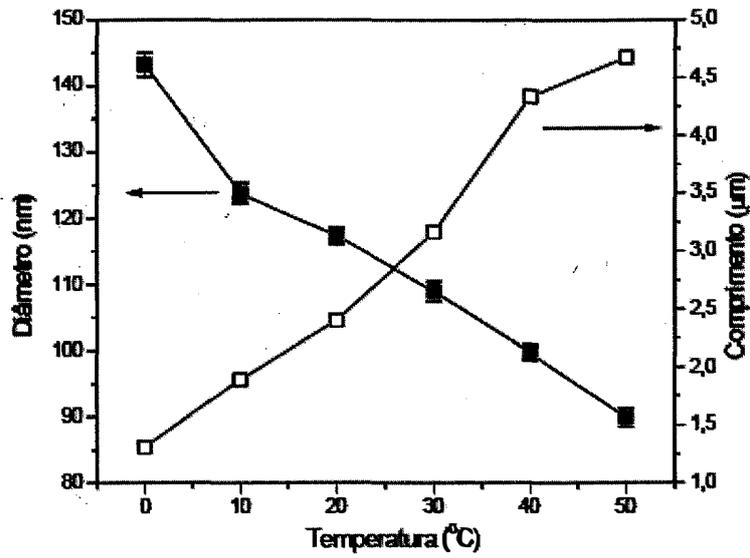


Figura 2

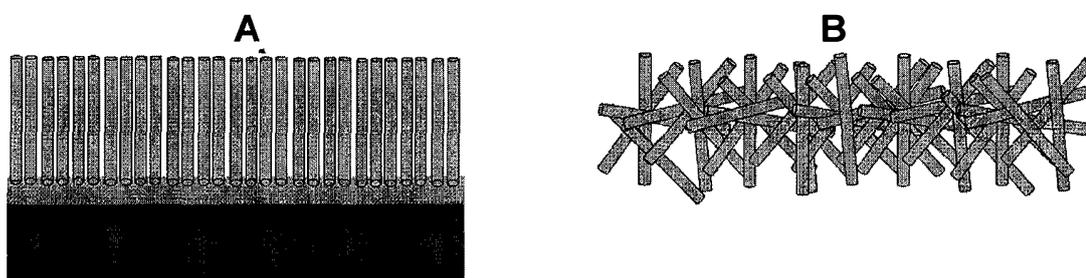


Figura 3

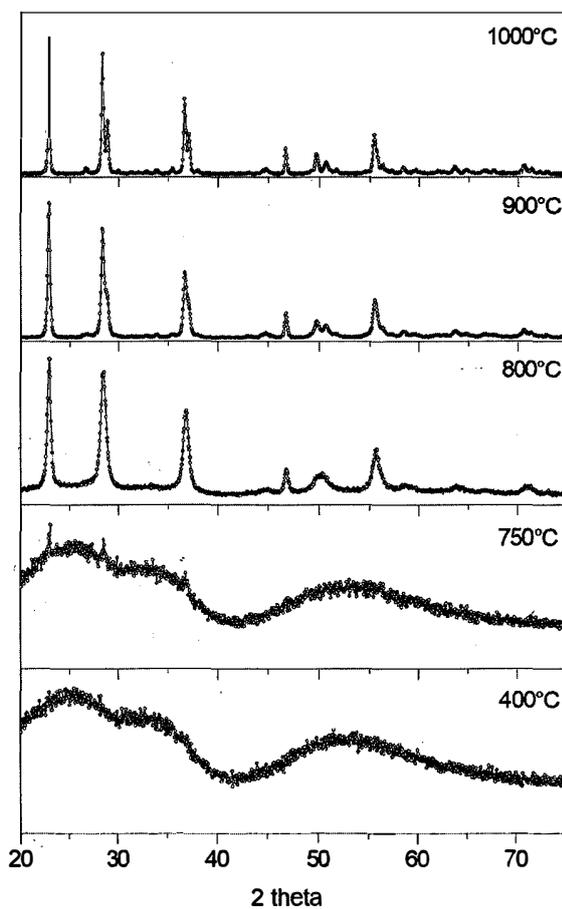


Figura 4

RESUMO

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCALISADORES NANOESTRUTURADOS E PRODUTO OBTIDO

É descrito um processo de produção de fotocatalisadores nanoestruturados na forma nanotubular através do processo de anodização com controle do tamanho e do diâmetro dos nanotubos, aderido ou solto do substrato metálico e com alta atividade fotocatalítica.